

УДК 541.64:542.954

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПОЛИХИНОКСАЛИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИАРИЛЭФИРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

© 1999 г. А. Л. Русанов, М. Л. Кештов, Н. М. Беломоина, П. В. Петровский

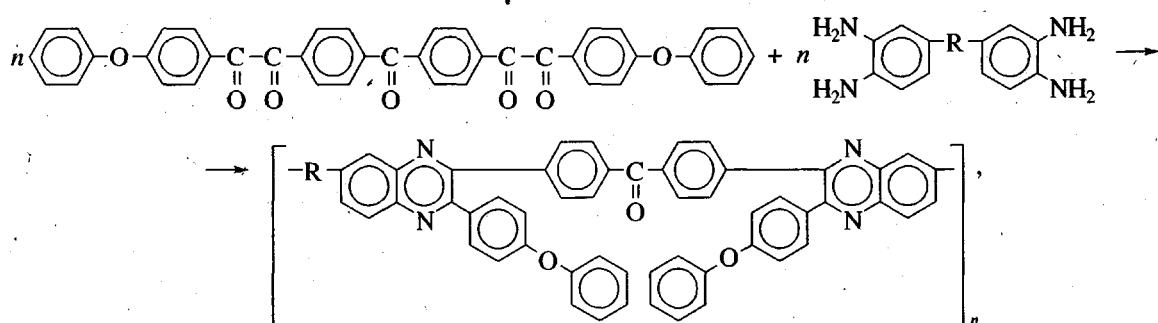
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейanova
Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 21.04.98 г.
Принята в печать 03.06.98 г.

Разработан новый метод синтеза полихиноксалинов с диарилэфирными боковыми группами, основанный на полимераналогичных превращениях поли(4-фторфенил)хиноксалинов. Полимераналогичные реакции ароматического нуклеофильного замещения были осуществлены двумя методами. Первый включал синтез поли(4-фторфенил)хиноксалинов, их выделение из растворов, затем растворение в N-метил-2-пирролидоне с последующей обработкой *m*-крезолом в присутствии K₂CO₃. По второму методу синтез поли(4-фторфенил)хиноксалинов проводили в *m*-крезоле с последующим добавлением избытка N-метил-2-пирролидона и K₂CO₃ и замещением атомов фтора; при этом *m*-крезол на первой стадии выполнял функцию растворителя, а на второй – реагента. Изучены некоторые свойства полученных полимеров; проведено их сравнение со свойствами ранее описанных хиноксалинодержащих полимеров.

Ранее [1] были синтезированы полихиноксалины, содержащие диарилэфирные боковые группы, для чего осуществляли взаимодействие

бис-(*o*-фенилендиаминов) с бис-(α -дикетонами), содержащими диарилэфирные заместители [2]

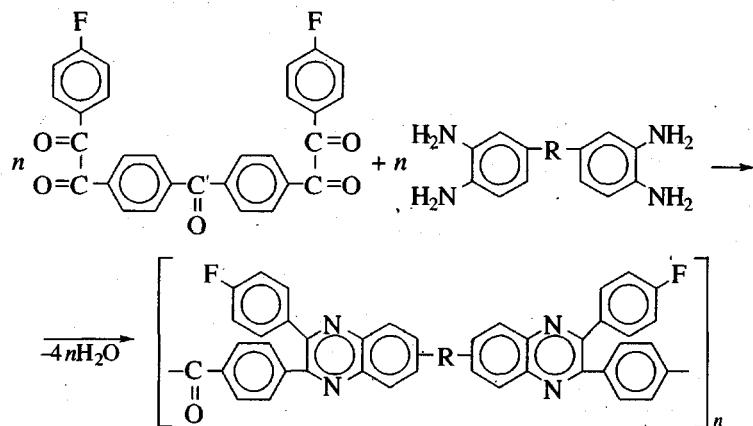


где $-R = -, -O-, -CH_2-, -SO_2-$.

Полихиноксалины, содержащие диарилэфирные группы, обладают рядом преимуществ по сравнению с полифенилхиноксалинами соответствующего строения [1] (улучшенной растворимостью, меньшими диэлектрическими по-

стоянными и т.д.), однако синтез исходных бис-(α -дикетонов) представляется достаточно трудоемким. Как следствие, в рамках настоящего исследования мы осуществили разработку альтернативного метода синтеза подобных полимеров, основанного на полимераналогичных

