

УДК 541.64 : 536.4

© 1990 г. К. А. Волощук, Г. М. Цейтлин, Н. С. Забельников,
А. И. Буря

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВЫХ СИСТЕМ

Изучены основные закономерности термических превращений в вакууме фенилхиноксалиновых систем — соединений, моделирующих элементарное звено полифенилхиноксалинов. Реакции протекают по радикально-цепному механизму; стадия инициирования определяется подвижностью атомов водорода ароматического кольца, сопряженного с гетероциклом. Рост цепи происходит за счет радикальной полимеризации по связям C=N с образованием олигомеров, содержащих линейные и лестничные структуры из хиноксалиновых и бензимидазольных фрагментов. Основной летучий продукт термического разложения гетероцикла — толуол образуется при превращении фенилхиноксалиновых циклов в бензимидазольные. Завершается процесс пиролиза накоплением нерастворимого N-содержащего карбонизованного остатка (60 вес.%) и выделением низкомолекулярных продуктов деструкции — 2-фенилбензимидазола, толуола, бензонитрила, бензола и водорода.

Ранее было показано [1], что термическая стабильность полифенилхиноксалинов в основном определяется термостойкостью фенилхиноксалинового кольца. Поэтому представляет интерес на примере низкомолекулярных соединений, моделирующих элементарное звено полимера, изучить особенности термических превращений фенилхиноксалиновых систем (ФХС) в вакууме.

Объектами исследования служили 2,3-дифенилхиноксалин (М-I), 2,2'-(1,4-фенилен)-бис-(3-фенилхиноксалин) (М-II), 2,2',3,3'-тетрафенил-7,7'-окси-дихиноксалин (М-III) и 2,3-дифенилбензо[g]хиноксалин (М-IV), полученные по ранее описанным методикам [2–4].

Для исследования процессов термических превращений ФХС в вакууме использовали ампульную методику пиролиза [5]. Хроматографическое разделение продуктов деструкции ФХС проводили: $C_6H_5CH_3$, C_6H_6 , C_6H_5CN — на колонке ($2 \times 0,04$ м), сорбент SE-30 (5%) на хромосорбе W (45/60 мешалок); H_2 — на колонке с сорбентом Порапак-Q. Аналитическое разделение олигомеров осуществляли на жидкостном хроматографе GPC-IIIА фирмы «Уотерс» со спектрофотометрическим детектором МД-490 и рефрактометром DR-410. Колонки (7,8 мм $I.D \times 30$ см) были заполнены сорбентом (ультрастирогель) с размером пор 100 и 500 Å; элюентом служил ТГФ. Препартивное разделение олигомеров осуществляли на жидкостном хроматографе «Дельта Преп. 3000» фирмы «Уотерс» на колонке (20 мм $I.D \times 122$ см), заполненной сорбентом (стирогель) с размером пор 60 Å. ИК-спектры образцов снимали в КБг на инфракрасном спектрофотометре РИ-9512 фирмы «Филипс». Спектры ПМР получали на ЯМР-спектрометре WM-250 фирмы «Брукнер».

Исследование процессов термических превращений в вакууме показало, что при $400\text{--}520^\circ$ соединения М-I, М-II, М-III и М-IV интенсивно разлагаются с образованием летучих продуктов (бензола, толуола, бенzonитрила, водорода) и азотсодержащего пиролитического остатка, на долю которого приходится 60 вес.%. На рис. 1 и 2 представлены характерные кинетические кривые накопления указанных продуктов, а в табл. 1 — их состав к моменту τ_{\max} , когда кинетические кривые «запределяются». Из этих данных следует, что в основе термохимических процессов разложения соединений М-I, М-II, М-III и М-IV лежат одни и те же химические реакции. Однако введение мостичных групп между фенилхиноксалиновыми группировками понижает термостойкость последних.

