

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ

© 2001 г. М. Л. Кештов*, А. Л. Русанов*, И. А. Ронова*,
Н. М. Беломоина*, П. В. Петровский*, А. Н. Щеголихин**,
З. Б. Шифрина*, В. М. Меньшов***, М. С. Аверина*

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

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

***Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 21.03.2001 г.
Принята в печать 16.05.2001 г.

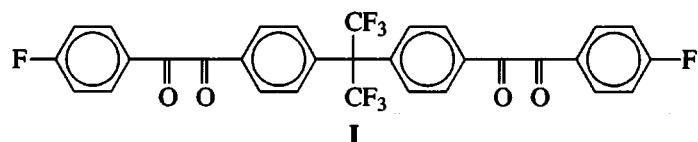
Взаимодействием 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-[4-фторфенилглиоксалил(*n*-фенилен)]пропана с рядом ароматических тетрааминов получена серия новых фторсодержащих полифенилхиноксалинов. Строение этих полимеров подтверждено с помощью спектроскопии ИК-фурье, ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C и ЯМР ¹⁹F. Полимеры охарактеризованы методами ГПХ и ДСК.

Известно, что введение фтора в полимеры сообщает им ряд новых качеств, таких как химическая инертность, термическая и термоокислительная стойкость, низкое влагопоглощение, улучшенные диэлектрические характеристики, повышенную растворимость и другие [1].

Известны неоднократные попытки получения фторсодержащих гетероциклических полимеров [2, 3]. Однако подавляющее большинство фторированных полигетероариленов (ПГА) – полимины [4–6], в то время как введение фтора в такие перспективные ПГА, как полифенилхиноксали-

ны (ПФХ) не привлекло значительного внимания исследователей.

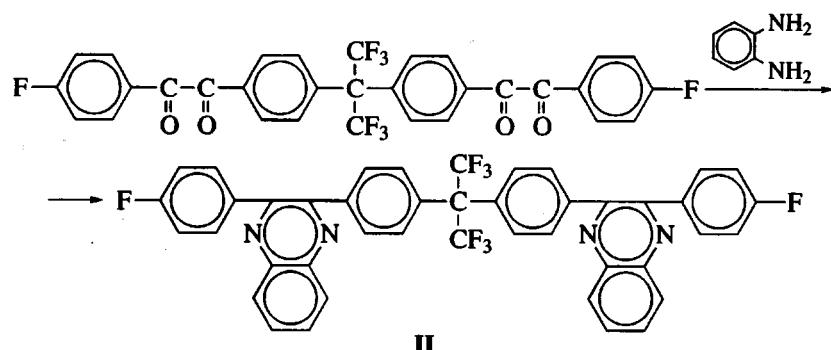
Продолжая ранее начатые работы по синтезу ПФХ, содержащих фтор в виде фторароматических фрагментов [7], мы предприняли попытку получить ПФХ, содержащие фтор как в виде фторароматических фрагментов, так и гексафторизопропилиденовых групп. Для этого в синтезе ПФХ использовали 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-[4-фторфенилглиоксалил(*n*-фенилен)]пропан (I), полученный нами ранее [8]



Синтезу полимеров предшествовало получение модельного соединения 1,1,1,3,3,3-гекса-

E-mail: kiash@mail.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).

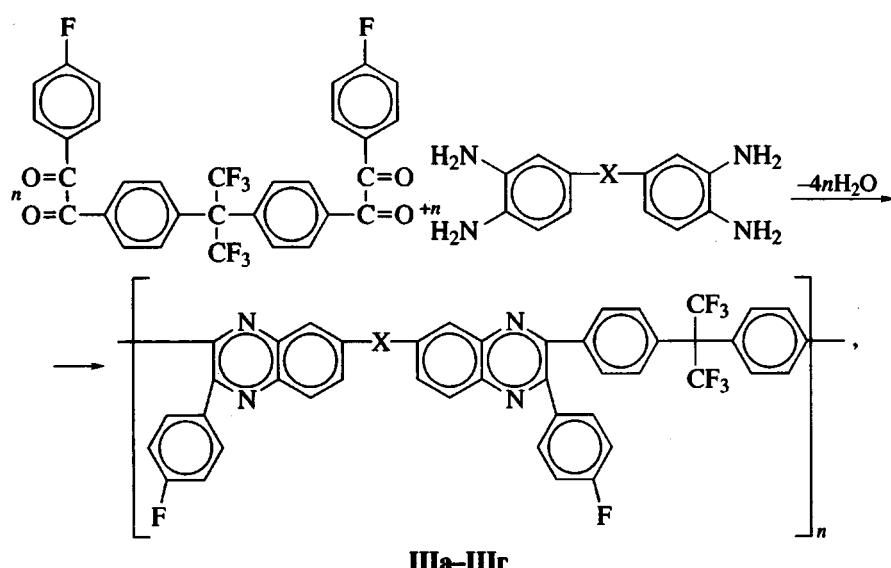
фтор-2,2-[хиноксал-2-(*n*-фторфенил)-3-*n*-фенилен]пропана (II) на основе соединения I и двукратного мольного количества *o*-фенилендиамина



Строение модельного соединения подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии, ИК-фурье, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{19}F . В ИК-спектрах соединения II отсутствуют полосы поглощения 1680 и 3200–3400 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний групп CO и NH₂ соответственно. В спектрах ЯМР ^{13}C в области 200 м. д. отсутствуют сигналы, относящиеся к атому углеро-

да α -дикетонного фрагмента. В спектрах ЯМР ^{19}F соединения II присутствует два сигнала при –111.35 и –63.45 м. д., характерные для групп CF₃ и Ar–F.

