

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1999, том 41, № 9, с. 1381–1387

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.954

ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ ГРУППЫ В ОСНОВНЫХ ЦЕПЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ

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

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

**Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 28.10.98 г.
Принята в печать 24.12.98 г.

Разработаны способы синтеза новых *бис*- α -дикетонов с ацетиленовыми фрагментами. С использованием этих мономеров получен ряд полифенилхиноксалинов, содержащих ацетиленовые фрагменты в основных цепях макромолекул, изучено влияние ацетиленовых групп на механические и термические характеристики полимеров. Показана возможность сшивания полимеров по тройным связям, что позволяет получать на их основе термореактивные системы.

Полифенилхиноксалины (**ПФХ**) сочетают высокую термо- и хемостойкость с растворимостью в органических растворителях и сравнительно невысокими температурами стеклования [1, 2].

Последние обстоятельства определяют улучшенную перерабатываемость **ПФХ** в изделия, однако по тем же причинам материалы из **ПФХ** имеют ограниченную устойчивость к действию высоких температур и растворителей. Эффективным подходом к решению проблемы является введение в **ПФХ** ацетиленовых групп, определяющих термореактивность этих систем [3, 4]. Как правило, ацетиленовые группы присутствуют в **ПФХ** в виде концевых фрагментов [5, 6] или боковых групп [7], тогда как введение

их в основные цепи макромолекул **ПФХ** не привлекло значительного внимания исследователей.

В настоящей работе описан синтез *бис*- α -дикетонов, содержащих ацетиленовые группы – 4,4'-*бис*-(фенилглиоксалил)толана (**IX**), 1,4'-*бис*-[(4-фенилглиоксалил)фенилэтинил]бензола (**X**) и соответствующих **ПФХ**, содержащих ацетиленовые группы в основных цепях макромолекул.

Бис- α -дикетоны **IX** и **X** были синтезированы в несколько стадий с использованием хлораля в качестве стартового материала. Схема 1 иллюстрирует две стратегии синтеза *бис*- α -дикетонов с ацетиленовыми фрагментами.