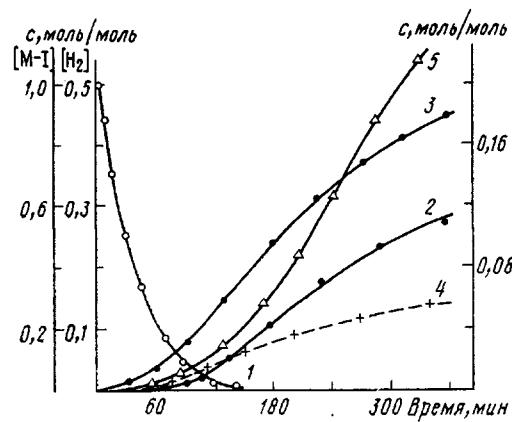


Рис. 1

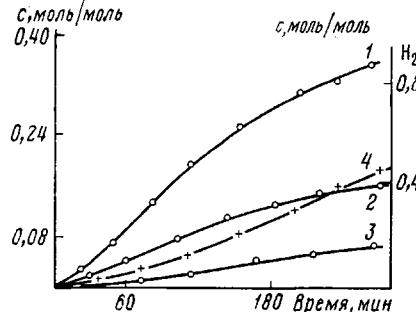


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика расходования М-І (1) и накопления летучих продуктов его термодеструкции толуола (2), бензола (3), бензонитрила (4), водорода (5) при 500°

Рис. 2. Кинетика образования толуола (1), бензола (2), бензонитрила (3) и водорода (4) при термодеструкции М-III при 470°

При переходе от M-I к M-IV растет подвижность атомов водорода бензольного кольца, сопряженного с гетероциклом. В той же последовательности изменяется количественный состав летучих за счет увеличения доли толуола, особенно по отношению к бензолу (табл. 1). Значит, с ростом подвижности указанных атомов водорода более легко происходит разложение гетероцикла с образованием толуола, чем отрыв боковых фенильных групп. Этот факт является необычным и противоречит теоретическим представлениям.

Следует подчеркнуть, что количество водорода в 2 раза превышает количество всех других летучих вместе взятых (рис. 1, табл. 1).

Кинетические кривые накопления продуктов деструкции имеют S-образный характер (рис. 1, 2). Если их сопоставить с кривыми расхода ис-

Таблица I

Состав летучих продуктов ФХС

Соединение	Формула	T°	τ _{макс.} , мин	Содержание продуктов, моль/моль			
				C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ CN	H ₂
M-I		500 490	360 420	0,18 0,10	0,11 0,08	0,06 0,04	0,6 0,4
M-II		500 480	240 360	0,46 0,12	0,20 0,16	0,06 0,04	0,9 0,7
M-III		500 470	180 300	0,30 0,16	0,50 0,40	0,10 0,08	1,0 0,6
M-IV		480 460	120 180	0,10 0,05	0,60 0,50	0,03 0,01	1,0 0,8

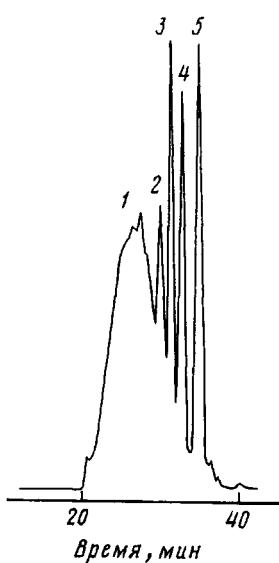


Рис. 3

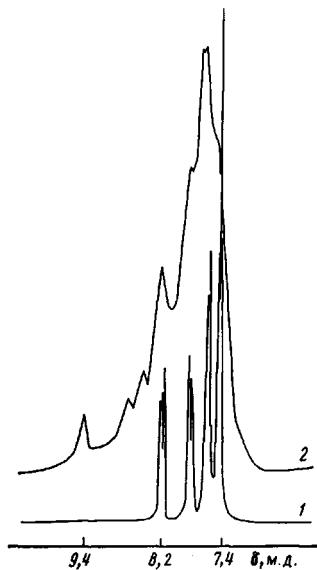


Рис. 4

Рис. 3. Хроматограмма препаративного разделения по ММ пиролитического остатка, полученного при термодеструкции М-І при 500° , 90 мин. Результат деления: фракция 1 — смесь тетра- и гексамеров (1), фракция 2 — тример (2), фракция 3 — димер (3), фракция 4 — М-І (4), фракция 5 — 2-фенилбензимидазол (5)

Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H для М-І (1) и фракции 2 (2)

ходного вещества, то получим зависимость, характерную для всех ФХС. Особенность заключается в том, что в ходе интенсивного расходования исходного вещества (до степени 80 мол. %) летучих образуется только 10 мол. % (рис. 1). Таким образом, процессу накопления толуола и бензонитрила предшествуют термохимические реакции, приводящие к образованию промежуточного продукта.

