

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1996, том 38, № 11, с. 1797–1802

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ПОЛИАРИЛХИНОКСАЛИНОВ¹

© 1996 г. А. Л. Рusanov*, М. Л. Кештов*, Н. М. Беломоина*, О. Н. Будылина*,
А. К. Микитаев*, F. Mercer**

* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

** Raychem Corporation
Menlo Park, California, CA 94025, USA

Поступила в редакцию 20.02.96 г.

Получены новые 4,4'-бис-(арилглиоксалил)бензофеноны на основе 4,4'-дийодбензофенона – производного хлорала. Взаимодействие 4,4'-бис-(арилглиоксалил)бензофенонов с ароматическими бис-(*o*-фенилендиаминами) приводит к образованию полиарилхиноксалинов, содержащих фенильные, дифенильные, дифенилоксидные, дифенилсульфоновые и бензофеноновые боковые группы. Полученные полимеры сочетают улучшенную растворимость с высокими термическими характеристиками. Получены пленки и исследованы их механические и диэлектрические свойства.

В ряду полигетероариленов – высокомолекулярных соединений, содержащих в основных цепях макромолекул ароматические гетероциклы, особое место занимают полифенилхиноксалины (ПФХ). Эти полимеры характеризуются высокими термо- и хемостойкостью в сочетании с растворимостью в органических растворителях и относительно невысокими температурами стеклования, что в комплексе определяет их улучшенную перерабатываемость в изделия [1, 2]. Необычные свойства ПФХ объясняются “изомерной разнозвенностью” этих систем и особенно наличием фенильных заместителей, улучшающих растворимость и снижающих температуры стеклования полигетероариленов [3]. Вместе с тем фенильные заместители улучшают электроизоляционные свойства ПФХ и производительность мембран на их основе.

Модификация свойств ПФХ в том или ином направлении обычно осуществляется за счет из-

менения структуры основных цепей макромолекул [1–3]; значительно меньшее внимание уделяется замене фенильных боковых групп на другие арильные заместители [4]. Между тем переход к более объемистым, по сравнению с фенильными, заместителям может привести к существенному изменению свойств полимеров. Можно предположить, что увеличение свободного объема полимерной цепи улучшит растворимость полимеров в органических растворителях. Введение в *пара*-положение фенильного заместителя полярных групп, сообщающих молекуле гибкость, должно привести к понижению температур размягчения полимеров; введение же дополнительной фенильной группы, вероятно, будет способствовать их повышению без существенного изменения термической и термоокислительной стойкости.

