

УДК 541.64:542.954

ПОЛИАНИЛОФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ

Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Кельтенова Р. Т.,
Коршак В. В.

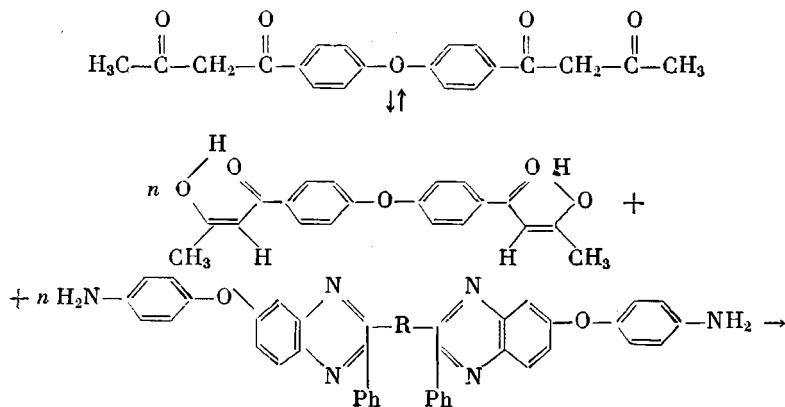
Получены термо- и теплостойкие полианилофенилхиноксалины на основе бис-(аминофенилхиноксалинов) и 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксида. Изучены структура и свойства синтезированных полианилофенилхиноксалинов и координационных полимеров на их основе. Показана возможность образования спивок при термообработке, приводящих к повышению теплостойкости полимеров.

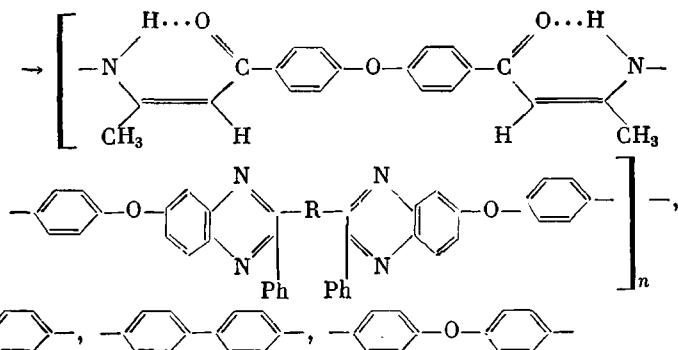
Одним из путей повышения теплостойкости полимеров и их рабочих температур является введение в макроцепи фрагментов, способных к структурированию и образованию спицовых полимеров с повышенными теплофизическими свойствами.

Цель данной работы — получение полианилофенилхиноксалинов (ПАНФХ). Применение полифенилхиноксалинов (ПФХ) при высокой температуре лимитируется их повышенной термопластичностью, несмотря на хорошую термо- и термоокислительную стойкость и ценный комплекс физико-механических свойств [1]. Описанные ранее полианилы, сочетающие в своей структуре сопряженный диен и внутримолекулярную водородную связь, обладали сравнительно высокими температурами размягчения и растворимостью в органических растворителях [2, 3].

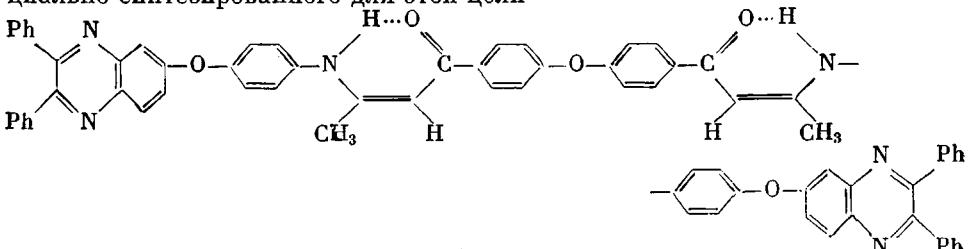
Можно было ожидать, что введение в ПФХ квазиароматических шестичленных циклов с водородной связью не будет сопровождаться понижением теплостойкости полимеров и вместе с тем предоставит возможность к дальнейшей их модификации с целью повышения T_c за счет образования вторичных структур.