Масса пиролитического остатка, полученного при термодеструкции М-І на стадии накопления промежуточного продукта (рис. 1, 500° , 90 мин) составляет 90 мол. %. Он полностью растворяется в ТГФ. После препаративного разделения по ММ (рис. 3) получены соответствующие фракции, характеризующие состав пиролитического остатка. Фракция 1 представляет собой черный неплавкий продукт в количестве 53 вес. % и является смесью тетра-гексамеров. Фракции 2 и 3 — смелообразные коричневые продукты, которые плавятся выше 350° и являются соответственно тримером (10 вес. %) и димером (12 вес. %). По элементному составу они подобны исходному М-І. Фракция 4 — остаток 2,3-дифенилхиноксалина ($T_{\text{пл}}=125^\circ$) в количестве 11 вес. %. Фракция 5 — бесцветные кристаллы с $T_{\text{пл}}=292^\circ$, которые по данным элементного состава, ИК- и ПМР-спектров соответствуют 2-фенилбензимидазолу. Количество данного вещества — 14 вес. % (рис. 3). Следовательно, основную долю пиролитического остатка составляют олигомеры со степенью полимеризации 2—6. При большей степени полимеризации олигомеры теряют растворимость.

Согласно ПМР-спектрам (рис. 4), олигомеры кроме того, что сохраняют резонансные сигналы протонов, характерные для М-І ($\delta = 7,4; 7,5; 7,8; 8,2$ м. д.), имеют еще дополнительные сигналы ($\delta = 8,5; 8,7; 9,4$ м. д.). Все резонансные сигналы являются широкими, что указывает на полимерный характер образца. Заслуживает внимание резонансный сигнал $\delta = 9,4$ м. д., который соответствует NH-группе.

По данным ИК-спектров (рис. 5) можно сделать заключение и о строении олигомеров. Так, наличие широкой интенсивной полосы поглощения в области $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$ указывает на то, что фракция 1 по химическому строению представляет собой спиртуистую систему. Наблюдаемые изменения в

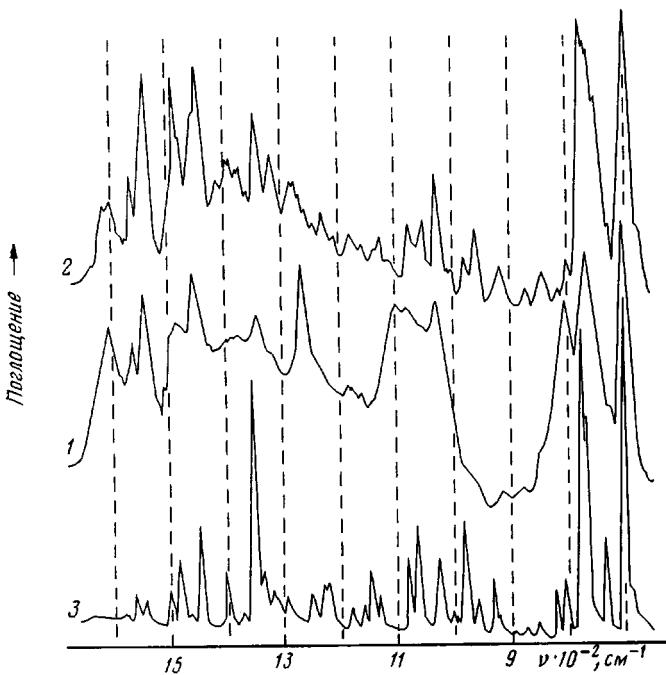


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектры поглощения фракции 1 (1), фракции 3 (2) и М-І (3)

Рис. 6. Кинетика расходования фракции 1 (1) и накопления летучих продуктов ее термодеструкции (2), бензола (3) и водорода (4) при 470°

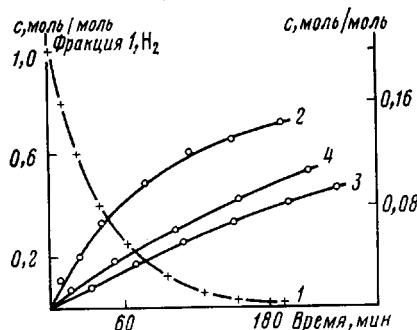


Рис. 6

интервале 1600–1500 см⁻¹ отражают термохимические превращения самого хиноксалинового кольца [6].