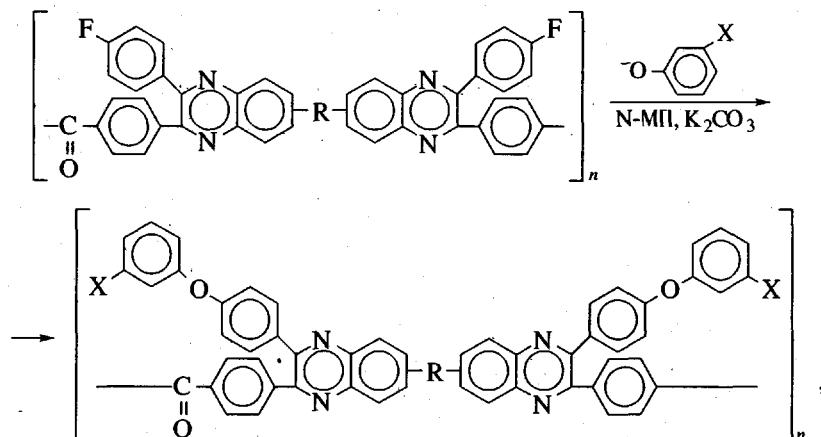
превращениях поли(4-фторфенил)хиноксалинов [3, 4], получаемых в соответствии со схемой



($-R = -, -O-, -CH_2-, -SO_2-$).

Поскольку хиноксал-2,3-дильные фрагменты являются активаторами атомов фтора в реакциях ароматического нуклеофильного замеще-

ния [5, 6], поли(4-фторфенил)хиноксалины могут вступать во взаимодействие с фенолятами, превращаясь при этом в полихиноксалины, содержащие диарилэфирные заместители



где $-X = -H, -CH_3$.

В рамках настоящего исследования основное внимание было уделено синтезу полихиноксалинов, содержащих *m*-крезилфенилоксидные заместители ($X = -CH_3$).

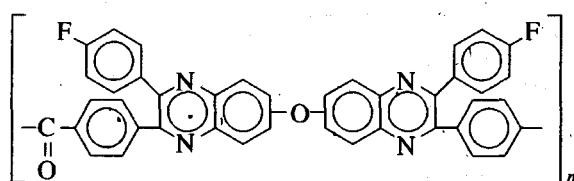
Полимераналогичные реакции ароматического нуклеофильного замещения проводили в двух вариантах.

1. После синтеза поли(4-фторфенил)хиноксалинов в расплавленном феноле или *m*-крезоле полимеры выделяли, обрабатывали, согласно работе [4], после чего помещали в *N*-метил-2-пирролидон и обрабатывали *m*-крезолом в присутствии K_2CO_3 .

2. После синтеза поли(4-фторфенил)хиноксалинов в *m*-крезоле в реакционные растворы вводили избыток *N*-метил-2-пирролидона и K_2CO_3 , т.е. реакцию осуществляли без выделения фторированных полихиноксалинов. При этом *m*-крезол

на первой стадии выполнял функцию растворителя, а на второй – реагента.

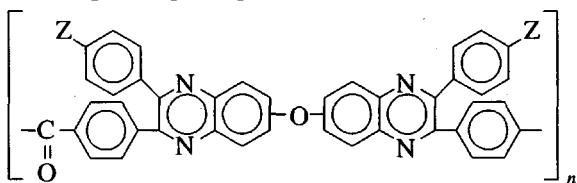
Рассмотренные процессы полимераналогичных превращений осуществляли на примере полихиноксалина формулы



Реакции проводили при 135–180°C в течение 22 ч; контроль осуществляли методом ЯМР-спектроскопии.

В спектрах ЯМР ¹H полихиноксалинов отсутствуют какие-либо сигналы в диапазоне 2–3 м. д.; после полимераналогичных превращений поли(4-фторфенил)хиноксалинов с применением *m*-крезола в протонных спектрах появляются характерные сигналы, относящиеся

Некоторые характеристики полихиноксалинов общей формулы



Образец, №	Z	$\eta_{\text{пр.}}$, (м-крезол, 25°C), дл/г	$T_{\text{размягч.}}$, °C	$T_{10\%}$ (ТГА, $\Delta T = 4.5$ град/мин), °C	Диэлектрическая проницаемость ϵ (расчет)	Свойства пленок при растяжении (25°C)	
						σ , МПа	$\epsilon_{\text{разр.}}$, %
1	-H	1.30	260	500	3.39	102.0	15
2	-F	1.15	280	500	3.35	84.0	132.0
3		1.20	235	470	3.23	57.0	17.5
4		1.05	245	480	3.23	70.0	20.5

к протону метильной группы крезольного фрагмента при $\delta = 2.20$ м. д.

В спектрах ЯМР ^{13}C поли(4-фторфенил)хиноксалинов не наблюдается сигналов в диапазоне 20–30 м. д., а в продуктах после полимераналогичных превращений с использованием *m*-крезола появляются характерные сигналы при $\delta = 21.24$ м.д., относящиеся к углероду метильной группы.

По отношению интегральных интенсивностей метильных групп ($\delta = 2.20$ м. д.) и синглетов *ортопротонов хиноксалинового цикла* ($\delta = 8.20$ м. д.) в спектрах ЯМР ^1H была оценена степень полимераналогичных превращений поли(4-фторфенил)хиноксалинов в полихиноксалины, содержащие диарилэфирные боковые группы, которая равна 75% в случае первого способа и 67% в случае второго способа замещения.