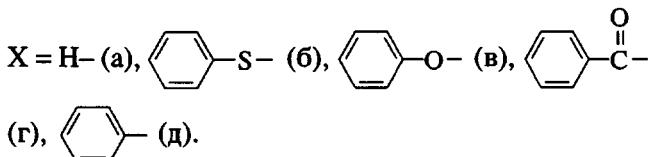
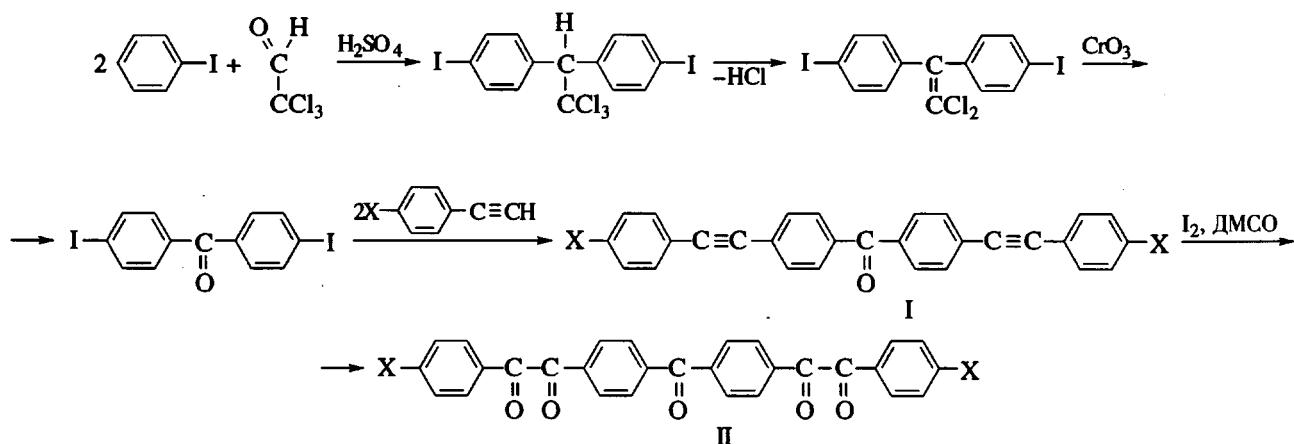
Как следствие, в рамках данного исследования была предпринята попытка провести синтез полиарилхиноксалинов (ПАХ), содержащих более объемистые по сравнению с фенильными заместители, а также первичное сравнение ПФХ и ПАХ.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08112а).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения новых ПАХ был разработан ряд не описанных ранее 4,4'-бис-(арилглиоксалил)бензофенонов, для чего 4,4'-дийодбензофенон – продукт, базирующийся на хлорале [5], был введен в реакции кросс-сочетания с арилацетилем-

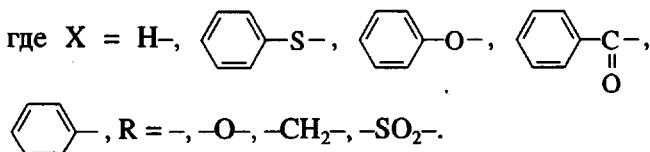
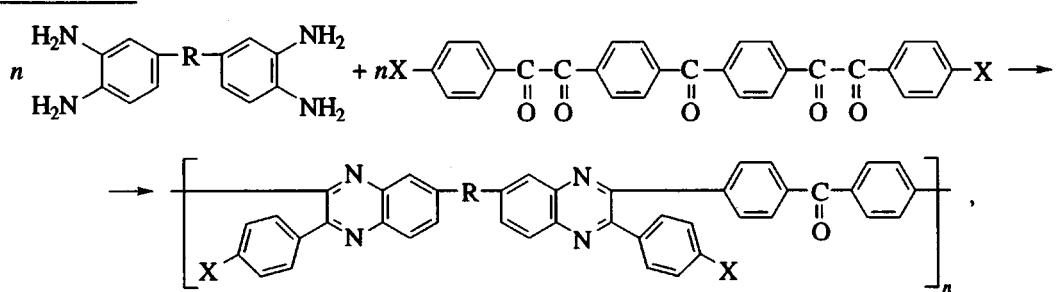
нами с использованием комплексного Pd-катализатора в ДМФА в присутствии Et_3N , а полученные 4,4'-бис-(арилэтинил)бензофеноны были окислены до целевых тетракетонов. Обобщенная схема синтеза этих соединений может быть представлена в виде



Соединения I_б–I_д и II_б–II_д не описаны в литературе. Их строение было подтверждено данными элементного анализа, КР- и ИК-спектроскопии. В частности, в спектрах присутствуют полосы в области 2210–2220 и 1680 cm^{-1} , характеризующие валентные колебания групп $\text{C}\equiv\text{C}$ и C=O соответственно [6]. Следует отметить, что окисление бис-этинильных соединений до тетракетонов осуществляли не традиционным методом – перман-

ганатом калия в среде ацетона [7], а йодом в ДМСО [8]. Новый метод окисления позволил раздвинуть границы синтеза бис- α -дикетонов различного строения из-за возможности проведения реакции в растворе. Некоторые характеристики бис-арилэтинилов и бис- α -дикетонов представлены в табл. 1 и 2.