Если для М-І в рассматриваемой области проявляются слабые полосы поглощения 1545 и 1535 см⁻¹, то для олигомеров интенсивность их сильно возрастает и при этом меняется в сторону увеличения интенсивности полосы 1530 см⁻¹. Значит, при образовании олигомеров постепенно нарушается сопряжение в гетероцикле ФХС за счет разрыва π-составляющей двойной связи C=N с последующим образованием новых связей C=C и C–N. Причем связь C=C гетероцикла не является сопряженной и именно поэтому наблюдаются сильные полосы поглощения 1600, 1500 и 1450 см⁻¹ (рис. 5). Появление дополнительных связей C–N (полосы поглощения 1340 и 1260 см⁻¹) приводит к сшиванию ФХС и вызывает изменение замещения ароматического кольца хиноксалинового цикла (новые полосы поглощения 850 и 800 см⁻¹ соответствуют деформационным неплоскостным колебаниям двух и трех смежных атомов водорода ароматического кольца [6]). Боковые фенильные группы не участвуют в процессе сшивания, о чем свидетельствует высокая интенсивность полос в области 770–700 см⁻¹ (рис. 5).

Стадию образования промежуточных олигомеров характеризует кинетика расходования М-І. Она описывается уравнением первого порядка. В табл. 2 представлены соответствующие кинетические параметры рассматриваемого процесса. Обращает на себя внимание относительно высо-

Таблица 2

Кинетические параметры расходования ФХС при термодеструкции

T°	$k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$	$A_0, \text{ с}^{-1}$	T°	$k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$	$A_0, \text{ с}^{-1}$
2,3-Дифенилхиноксалин (М-I)				Смесь тетра- и гексамеров (фракция 1)			
450	6,22			430	2,74		
460	9,02			450	10,10		
480	18,25	176±4	$2,3 \cdot 10^8$	470	37,58	285±4	$2,6 \cdot 10^{16}$
500	40,78			490	120,01		
520	77,60						

Таблица 3

Кинетические параметры накопления летучих продуктов термоструктурии олигомеров (фракция 1)

T°	$k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$			$E_a, \text{ кДж/моль (A}_0, \text{ с}^{-1})$		
	$C_6H_5CH_3$	C_6H_6	H_2	$C_6H_5CH_3$	C_6H_6	H_2
430	0,36	0,09	1,28			
450	1,30	0,45	3,83	285±4	268±4	201±4
470	4,79	1,13	8,05			
490	14,71	1,92	17,80	(3,3·10 ¹⁵)	(7,3·10 ¹³)	(8,2·10 ⁹)

кое значение $E_a = 176 \pm 4$ кДж/моль, что косвенно указывает на радикальный характер рассматриваемых термохимических превращений.

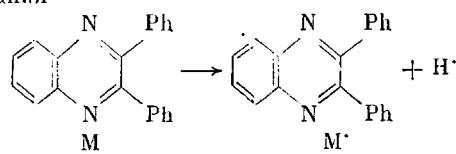
В присутствии классических инициаторов (ингибиторов) радикальных процессов — NO, I₂, органических примесей (антрацен, CCl₄) существенно изменяется кинетика термодеструкции М-I. Например, константа скорости k расходования М-I при 500° в присутствии избытка антрацена в 2 раза, а иода в 5 раз превышает k расходования М-I без добавок, при этом порядок реакции не меняется. Присутствие NO замедляет процесс образования толуола, но не влияет на скорость накопления бензола. Примесь антрацена вдвое понижает период индукции по толуолу и практически не меняет его по бензолу. Таким образом, в основе термохимических превращений ФХС лежат радикальные реакции, причем в отличие от бензола толуол образуется в результате последовательных реакций.