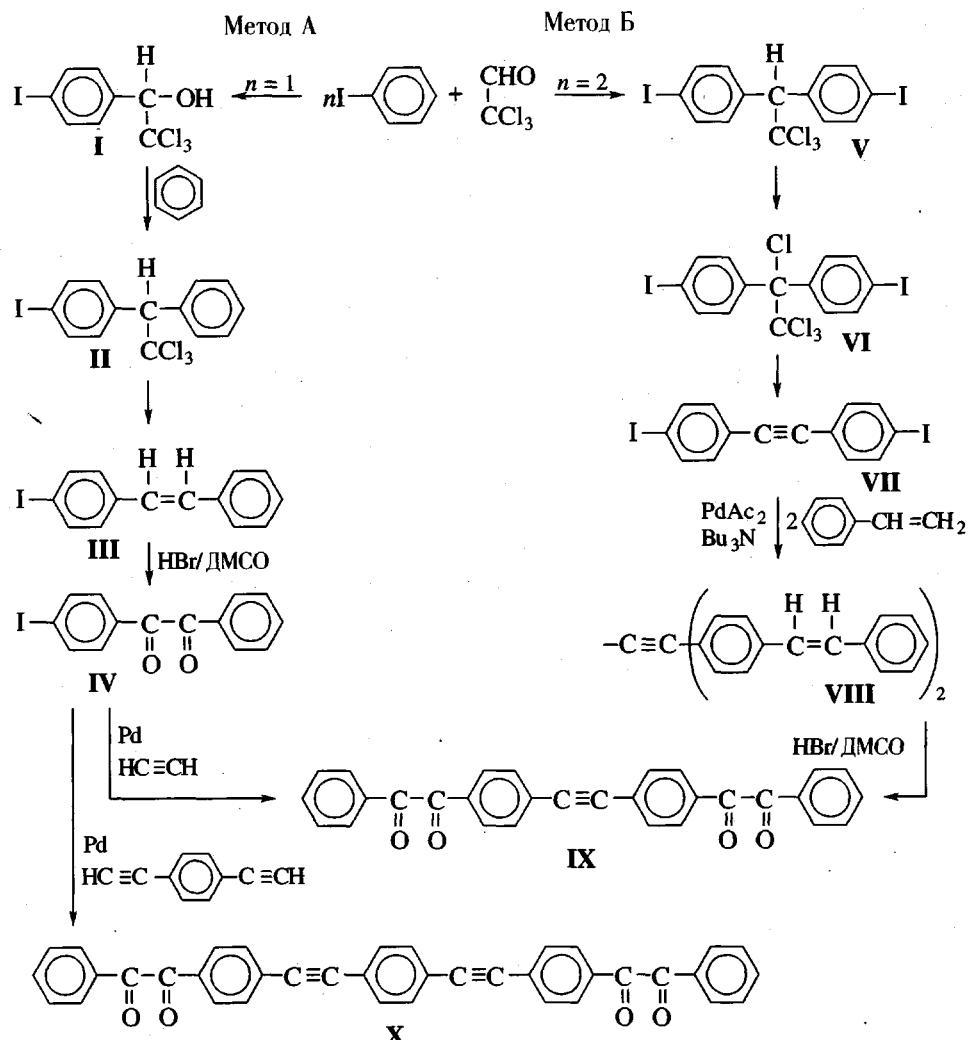


Схема 1

Так, взаимодействием 1 моля хлорала с эквивалентным количеством йодбензола (метод А) был синтезирован *n*-йодфенил-1,1,1-трихлорметилкарбинол (I) (выход 37%), дальнейшая его конденсация с 1 молем бензола приводила к образованию 1,1,1-трихлор-2-фенил-2-(*n*-йодфенил)этана (II) (выход 58%). После кипячения упомянутого выше соединения в смеси спирта с соляной кислотой в присутствии гранулированного цинка был получен *n*-йодстильбен (III) (выход 48%), последующее окисление которого системой HBr-ДМСО приводило к образованию *n*-йодбензила (IV) (выход 86%); после пропускания через раствор *n*-йодбензила в диэтиламине ацетилена в присутствии палладиевого катализатора был получен 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)толан (выход 61.2%).

Взаимодействием хлорала с 2 молями *n*-йодбензола (метод Б) в присутствии H₂SO₄ в качестве катализатора был синтезирован 1,1,1-трихлор-2,2-

ди(*n*-йодфенил)этан (V) (выход 75%), дальнейшее его хлорирование под действием УФ-облучения приводило к получению 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-йодфенил)этана (VI) (выход 93%); после кипячения упомянутого выше соединения в абсолютном спирте в присутствии цинковой пыли был получен 4,4'-диийодтолан (VII) (выход 39%). Реакцией кросс-сочетания последнего со стиролом в растворе трибутиламина, катализируемой ацетатом палладия (PdAc₂), был синтезирован 4,4'-дистирилтолан (VIII) (выход 83%), селективное окисление которого системой HBr-ДМСО приводило к образованию соединения IX (выход 85%), т.е. в процессе окисления изменениям подвергались двойные связи без затрагивания тройных связей.

Из анализа результатов очевидно, что метод А является более предпочтительным, чем метод Б, и может служить одним из общих синтетических путей получения бис-(фенилглиоксалил)толанов.

Строение соединений IX, X и всех промежуточных продуктов было подтверждено данными ИК-, КР- и ЯМР-спектроскопии, а также данными элементного анализа.

В ИК-спектрах соединений IX, X присутствуют сильные полосы поглощения с максимумом вблизи $1680\text{--}1660\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ в α -дикетонной группе, и слабые полосы в области $2210\text{--}2205\text{ см}^{-1}$, относящиеся к ацетиленовой группе. В КР-спектрах, наоборот, в области $1680\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ присутствуют слабые полосы, а вблизи $2210\text{--}2209\text{ см}^{-1}$ — сильные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ в α -дикетонной группе и ацетиленового фрагмента соответственно.