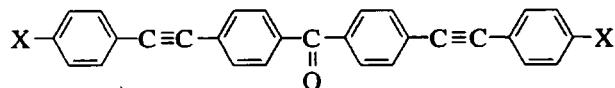
ПАХ получали взаимодействием ароматических бис-(*o*-фенилендиаминов) с бис- α -дикетонами в растворе *m*-крезола сначала при 25°C в течение 2 ч, далее температуру реакции повышали до 120°C и выдерживали в этих условиях еще 5 ч. Реакция образования ПАХ может быть представлена следующей схемой:



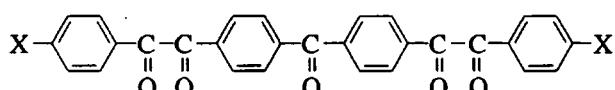
В процессе реакции были получены достаточно высокомолекулярные полимеры, приведен-

ные вязкости которых составляют 0.4–1.6 дL/g. Следует отметить, что наименьшими вязкостными характеристиками обладают ПАХ, полученные с использованием 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона – наименее реакционноспособного тетраамина (табл. 3). В ИК-спектрах полученных полимеров отсутствуют полосы поглощения в области 3200–3400 cm^{-1} , относящиеся к валентным

Таблица 1. Некоторые характеристики 4,4'-бис-(арилэтинил)бензофенонов



Соединение	X-	Выход, %	$T_{\text{пл}}$, °C	Брутто-формула	Элементный анализ, %			$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, см ⁻¹ (спектр КР)
					C	H	S	
Ia	H-	90	234–235	$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}$	$\frac{89.70}{90.08}$	$\frac{4.79}{4.74}$	—	2214
Iб		89	235–236	$\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{OS}_2$	$\frac{82.11}{82.24}$	$\frac{4.29}{4.37}$	$\frac{10.48}{10.69}$	2214
Iв		91	260–261	$\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{O}_3$	$\frac{86.36}{86.90}$	$\frac{4.77}{4.62}$	—	2217
Iг		92	309–310	$\text{C}_{43}\text{H}_{26}\text{O}_3$	$\frac{87.37}{87.43}$	$\frac{4.39}{4.39}$	—	2214
Iд		88	336–337	$\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{O}$	$\frac{92.01}{92.11}$	$\frac{4.87}{4.90}$	—	2214

Таблица 2. Некоторые характеристики бис-(α -дикетонов)

Соединение	X-	Выход, %	$T_{\text{пл}}$, °C	Брутто-формула	Элементный анализ, %			—
					C	H	S	
IIa	H-	93	130–131	$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_5$	$\frac{78.11}{78.01}$	$\frac{4.12}{4.06}$	—	
IIб		89	155–157	$\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}_2$	$\frac{74.11}{74.30}$	$\frac{4.00}{3.95}$	$\frac{9.94}{9.67}$	
IIв		90	171–172	$\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{O}_7$	$\frac{77.97}{78.08}$	$\frac{4.30}{4.15}$	—	
IIг		84	195–196	$\text{C}_{43}\text{H}_{26}\text{O}_7$	$\frac{79.08}{78.89}$	$\frac{3.95}{4.00}$	—	
IIд		70	204–205	$\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{O}_5$	$\frac{82.23}{82.25}$	$\frac{4.36}{4.37}$	—	

колебаниям групп NH_2 , и присутствуют полосы поглощения при 1600 cm^{-1} , характерные для связей $\text{C}=\text{N}$ [6]. По данным рентгеноструктурного анализа, ПАХ аморфны за счет различного расположения арильных заместителей по отношению к основной цепи полимеров.