Завершающий этап разложения ФХС — процесс превращения растворимых олигомеров в нерастворимый азотсодержащий пиролитический остаток. На рис. 6 представлены характерные кинетические кривые расходования фракции 1 с образованием N-содержащего пиролитического остатка и летучих продуктов: толуола, бензола и водорода. Следует отметить, что термический прогрев фракций 2 и 3 при 350—500° ведет к постепенному их превращению в фракцию 1. Кинетика расходования фракции 1 (табл. 2), рассчитанная по уравнению первого порядка, по существу характеризует процесс накопления N-содержащего остатка. Высокие значения констант скорости расходования олигомеров свидетельствуют о легкости протекания реакций сшивания (табл. 2). Эффективная энергия активации образования толуола при пиролизе фракции 1 (табл. 3) одинакова с E_a расходования этой фракции (табл. 2). Приведенные данные, а также данные рис. 6, где «запределивание» кривых по накоплению толуола совпадает по времени с расходованием фракции, указывают на то, что образование толуола происходит только из олигомеров.

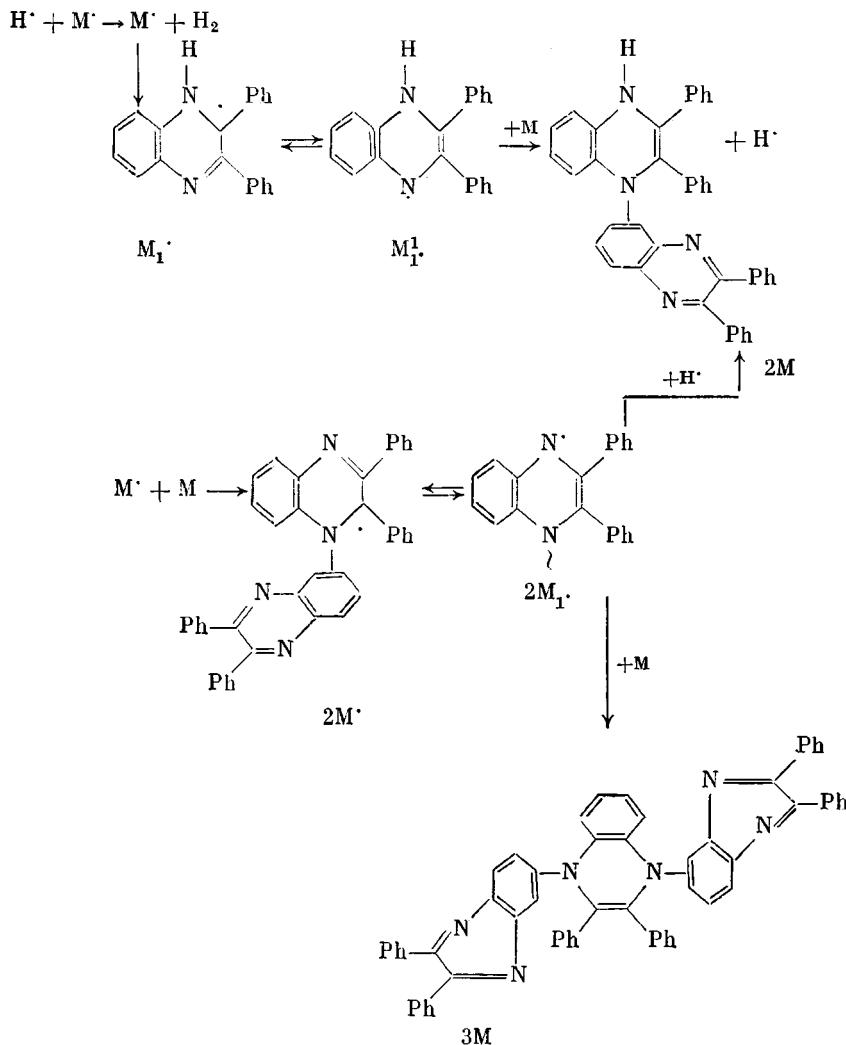
Из данных рис. 3 следует, что 2-фенилбензимидазол (фракция 5) является конечным нелетучим продуктом термического разложения гетероцикла ФХС. Наличие 2-фенилбензимидазола в составе продуктов пиролиза ФХС оказалось неожиданным, так как ранее в литературе этот экспериментальный факт не был обнаружен. Именно при превращении фенилхиноксалиновых циклов в имидазольные образуется толуол — основной летучий продукт термического разложения гетероцикла.

Полученные результаты дают возможность предположить следующую схему радикально-цепного механизма термохимических превращений ФХС.