В протонных спектрах ЯМР соединения IX, кроме трех дуплетов $\delta = 7.98$ (д, 4Н, $I = 8.3\text{ Гц}$, 3Н, 4Н), 7.97 (д, 4Н, $I = 8.3\text{ Гц}$, 9Н, 10Н) и 7.66 м.д. (д, 4Н, $I = 8.3\text{ Гц}$, 3Н, 4Н) присутствуют два хорошо разрешенных мультиплета $\delta = 7.67$ (м, 2Н, 11Н), 7.52 м.д. (м, 4Н, $I = 7.8\text{ Гц}$, 10Н, 10'Н). Аналогично отнесения сигналов были сделаны и для соединения X (табл. 1).

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H было сделано по соотношению интегральных интенсивностей сигналов и на основании величин констант спин-спинового взаимодействия.

Характерной особенностью спектров ЯМР ^{13}C соединений IX и X является наличие слабопольного сигнала в области $\delta = 193.93\text{--}193.32\text{ м. д.}$, свойственного α -дикетонным фрагментам. В интервале $\delta = 93.32\text{--}90.580\text{ м. д.}$ присутствуют также сильнопольные сигналы, относящиеся к этинильным фрагментам. Кроме перечисленных характерных сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C между 150 и 120 м.д. присутствуют также 11 и 14 интенсивных сигналов, относящихся к 11 и 14 различным типам атомов углерода соединений IX и X соответственно. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C было сделано на основании сравнения с соответствующими замещенными бензола. Все вычисленные химические сдвиги хорошо совпадают с наблюдаемыми в спектрах в пределах $\pm 1\text{ м. д.}$.

Полученные бис- α -дикетоны были использованы для синтеза ПФХ, содержащих ацетиленовые группы в основных цепях макромолекул, в соответствии со схемой

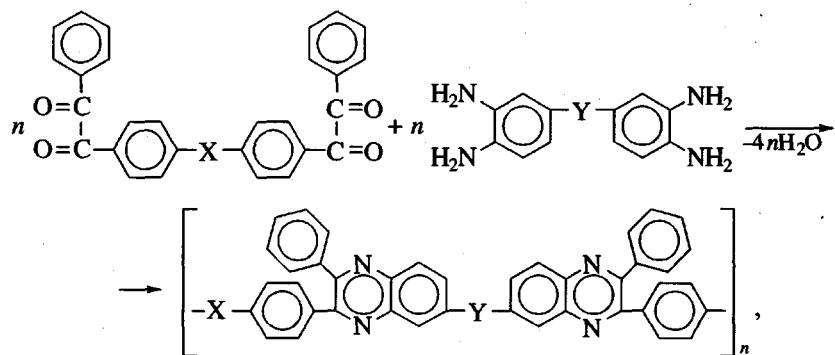


Схема 2

где $X = \text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}$; $Y = \text{CH}_2$ (а), O (б), SO_2 (в), $-\text{C}_6\text{H}_4-$ (г)

Полимеры получали взаимодействием бис- α -дикетонов с ароматическими тетраминами — 3,3'-диаминобензидином, 3,3',4,4'-тетрааминодифенил-оксидом и др. в *m*-крезоле при 120°C в течение 7 ч. При повышении температуры реакционной смеси до 140°C наблюдалось гелеобразование, что, по-видимому, связано со сшиванием полимеров по связям $\text{C}\equiv\text{C}$. ПФХ получены с выходом 90–98% и вязкостными характеристиками в диапазоне 1.75–2.39 дL/g (табл. 2). Все полученные полимеры растворимы в аprotонных растворителях

(ДММА, ДМФА, ДМСО, Н-МП) и хлорированных углеводородах (хлороформ, дихлорэтан).

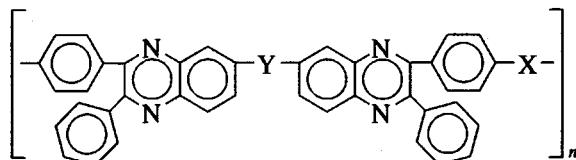
Строение полимеров было подтверждено данными ИК-, КР- и ЯМР-спектроскопии и элементным анализом.