Некоторые характеристики ПАХ и ПФХ приведены в табл. 3. Видно, что, по данным ТГА, на воздухе полимеры начинают терять в весе в интервале

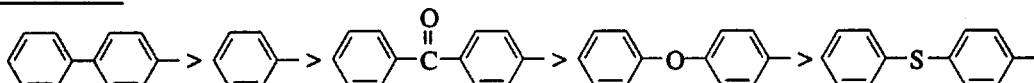
400–550°C, температуры их размягчения лежат в области 210–330°C в зависимости от химического строения. Анализ данных (табл. 3) показывает, что тепло- и термостойкость ПАХ можно регулировать изменением как аминной, так и кетонной компоненты. Введение в аминную компоненту гибких фрагментов сопровождается некоторым понижением температур разложения полимеров. Аналогичная тенденция наблюдается и для температур размягчения ПАХ (табл. 3). Можно было ожидать, что замена

Таблица 3. Некоторые характеристики полиарил- и полифенилхиноксалинов

Образец, №	X-	-R-	$\eta_{\text{пр}}$, дL/г	$T_{\text{разм}}$, °C	$T_{\text{разл}}$, °C
1	H-	-O-	1.65	280	500
2	Ph-S-		1.16	225	460
3	Ph-O-		1.20	230	520
4	Ph-C=O		0.38	230	510
5	Ph-		0.75	285	530
6	H-		1.05	320	530
7	Ph-S-		1.40	240	470
8	Ph-O-		1.42	265	490
9	Ph-C=O		0.53	255	530
10	Ph-		0.78	330	550
11	H-	-CH ₂ -	1.60	270	500
12	Ph-S-		0.75	210	450
13	Ph-O-		0.92	225	500
14	Ph-C=O		0.77	230	500
15	Ph-		0.80	280	510
16	H-	-SO ₂ -	0.78	300	520
17	Ph-S-		0.47	240	400
18	Ph-O-		0.75	255	500
19	Ph-C=O		0.77	260	500
20	Ph-		0.55	330	510
21	H-	Ph-C=O	0.98	290	500

фенильных заместителей в кетонной компоненте на более объемные радикалы приведет к увеличению свободного объема полимерной цепи, что обеспечит повышенную термопластичность и растворимость

ПАХ в органических растворителях. Сравнение температур размягчения ПАХ (табл. 3) указывает на то, что по влиянию, оказываемому на их повышение, объемистые заместители можно расположить в ряд



Следует отметить, что ПАХ, содержащие в объемном заместителе серу, обладают более низкими термическими характеристиками. Легкость окисления метиленовой группы, не отмечавшаяся у других представителей полигетероариленов (полибензимидазолов, полибензоксазолов и других), содержащих метиленовые мостиковые группы между фенильными ядрами, позволила нам осуществить полимераналогичные превращения в ПАХ. Окисление группы CH_2 было проведено двуокисью селена в гетерогенных условиях в течение 4 ч при кипячении полимера в нитробензоле. Полученные таким образом ПАХ

сохраняют растворимость, цвет, термостойкость, свойства пленок. Это свидетельствует об устойчивости хиноксалинового цикла к действию окислителей (табл. 3, образец 21, табл. 4, образец 20). В ИК-спектрах окисленных ПАХ отсутствуют полосы поглощения при $2900\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний групп CH_2 [6].

Хорошая растворимость ПАХ в органических растворителях (хлороформе, бензиловом спирте, фенольных растворителях, N-метил-2-пирролидоне) позволила получить из их растворов пленки, характеризующиеся прочностью на разрыв $\sigma = 54\text{--}90 \text{ МПа}$ и относительным удлинением