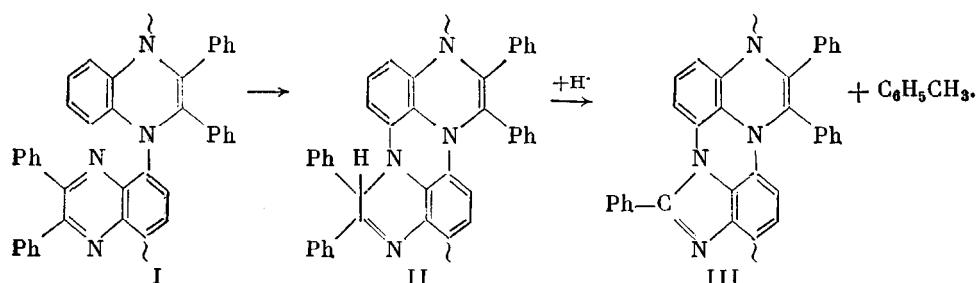
1. Стадия инициирования



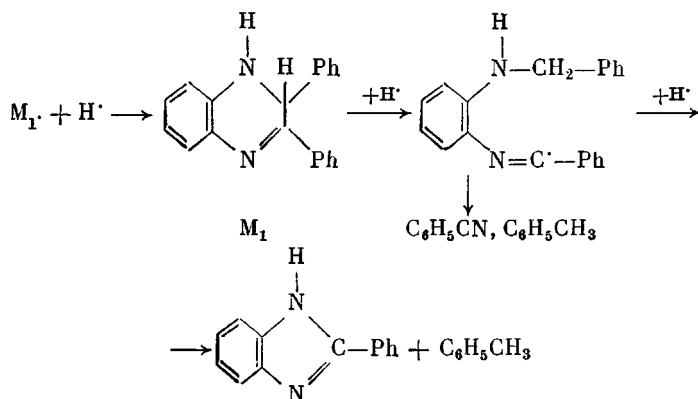
2. Рост цепи



При этом возможна вторичная циклизация



3. Обрыв цепи



Стадия инициирования определяется подвижностью атомов водорода и протекает с образованием двух радикалов, которые ведут цепь в сторону накопления олигомерных продуктов. Рост цепи идет за счет радикальной полимеризации по связям C=N. При этом образуются олигомеры, содержащие линейные (структура I) и лестничные фрагменты из хиноксалиновых (структура II) и бензимидазольных (структур III) циклов. Обрыв цепи происходит за счет участия свободных радикалов в процессе последующего разложения гетероцикла. При этом имеет место раскрытие шестичленного гетероцикла. Последнее состояние энергетически не выгодно и система стремится к минимуму энергии, что выполняется при повторной циклизации с образованием уже пятичленного имидазольного гетероцикла. Завершается процесс пиролиза ФХС накоплением нерастворимого N-содержащего карбонизованного остатка (60 вес. %) и выделением низкомолекулярных продуктов деструкции — 2-фенилбензимидазола, толуола, бензонитрила, бензола и водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Берлин А. М., Кронгауз Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17 № 11. С. 2407.
2. Sawicki E., Chastain B., Bryant H., Carr A. // J. Organ. Chem. 1957. V. 22. P. 625.
3. Урман Я. Г., Забельников Н. С., Алексеев С. Г., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2236.
4. Fieser L. F. Experiments in Organic Chemistry. Boston. 1957. P. 175.
5. Атрушевич А. А., Толчинский Ю. И., Хомутов В. А., Цейтлин Г. М., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 229.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию:
26.09.88

K. A. Voloshchuk, G. M. Tseitlin, N. S. Zabel'nikov, A. I. Burya

THERMOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF PHENYLQUINOXALINE SYSTEMS

Summary

Main regularities of thermal transformations in vacuum of phenylquinoxaline systems — compounds simulating the elementary unit of polyphenylquinoxalines — have been studied. These reactions proceed following the radical-chain mechanism, the initiation stage depends on the mobility of hydrogen atoms of the aromatic ring conjugated with the heterocycle. The chain propagation is a result of radical polymerization via C=N bonds with formation of oligomers containing linear and ladder structures consisting of quinoxaline and benzimidazole fragments. The main volatile product of thermal decomposition of a heterocycle, toluene, is formed as a result of a transformation of phenylquinoxaline cycles into benzimidazole ones. The pyrolysis is completed with accumulation of unsoluble N-containing carbonized residue (60 weight %) and evolution of low-molecular products of degradation — 2-phenylbenzimidazole, toluene, benzonitrile, benzene and hydrogen.