Некоторые характеристики исходного поли(4-фторфенил)хиноксалина и продуктов его полимераналогичных превращений представлены в таблице, где для сравнения приведены и характеристики полифенилхиноксалина соответствующего строения, свободного от каких-либо заместителей ($Z = \text{H}$).

Полихиноксалины с диарилэфирными заместителями сочетают хорошую перерабатываемость в изделия с прекрасными термическими характеристиками; при этом их расчетные диэлектрические постоянные ниже, чем у полифенилхиноксалинов и поли(4-фторфенил)хиноксалинов соответствующего строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам [3, 4].

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "Bruker-AMX 400" с рабочей частотой 400.13 и 100.61 МГц соответственно.

ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью ИК-фурье спектрофотометра "Perkin Elmer-1720 X", оснащенного Nd : YAG лазером (λ возбуждения КР 1064 нм).

ТГА осуществляли на приборе "Perkin-Elmer TGA-7" при нагревании со скоростью 10 град/мин.

Синтез поли(4-фторфенил)хиноксалинов

К суспензии 0.4606 г (2 ммоля) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира в 5 мл *m*-крезола добавляли 1.1652 г (2 ммоля) бис-(4-фторфенилглиоксалил)бензофенона, реакционную массу перемешивали 5 ч при 25°C, далее повышали температуру до 120°C и грели в этих условиях 3 ч. Затем раствор полимера охлаждали и выливали в 10-кратный избыток осадителя (спирт, ацетон). Осадок полимера отфильтровывали, промывали спиртом, сушили в вакууме при 100°C (таблица, образец 2).

Полимераналогичные превращения полихиноксалинов

В трехгорлой колбе, снабженной холодильником, мешалкой и вводом для аргона, растворяли 0.728 г (0.001 моля) поли(4-фторфенил)хинокса-

лина в 5 мл N-МП, затем добавляли 0.3 г *m*-крезола, 4 мл толуола, 0.3 г K₂CO₃. Смесь нагревали до 135°C и выдерживали при этой температуре 2 ч, поднимали температуру до 180°C и нагревали еще 20 ч. Затем реакционную массу охлаждали, выливали в 10-кратный избыток осадителя (спирт, ацетон). Осадок полимера отфильтровывали, промывали спиртом, далее кипятили в спирте 1 ч и сушили. Для полной очистки полимер растворяли в хлороформе и осаждали в метанол; после чего его сушили в вакууме при 100°C (таблица, образец 3).

Синтез полихиноксалинов, содержащих диарилэфирные боковые группы

К суспензии 0.4606 г (2 ммоля) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира в 5 мл *m*-крезола прибавляли 1.1652 г (2 ммоля) бис-(4-фторфенилглиоксалил)бензофенона и реакционную массу перемешивали при 120°C 5 ч. Затем раствор полимера охлаждали и к реакционной массе добавляли 0.29 г K₂CO₃ и 4 мл толуола. Далее смесь нагревали до 135°C и выдерживали при этой температуре 2 ч, поднимали температуру до 180°C и нагревали еще 20 ч. Затем реакционную массу охлаждали, выливали в 10-кратный избыток осадителя

(спирт, ацетон). Осадок полимера отфильтровывали, промывали спиртом, далее кипятили в спирте 1 ч и сушили. Для полной очистки полимер растворяли в хлороформе и осаждали в метанол; после чего его сушили в вакууме при 100°C (таблица, образец 4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Будылина О.Н., Микитаев А.К., Mercer F. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1797.
2. Кештов М.Л., Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Бегретов М.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. Т. 45. № 3. С. 670.
3. Keshtov M.L., Rusanov A.L., Mikitaev A.K., Belomoina N.M., Keshtova S.V., Pivina T.M. // Abstrs Int. Symp. on Polycondensation. Paris, France, 1996. P. 373.
4. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1584.
5. Labadie J.W., Kim S.Y., Mc Kean D.R., Hedrick J.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 357.
6. Labadie J.W., Hedrick J.L. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 54/55. P. 313.

A New Approach to the Synthesis of Poly(quinoxaline)s Bearing Diarylether Substituents

A. L. Rusanov, M. L. Keshtov, N. M. Belomoina, and P. V. Petrovskii

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

Abstract—A new synthetic method to obtain poly(quinoxaline)s with diarylether side groups which involves polymer-analogous transformations of poly(4-fluorophenyl)quinoxalines, was developed. Aromatic nucleophilic substitution polymer-analogous reactions were achieved by two synthetic approaches. According to the first approach, the synthesized poly[(4-fluorophenyl)quinoxaline]s were isolated from solution, dissolved in *N*-methyl-2-pyrrolidone, and treated with *m*-cresol in the presence of K₂CO₃. The second method includes the synthesis of poly[(4-fluorophenyl)quinoxaline]s in *m*-cresol, followed by the addition of excess *N*-methyl-2-pyrrolidone K₂CO₃ and the substitution of fluorine atom; at the first stage *m*-cresol is used as a solvent, while at the second stage, it functions as a reagent. Some properties of the resulting polymers are compared with the corresponding properties of the known quinoxaline-containing polymers.