Разработан метод синтеза ПАНФХ, основанный на взаимодействии бис-(β -дикетонов) с бис-(аминофенилхиноксалинами) в растворителе. В качестве растворителей были опробованы N-метил-2-пирролидон без катализатора и с катализатором в интервале температур 135–160° и *m*-крезол, оказавшийся наиболее подходящим растворителем (температура реакций 135°, продолжительность 15 ч). Реакция может быть представлена следующей схемой:

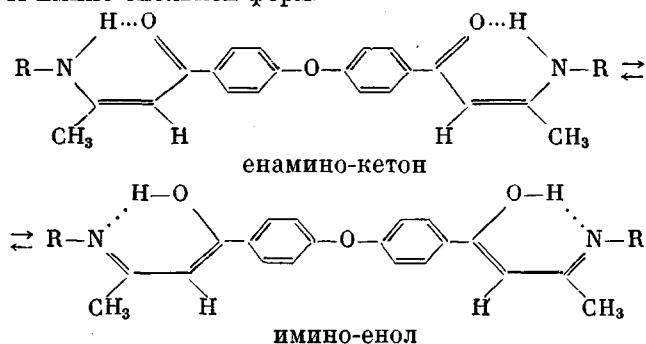




Структура синтезированных ПАНФХ подтверждена сравнением их ИК-, НМР- и ЯМР-спектров со спектрами модельного соединения, специально синтезированного для этой цели



ИК-спектры как модельного соединения, так и полимеров показывают поглощение при 1595 см^{-1} , характерное для валентных колебаний группы C=O в квазиароматическом кольце и при $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ соответствующее колебаниям групп N-H или O-H [3]. В спектре ПМР модельного соединения и полимера наблюдаются синглеты с $\delta=2,1$ и $5,90$ м. д. и сложный мультиплет в области $7\text{--}8$ м. д., которые отвечают поглощению $-\text{CH}_3$, CH_2 и ароматических протонов соответственно. Сигнал в слабом поле модельного соединения и полимера с $\delta=13,1$ м. д. может быть отнесен к поглощению либо протона N-H енамино-кетонной формы, либо протону O-H имино-енольной формы.



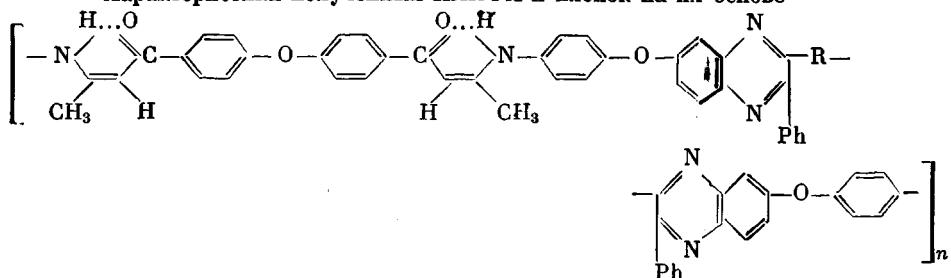
В обоих случаях положение сигнала указывает на образование внутримолекулярной водородной связи. Выбор между этими структурами по спектру ПМР затруднен, поскольку, с одной стороны, положение сигнала скорее указывает на енамино-кетонную форму (енольный протон, связанный внутримолекулярной водородной связью обычно поглощает в более слабом поле), с другой стороны, сигнал с $\delta=13,1$ м. д. не имеет характерного для поглощения N—H протона уширения ($\Delta\nu=3$ Гц).