Присутствие полос поглощения в области $2210\text{--}2205\text{ см}^{-1}$ в ИК- и КР-спектрах и вблизи хим. сдвигов $\delta = 93.32\text{--}90.580\text{ м. д.}$ в спектрах ЯМР ^{13}C для каждого полимера подтверждает наличие групп $-\text{C}\equiv\text{C}-$ в полимерной цепи. В ИК-спектрах всех полимеров присутствуют также полосы

Таблица 1. Химические сдвиги ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C мономеров IX и X

Хим. сдвиги ЯМР ^1H , м. д.	Хим. сдвиги ЯМР ^{13}C , м. д.	
	найдено	вычислено
7.98 (д, 4H, I = 7.1 Гц, 12H, 12'H)	C ₁ (4) 199.62	196.91
7.97 (д, 4H, I = 8.2 Гц, 7H, 7'H)	C ₂ (4) 125.60	126.40
7.66 (м, 2H, I = 7.5 Гц, 14H)	C ₃ (4) 132.63	133.90
7.54 (с, 4H, 1H, 1'H)	C ₄ 128.05	126.20
7.51 (т, 4H, I = 7.1 Гц, 13H, 13'H)	C ₅ 130.01	128.45
	C ₆ 128.27	127.70
	C ₇ 153.13	151.50
	C ₈ 130.24	131.60
	C ₉ 127.61	125.80
	C ₁₀ 131.17	132.00
	C ₁₁ (4) 122.75	121.50
	C ₁₂ 127.61	-
	C ₁₃ 131.17	-
	C ₁₄ (4) 122.75	-

Таблица 2. Некоторые характеристики полифенилхиноксалинов общей формулы



Полимер	$\eta_{\text{пп}}, (\text{м-крезол}, 25^\circ\text{C}), \text{дл/г}$	$T_{\text{размягч}}^\circ\text{C}$		$T_{10\%}^\circ\text{C} (\text{TGA}, \Delta T = 4.5 \text{ град/мин, аргон}), ^\circ\text{C}$	$T_{\text{н}}^*, \text{сшивки}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}^*, \text{сшивки}, ^\circ\text{C}$
		до сшивки	после сшивки			
IXa	2.10	285	330	493	335	393
IXб	2.35	305	344	500	345	400
IXв	2.39	301	349	505	360	401
IXг	1.95	319	351	500	330	391
Xa	1.78	295	335	510	300	420
Xб	1.98	290	340	521	305	441
Xв	2.07	287	350	528	302	451
Xг	1.75	310	340	509	308	425

* Температура начала сшивки.

поглощения вблизи 1640 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний связей $\text{C}=\text{N}$ в хиноксалиновых циклах. В ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения вблизи 1680 – 1660 и 3200 – 3400 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ и NH_2 -групп исходных соединений. В подтверждение сказанного в спектрах ЯМР ^{13}C всех полимеров также отсутствуют сигналы в области $\delta = 190$ – 195 м. д. , относящиеся к α -дикетонным фрагментам.

Термические свойства соединений IX, X и полимеров на их основе были исследованы с помощью ДСК и ТГА в интервале 25 – 500°C .

Типичные ДСК-термограммы соединений IX, X показаны на рис. 1. Оба соединения имеют острые эндотермы плавления и широкие экзотермы “сшивки” тройных связей с началом полимеризации вблизи 340 – 350°C и достигающие максимума при 360 – 380°C , которые являются типичными для дифенилзамещенных этинильных групп. При охлаждении и повторном нагревании мономеров до 500°C экзотермические пики отсутствуют, указывая на полимеризацию этинильных групп.

Температуры размягчения ПФХ, найденные из термомеханических кривых, лежат в области 285 – 319°C (табл. 2), температуры, при которых происходит 10% -ная потеря массы, определенные

методом ДТГА в атмосфере аргона, находятся в диапазоне 493 – 528°C .