Таблица 4. Некоторые свойства полиарил- и полифенилхиноксалинов

Образец, №	-R-	X-	Свойства пленок при растяжении		Диэлектрические константы при относительной влажности 0%
			δ, МПа	ε, %	
1	-CH ₂ -		55.0	16.0	3.24
2	-O-		54.0	19.5	3.31
3	-		67.0	21.0	3.21
4	-SO ₂ -		55.0	5.0	3.20
5	-CH ₂ -		58.0	6.0	3.18
6	-O-		60.0	15.0	3.27
7	-		55.0	35.0	3.36
8	-SO ₂ -		60.0	12.5	3.31
9	-CH ₂ -		62.0	7.0	3.32
10	-		56.0	4.5	3.38
11	-SO ₂ -		64.0	8.0	3.45
12	-CH ₂ -		63.0	8.0	3.12
13	-O-		66.0	7.0	3.15
14	-		66.0	32.0	3.24
15	-SO ₂ -		64.0	4.5	3.45
16	-CH ₂ -		64.0	47.0	3.22
17	-O-		67.0	40.0	3.17
18	-	H-	90.0	30.0	3.16
19	-SO ₂ -	H-	65.0	10.0	3.18
20	-C=O-	H-	60.0	15.0	3.31

$\varepsilon = 4.5\text{--}47\%$ (табл. 4). Электроизоляционные свойства пленок оценивали на основании диэлектрических констант, измеренных при относительной влажности, равной нулю. Как видно из табл. 4, диэлектрические константы лежат в пределах 3.12–3.45. Эти значения того же порядка, что и для H-пленки – пленки на основе одного из наиболее используемых полиимидов в качестве диэлектрика в микроэлектронике [9].

Диэлектрические константы являются функцией общей поляризуемости полимеров, причем полимеры с более высокими диэлектрическими постоянными имеют более высокую поляризуемость [10, 11]. Более высокие значения диэлектрических констант для ПАХ-1–ПАХ-8 по сравнению с ПАХ-16–ПАХ-19 (табл. 4) связаны с присутствием феноксидных и тиофенильных групп в *пара*-положении к хиноксалиновому кольцу. Указанные группы электронодонорные и поэтому увеличивают поляризуемость хиноксалиновых циклов в полимерах 1–8. Более высокие значения диэлектрических констант для полимеров 9–11 по сравнению с полимерами 16–19 связаны, по-видимому, с присутствием дополнительных поляризующих кетонных фрагментов.

При сравнении ПФХ и ПАХ можно заключить, что пленки на их основе обладают прочностными характеристиками одного порядка (табл. 4).

Диэлектрические константы пленок из ПАХ имеют несколько более высокие значения, чем из ПФХ. Из полученных результатов также следует, что термическая стабильность ПАХ сравнима со стабильностью ПФХ (табл. 3), за исключением ПАХ, содержащих боковые тиофенильные группы. Введение в полимеры фрагментов, содержащих в *пара*-положении боковую фенильную группу и придающих гибкость, понижает температуры размягчения ПАХ по сравнению с ПФХ. Введение второй фенильной группы в то же положение повышает температуры размягчения ПАХ, что согласуется с результатами работы [4].

Отмеченные выше диэлектрические свойства в сочетании с высокими термическими характеристиками и легкостью переработки полимеров в изделия указывают на потенциальную возможность использования полученных соединений в микроэлектронике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4'-Бис-(фенилэтинил)бензофенон (Ia)

К раствору 2.17 г (5 ммолей) 4,4'-дийодбензофенона и 1.02 г (10 ммолей) фенилацетиlena в 40 мл ДМФА добавляли 0.035 г (0.05 ммоля) PdCl₂(Ph₃P)₂, 0.013 г (0.05 ммоля) Ph₃P, 0.019 г (0.1 ммоля) CuI и 6 мл Et₃N. Реакционную массу

нагревали до 90°C и выдерживали при этой температуре 8 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 10%-ным раствором HCl (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и спиртом. Полученный продукт Ia сушили в вакууме, выход 90%, $T_{пл} = 234\text{--}235°C$ (из ДМФА) (по лит. данным [12], $T_{пл} 235\text{--}235.5°C$).

Аналогично получены соединения Iб–Iд с использованием других арилэтинилов (табл. 1).