Для однозначного определения структуры был записан спектр ЯМР ^{13}C модельного соединения, в котором наблюдаются сигналы с $\delta=187,6$ и 93,9 м. д.; они могут быть однозначно отнесены к поглощению групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\overset{*}{\text{C}}\text{H}$ [3]. Эти данные, согласно работе [3], указывают на енами-

но-кетонную структуру приведенных соединений, а также с учетом ПМР на такую же структуру полимера [4]. Следует отметить, что это не противоречит общим представлениям о положении равновесия енамино-кетон=имино-енол.

ПАНФХ представляют собой порошки, окрашенные в желтый цвет. Свойства полученных полимеров представлены в таблице. По данным динамического ТГА, все ПАНФХ являются термостойкими полимерами: они теряют 10% первоначального веса при 420–430°, по термомеханическим кривым $T_{\text{разм}}^{\circ}$ =215–225°. Синтезированные ПАНФХ растворяются в *m*-крезоле, N-метил-2-пирролидоне, хлороформе, смеси фенол:тетрахлорэтан-1 : 3, кислотах. Хорошая растворимость ПАНФХ позволила получить поливом из их 10%-ных растворов в хлороформе гибкие, прозрачные, прочные пленки (таблица), имеющие достаточно высокие деформационно-прочностные показатели; лучшими показателями обладает пленка из полимера 3. ПАНФХ при действии воды и спирта подвергается незначительному гидролизу, о чем судили по уменьшению вязкости полимера с $\eta_{\text{пп}}=0,7$ до 0,6 дL/g после пятичасового кипячения. По данным рентгеноструктурного анализа все образцы аморфны, что, по-видимому, (по аналогии с ПФХ) можно связать с их разнозвездностью, обусловленной различным изомерным составом фенилхиноксалиновых звеньев [5, 6]. Для повышения теплостойкости синтезированных ПАНФХ были намечены два направления исследований: получение координационных полимеров за счет взаимодействия квазиароматического кольца с ацетилацетонатами металлов и термическое сшивание. Вначале исследовали взаимодействие 2,3-дифенилхиноксалина, бис-(2,3-дифенилхиноксалил)-6,6'-оксида и 4,4'-бис-{3"-[2",3"-дифенилхиноксалил-7"]}-*n*-оксифениламино]-2"-бутеноил}дифенилоксида с ацетилацетонатом никеля. Установлено, что $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ с 2,3-дифенилхиноксалином и бис-(2,3-дифенилхиноксалил-6,6'-оксидом не образует ни комплекса, ни соли по азоту. Модельное соединение 4,4'-бис-{3"-[2",3"-дифенилхиноксалил-7"]}-*n*-оксифениламино]-2"-бутеноил}дифенилоксид, содержащее в структуре квазиароматическое кольцо, реагирует с $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ по квазиароматическому кольцу, ибо, как было показано на модельных соединениях, в структуре которых присутствуют только фенилхиноксалиновые циклы, реакция не наблюдается. В данном случае имеет место межмолекулярное взаимодействие.

Характеристики полученных ПАНФХ и пленок на их основе

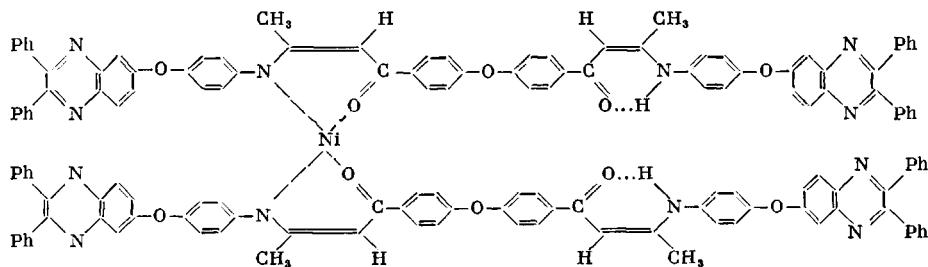


Полимер	R	$\eta_{\text{пп}}^*$, дL/g	$T_{\text{разм}}^{\circ}$	$T_{\text{разгл.}}^{\circ}$ 10% поте- ря веса	Элементный состав, %			Свойства пленок	
					C	H	N	σ_t , кг/см ²	ε , %
1	-Ph-	0,90	220	420	78,08 (79,02)	4,85 (4,62)	8,38 (8,38)	600	50
2	-Ph-C6H4-Ph-	0,74	225	420	79,15 (80,12)	3,99 (4,67)	7,28 (7,78)	715	18
3	-Ph-C6H4-O-C6H4-	0,65	215	430	77,63 (78,95)	4,62 (4,60)	7,19 (7,67)	825	112

* Определяли для 0,5%-ного раствора полимеров в *m*-крезоле при 25°.