Исследование синтезированных образцов ПФХ методом ДСК показало, что на термограммах ДСК всех образцов наблюдаются широкие экзотермы, начинающиеся при 300 – 360°C и достигающие максимумов в диапазоне 391 – 451°C (табл. 2). Указанные экзотермы обусловлены процессами

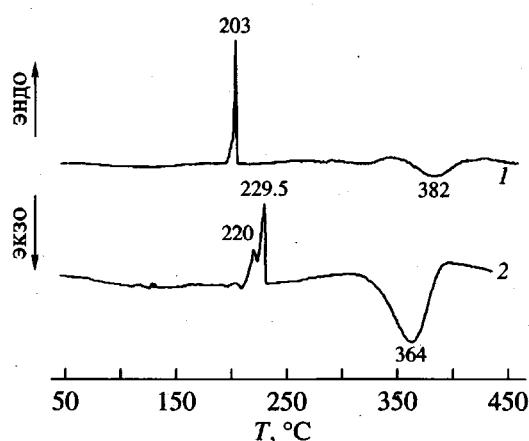


Рис. 1. Термограммы ДСК соединений IX (1) и X (2).

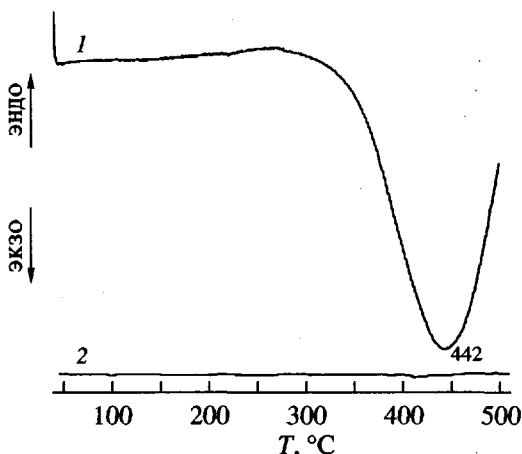


Рис. 2. Термограммы полимера IXa до (1) и после отверждения (2).

“сшивания” макромолекул ПФХ по ацетиленовым группам, включающими, в частности, образование тризамещенных бензольных циклов [8–11], выполняющих функции межузловых фрагментов.

Типичные ДСК-термограммы полимера IXa показаны на рис. 2 до (кривая 1) и после отверждения (кривая 2).

Термические характеристики ПФХ, полученных на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и соединения IX, приведены в табл. 3 вместе с характеристиками ПФХ, полученных на основе того же тетрамина в сочетании с 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенилоксидом и 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)бензофеноном. Как следует из данных табл. 3, термообработка ацетиленсодержащего ПФХ при 350°C в течение 2 ч сопровождается увеличением температуры его размягчения с 305 до 344°C, тогда как теплостойкость ПФХ, свободных от ацетиленовых групп, увеличивается в аналогичных условиях лишь на 5–10°C. Термоотверженные ПФХ не растворяются в органических

Таблица 3. Сравнение термических свойств ПФХ, полученных на основе соединения IX, 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенилоксида (XI), 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)бензофенона (XII) с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом

Мономер	$T_{\text{разм}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разм}}^{\circ}\text{C}$ (после термообработки при 350°C)	$T_{\text{разл}}^{\circ}\text{C}$
IX	305	344	510
XI	245	250	500
XII	260	270	500

растворителях, что является дополнительным доказательством “сшивания” этих полимеров под действием высоких температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам [3, 4]. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записывали 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.

Соединения I, II, III, V, VI и VII получали по известным методикам [12], соединение IV – по методике [13].

4,4'-(Дистирил)толан (VIII). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, холодильником и вводом для аргона, помещали 4.30 г (10 ммолей) *n*-диодтолана, 6.8 мл (60 ммолей) стирола, 0.045 г ацетата палладия и 4.8 мл трибутиламина. Реакционную массу нагревали при 100°C в течение 10 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали холодным этианолом и высушивали. Продукт кристаллизовали из ДМФА и сушили в вакууме при 80°C в течение 10 ч, выход продукта 83%, $T_{\text{пл}} = 308$ –309°C (из BuOH).

Найдено, %: C, 92.41; H, 4.93.

Для $\text{C}_{45}\text{H}_{28}\text{O}$
вычислено, %: C, 92.50; H, 4.82.