4,4'-Бис-(фенилглиоксалил)бензофенон (IIa)

К раствору 1.79 г (4 ммоля) соединения Ia в 40 мл ДМСО прибавляли 2.03 г (8 ммолей) I₂, реакционную массу при перемешивании нагревали до 155°C и выдерживали ее при такой температуре 22 ч, охлаждали до комнатной температуры и выливали в 10-кратный избыток воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 1%-ным раствором Na₂S₂O₃ для нейтрализации избытка I₂, водой до нейтральной реакции, спиртом. Полученный продукт IIa сушили в вакууме, выход 93%, $T_{пл} = 130\text{--}131°C$ (из BuOH) (по лит. данным [12], $T_{пл} = 130\text{--}131°C$).

Аналогично были получены соединения IIб–IIд (табл. 2).

Синтез полиарил- и полифенилхиноксалинов

К суспензии 0.8929 г (2 ммоля) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилглиоксида в 5 мл м-крезола прибавляли 0.4605 г (2 ммоля) 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)-бензофенона, реакционную массу при перемешивании выдерживали 2 ч при 25°C, далее нагревали до 120°C и грели в этих условиях 5 ч. Затем раствор полимера охлаждали и выливали в 10-кратный избыток осадителя (ацетон, спирт). Осадок полимера отфильтровывали, промывали спиртом, сушили в вакууме при 100°C (табл. 3, образец 1).

Аналогично синтезировали все ПАХ и ПФХ (табл. 3, 4).

Synthesis and Investigation of New Poly(arylquinoxaline)s

A. L. Rusanov*, M. L. Keshtov*, N. M. Belomoina*, O. N. Budylina*,
A. K. Mikitaev*, and F. Mercer**

* Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

** Raychem Corporation, Menlo Park, California, CA 94025, USA

Abstract—New 4,4'-bis(arylglyoxaloyl)benzophenones were prepared on the basis of 4,4'-diiodobenzophenone—a derivative of chloral. The reaction between 4,4'-bis(arylglyoxaloyl)benzophenones and aromatic bis(*o*-phenylenediamine)s leads to poly(arylquinoxaline)s containing phenyl, diphenyl, diphenyl ether, diphenyl thioether, and benzophenone side groups. The resulting polymers combine enhanced solubility and high thermal characteristics. The films were prepared and their mechanical and dielectric properties were studied.

Спектры КР получали на спектрометре U-1000 с возбуждением линией 5145 Å Ar⁺-лазера ILA-2 мощностью 10 мВт.

Диэлектрические константы измеряли с помощью ранее описанного метода жидкостного замещения [13]. Емкость пленок определяли с использованием круглых золотых электродов (диаметр 1 дюйм), вмонтированных в латунную диэлектрическую ячейку, термостатируемую при 25°C. Емкость измерений 10 кГц с использованием "Gen-Rad Precision LC Digibrige" (модель 1688).

Авторы выражают благодарность Научно-техническому центру по спектроскопии комбинированного рассеяния отделения общей и технической химии Российской академии наук за снятие спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hergenrother P.M. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. Р. 811.
2. Кронгауз Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. С. 227.
3. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 6. С. 1005.
4. Hergenrother P.M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 5. Р. 575.
5. Bhattacharyya J. // Ann. Biochem. Expl. Med. 1949. B. 9. S. 5.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Khan N.A., Newman M.S. // J. Org. Chem. 1952. № 17. Р. 1036.
8. Yusybov M.S., Filimonov V.D. // Synthesis. 1991. № 2. Р. 131.
9. Bruma M., Schulz B., Mercer F. // Polymer. 1994. V. 35. № 19. Р. 4209.
10. Hougham G., Tesoro G., Shaw J. // Polym. Mater. Sci. and Eng. 1989. V. 61. Р. 369.
11. Hougham G., Tesoro G., Viehbeck A. // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. Р. 375.
12. Кофман Н.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1977.
13. Mercer F.W., Goodman T.D. // High Perf. Polymers. 1991. V. 3. № 4. Р. 297.