Примечание. В скобках приведены вычисленные значения.

ствие с переходным металлом (Ni) по одной функциональной группе квазиароматического кольца, приводящее к следующей структуре:



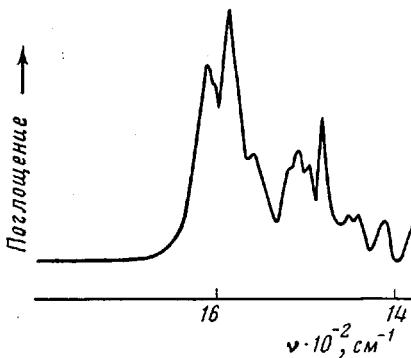
Структура модельного соединения и комплекса подтверждена данными ИК-спектроскопии, рентгено-флюоресцентного и элементного анализов. В спектре комплекса с Ni в области $1450-1650\text{ см}^{-1}$ появляется ряд новых полос по сравнению с исходным, не содержащим металла соединением. После вычитания из спектра металлосодержащего продукта спектра исходного вещества получен спектр, принадлежащий, по-видимому, комплексу. К колебаниям сопряженных связей в хелатном цикле могут быть отнесены полосы 1608 см^{-1} и 1579 см^{-1} (рисунок).

При проведении этой реакции на полимерах ПАНФХ обнаружилось, что они не теряют растворимости в хлороформе, что указывает на отсутствие пространственной сетки, хотя после обработки ацетилацетонатом металла наблюдается незначительное изменение вязкостных характеристик и наличие в полимерных цепях металла. Введение металла в полимерную цепь обусловливает незначительное понижение термостойкости; теплостойкость при этом повышается ненамного ($10-40^\circ$). Это, по-видимому, объясняется образованием разветвленных, а не сшитых полимерных структур, вопреки нашим ожиданиям. Пленки, полученные из раствора полимера в хлороформе, имеют высокие деформационно-прочностные показатели $700-820\text{ кг/см}^2$, относительное удлинение $60-85\%$. Отмечено, что природа металла (Ni или Pd) существенно влияет на процесс координации и на конечные свойства полимеров. Это, вероятно, связано с различием в их реакционной способности: Ni входит в макроцепи в количестве 0,8%, Pd — 5,7%.

С целью выяснения влияния фенилхиноксалинового фрагмента в полианиле на образование координационного полимера был синтезирован полианил на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида ($\eta_{sp}=0,86\text{ дL/g}$) и проведено его взаимодействие с ацетилацетонатом никеля. При этом отмечено образование растворимого координационного полимера, на что указывает наличие металла в полимере (0,7% Ni), некоторое возрастание приведенной вязкости ($\eta_{sp}=0,91\text{ дL/g}$) и изменение термических характеристик ($T_{размягч}$ возрастает со 160 до 220°). Таким образом, можно заключить, что фенилхиноксалиновый цикл специфически не влияет на реакцию координации. Образование растворимых, а не сшитых структур, по-видимому, обусловлено либо пространственными затруднениями и невозможностью взаимодействия обоих квазиароматических циклов в элементарном звене, либо пассивированием второго квазиароматического фрагмента. Дальнейшее повышение термических характеристик координационных полимеров может быть достигнуто их термообработкой, приводящей к образованию сшитых структур, за счет взаимодействия непрореагировавших квазиароматических циклов.