4,4'-Бис-(фенилглиоксалил)толан (IX). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и ацетилена, помещали 3.36 г (10 ммолей) *n*-йод(фенилглиоксалил)бензола, 0.07 мл (0.1 ммоля) бис-(трифенилfosфин)пallадий хлорида, 0.01 г (0.05 ммоля) моноiodида меди и 60 мл сухого диэтиламина. Через реакционную массу пропускали при 20°C в течение 2 ч смесь ацетилена и аргона (1 : 1) со скоростью 1 л/ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали диэтиламином, горячей водой, этианолом и высушивали. Выход продукта 2.35 г (61.2%). Очищали продукт на колонке с силикагелем (элюэнт бензол) и кристаллизовали из смеси бензол : четыреххlorистый углерод = 5 : 1. Желтые волокнистые кристаллы имели $T_{\text{пл}} = 209$ –210°C.

Найдено, %: C 81.56; H 4.10.

Для $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_4$
вычислено, %: C 81.43; H 4.08.

1,4-Бис-[(4-фенилглиоксалил)фенилэтинил]бензол (X). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, холодильником и вводом для аргона, помещали 2.89 г (10 ммолей) *n*-йод(фенилглиоксалил)бензола, 0.63 г (5 ммолей) *n*-диэтинилбензола, 0.07 г (0.1 ммоля) $PdCl_2(Ph_3P)_2$, 0.066 г (0.25 ммолей) Ph_3P , 0.01 г (0.05 ммоля) моноиодида меди и 60 мл триэтиламина. Реакционную массу кипятили 7 ч. За ходом реакции следили с помощью метода ТСХ. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали, промывали триэтиламином, водой, этанолом и высушивали. Продукт кристаллизовали из ДМФА и сушили в вакууме при 80°C в течение 10 ч. Выход продукта 3.04 г (93.1%), $T_{пл} = 229\text{--}230^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: C 83.98; H 4.07.
Для $C_{38}H_{22}O$
вычислено, %: C 84.11; H 4.09.

Полимеры. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и обратным холодильником, помещали 0.543 г (1 ммоль) 1,4-бис-[(4-фенилглиоксалил)фенилэтинил]бензола, 0.23 г (1 ммоль) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и 2.2 мл *m*-крезола. Реакционную смесь нагревали при 120°C в течение 7 ч, затем ее охлаждали до 20°C и выливали в 150 мл метанола. Выпавший осадок полимера отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали в вакууме при 100°C в течение 10 ч. Некоторые характеристики полу-

ченного полимера X_b приведены в табл. 2. Аналогично были получены все остальные образцы ПФХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hergenrother P.M.* // *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.* 1971. V. 6. № 1. P. 1.
2. *Кронгауз Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
3. *Hergenrother P.M.* // *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.* 1980. V. 19. № 1. P. 1.
4. *Сергеев В.А., Черномордик Ю.А., Курапов А.С.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 3. С. 518.
5. *Covar R.F., Ehlers G.F.L., Arnold F.E.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1975. V. 16. № 2. P. 247.
6. *Covar R.F., Ehlers G.F.L., Arnold F.E.* // *J. Polym. Sci. A-1.* 1977. V. 15. P. 1081.
7. *Hedberg F.L., Arnold F.E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1976. V. 14. № 11. P. 2607.
8. *Gao Ch., Paventi M., Hay A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1996. V. 34. № 3. P. 413.
9. *Jayaraman S., Srinivasan R., McGrath J.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1995. V. 33. № 10. P. 1551.
10. *Delfort B., Lucotte G., Cormier L.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990. V. 28. № 9. P. 2451.
11. *Lindley P.M., Reinhardt B.A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1991. V. 29. № 7. P. 1061.
12. *Chattaway F.D., Muir R.J.K.* // *J. Chem. Soc.* 1934. P. 701.
13. *Pacirek J.L., Masuda S.R., Shih J.G., Nakahara J.H.* // *J. Fluorine Chem.* 1991. V. 53. P. 233.

Poly(phenylquinoxalines) Bearing Acetylene Groups in the Backbone

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

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

** *Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—New routes of preparing bis(α -diketones) bearing acetylene moieties were developed. A series of poly(phenylquinoxalines) with acetylene moieties in the main chains was synthesized, and the effect of acetylene groups on the mechanical properties and the thermal characteristics of the resulting polymers was studied. It was shown that the polymers studied may be cross-linked via triple bonds, thereby allowing for preparation of thermoreactive systems of their basis.