Второе направление — термическое сшивание полимеров и пленок в течение 6 ч при $T=200-220^\circ$ в вакууме сопровождается выделением воды (определен по Фишеру) и образованием нерастворимых сшитых структур. По данным термомеханики теплостойкость полимеров повышается в среднем на 20° , прочность пленок несколько возрастает, а их удлинение резко уменьшается. Повышение температуры термообработки до 250° приводит к увеличению теплостойкости на 50° .

Фрагмент ИК-спектра комплекса $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ и 4,4'-бис-{3''-[2'', 3'''-дифенилхиноксалил-7'']-n-оксифениламино] - 2''-бутеноил}дифенилоксида после вычитания спектра исходного 4,4'-бис{3''-[2'', 3'''-дифенилхиноксалил-7'']-n-оксифениламино] - 2''-бутеноил}дифенилоксида



Синтез исходных соединений.

4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксид. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным ходильником и термометром загружали 0,012 моля дифенилоксида, 0,24 моля уксусного ангидрида и 0,048 моля эфирата трехфтористого бора и нагревали смесь при 102–106° 7–8 ч. Образовавшийся осадок – комплекс бис-(β-дикетона) с эфиратом трехфтористого бора отфильтровывали и для разложения комплекса обрабатывали 100 мл 22%-ного раствора уксуснокислого натрия при перемешивании и нагревании при 95° в течение 8 ч. После разложения комплекса образуется осадок – бис-(β-дикетона), его отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили. Выход, 60% от теоретического. Очищали перекристаллизацией из метанола; т. пл. 150–152°; по литературным данным – 152–153,5° [7].

Бис-(аминофенилхиноксалины) получали по известной методике [8].

2,3-Дифенил-7-(4'-аминофенокси)хиноксалин. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и вводом для аргона, загружали 2,1 г (0,01 моль) бензила, 2,1 г (0,01 моль) 3,4,4'-триаминоdifенилоксида, заливали 44 мл хлороформа и 5 мл метанола. Смесь перемешивали при комнатной температуре в токе аргона в течение 24 ч. Реакционный раствор высаживали в гексан. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили. Выход конечного продукта 85% от теоретического; очищали перекристаллизацией из смеси хлороформа: гексан; т. пл. 218–220°. Найдено, %: C 80,20; H 4,72; N 10,97. $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ON}_3$. Вычислено, %: C 80,18; H 4,92; N 10,79.

4,4'-бис-{3''-(2'', 3'''-дифенилхиноксалил-7'')-n-оксифенил-амино]-2''-бутеноил}-дифенилоксид. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и вводом для аргона, загружали 0,34 г (0,001 моль) 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида, 0,78 г (0,02 моль) 2,3-дифенил-7-(4'-аминофенокси)хиноксалина, заливали 2,5 мл *m*-крезола и смесь перемешивали в токе аргона при 135° в течение 15 ч. Реакционный раствор охлаждали и выливали в 10-кратный избыток ацетона, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили. Выход 83,4% от теоретического. Очищали вещество перекристаллизацией из смеси бензол: гексан; т. пл. 266–268°. Найдено, %: C 80,03; H 4,85; N 7,60. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_6$. Вычислено, %: C 79,98; H 4,85; N 7,77.

Синтез координационного модельного соединения на основе 4,4'-бис-{3''-[2'', 3'''-дифенилхиноксалил-7'']-n-оксифениламино]-2''-бутеноил}дифенилоксида и $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ 0,33 г (0,0003 моль) 4,4'-бис-{3''-[2'', 3'''-дифенилхиноксалил-7'']-n-оксифениламино]-2''-бутеноил}дифенилоксида и 0,09 г (0,0003 моль) $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ заливали 5 мл хлороформа в присутствии катализатора триэтиламина в количестве 0,1 мл. Смесь кипятили в течении 48 ч. В процессе реакции наблюдалось образование осадка, который отфильтровывали, промывали горячим этиловым спиртом. Выход 73% от теоретического; очищали вещество перекристаллизацией из этилового спирта; т. пл. 271–272°. Найдено, %: C 77,55; H 4,64; N 7,59; Ni 2,35. $\text{C}_{144}\text{H}_{102}\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{Ni}$. Вычислено, %: C 77,93; H 4,63; N 7,58; Ni 2,65.

Взаимодействие 2,3-дифенилхиноксалина и бис-(2,3-дифенилхиноксалил)-6,6'-оксида с $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ проводили в аналогичных условиях.

Синтез полимеров. ПАФХ на основе бис-(аминофенилхиноксалинов) и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида получали по общей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и вводом для аргона, загружали 0,0025 моля диамина, 0,0025 моля бис-(β-дикетона), приливали 6,25 мл *m*-крезола. Реакционную смесь перемешивали в токе аргона при 135° в течение 15 ч. По окончании реакций вязкий раствор разбавляли хлороформом и выливали в 10-кратный избыток ацетона. Выход полимеров количественный. Полимер переосаждали из хлороформа в ацетон и сушили в вакууме при 100°. Свойства полученных полимеров представлены в таблице.

Координационные полимеры. К 0,0029 моля полимера ($\eta_{sp}=0,8 \text{ дL/g}$), 0,0058 моля ацетилацетоната металла приливали 90,0 мл хлороформа в присутствии катализатора триэтиламина в количестве 0,1 мл. Раствор кипятили в течении 48 ч. Реакционную массу высаживали в этиловый спирт. Выпавший координационный полимер отфильтровывали, промывали горячим этиловым спиртом и сушили в вакууме при 100°. Выход полимеров количественный; $\eta_{sp}=0,71 \text{ дL/g}$ (Ni), $\eta_{sp}=1,03 \text{ дL/g}$ (Pd), определенная для 0,5%-ного раствора полимера в *m*-крезоле при 25°.

Пленки. Пленки готовили путем полива из 10%-ных растворов полимеров в хлороформе на целлофановую подложку и сушили при комнатной температуре, а затем в вакууме при 100°.

Спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре «Brucker» IFS-113v. Вычитание спектров производили в шкале оптических плотностей с помощью ЭВМ.

Спектр ЯМР ^{13}C модельного соединения (15%-ный раствор в CDCl_3) получали на спектрометре WP-200-SY фирмы «Brucker». Спектры ПМР и ЯМР ^{13}C модельного соединения и полимеров (в CDCl_3) снимали на спектрометре WP-200-SY фирмы «Brucker» с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего эталона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кронгауз Е. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 227.
2. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Травникова А. П. Высокомолек. соед. В, 1967, т. 9, № 3, с. 171.
3. Pavlisko J. A., Huang S. I., Benicewicz B. C. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 11, p. 3079.
4. Реакционная способность и механизм реакций органических соединений. Сост. и ред. Фаворская Т. А., Темникова Т. М. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971, с. 140.
5. Урман Я. Г., Забельников Н. С., Алексеев С. Г., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2236.
6. Коршак В. В. Разновидность полимеров. М.: Наука, 1977. 302 с.
7. Wilkins J., Wittbecker K. Pat. 2659711 (USA). — Printed in Chem. Abstrs, 1958, v. 52, p. 14194.
8. Korsak V. V., Krongauz E. S., Traunikova A. P., Belomoina N. M., Raubach H., Hein D. Acta Polymerica, 1983, B. 34, № 4, S. 213.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

Поступила в редакцию
23.VII.1984

POLYANILOPHENYLQUINOXALINES

Krongauz Ye. S., Belomoina N. M., Kel'tenova R. T., Korshak V. V.

S u m m a r y

Thermo- and heat-resistant polyanilophenylquinoxalines on the basis of *bis*-(aminophenylquinoxalines) and 4,4'-*bis*-(acetoacetyl)diphenyl oxide have been synthesized. The structure and properties of synthesized polymers and coordinational polymers on their basis were studied. The possibility of crosslinking under thermal treatment was shown resulting in enhancing of heat resistance of polymers.