Взаимодействием соединения I с рядом ароматических тетрааминов с применением высокотемпературной поликонденсации получены фотопроводимые ПФХ общей формулы



где X = –(IIIa), –CH₂–(IIIb), –O–(IIIc) и (IIIg).

Реакцию проводили в *m*-крезоле при 120°C. Процесс получения ПФХ протекал в гомогенных условиях и позволял синтезировать полимеры с относительно высокими значениями приведенной вязкости растворов ($\eta_{\text{прив}} = 0.48$ –54 дL/g). ММ полимеров, определенные методом ГПХ, варьируются в пределах 56800–42200 (M_w) и 31600–19500 (M_n). По данным РСА, все ПФХ III аморфны, что, по-видимому,

связано с их изомерной разнозвенностью, и это предопределило высокую растворимость ПФХ в широком наборе органических растворителей, таких как ДМФА, ДМСО, ТГФ, хлороформ.

Строение полученных полимеров подтверждено идентичностью их ИК-спектров со спектрами модельного соединения II, а также данными спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{19}F (рис. 1).

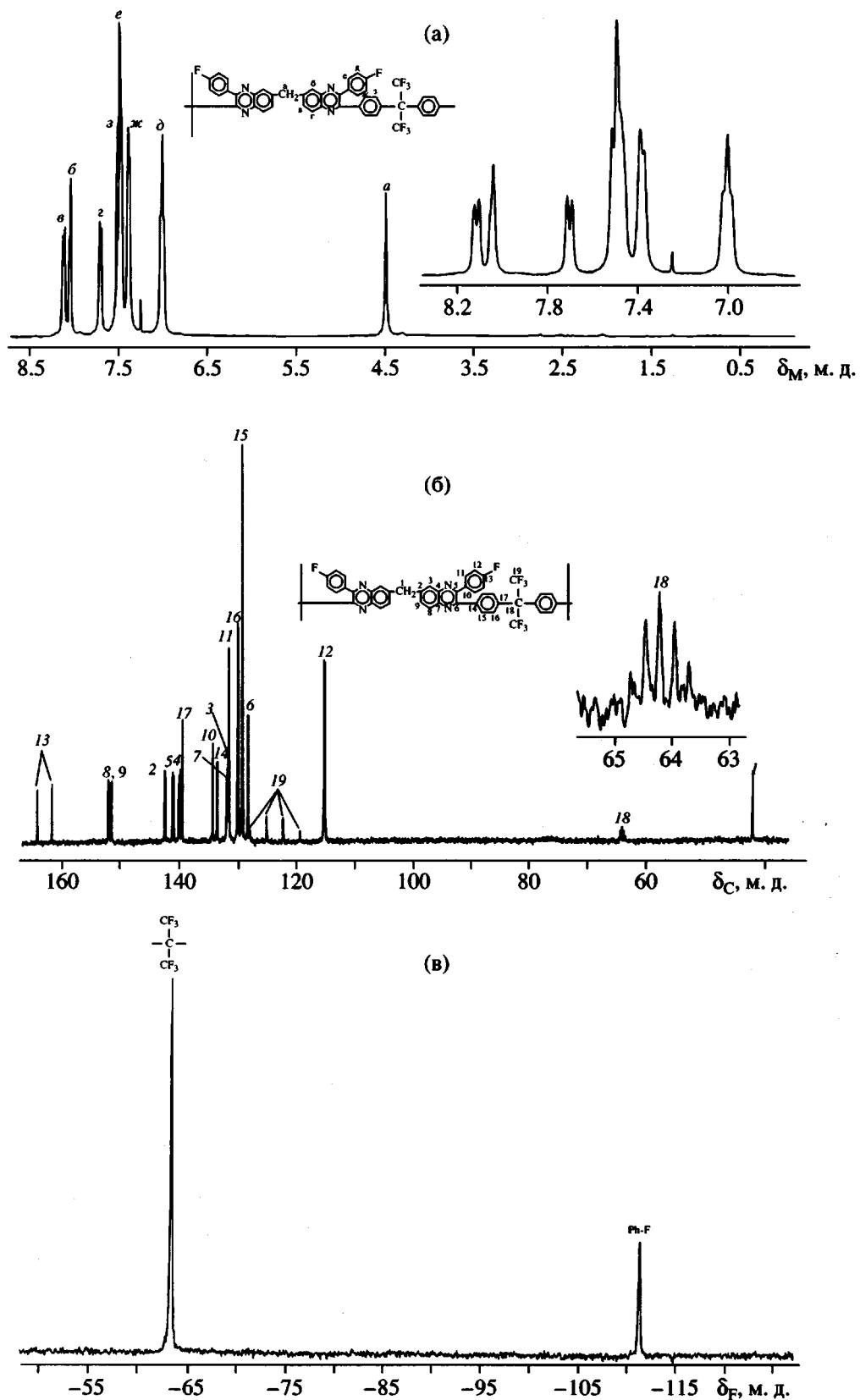


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (а), ЯМР ^{13}C (б) и ЯМР ^{19}F (в) полимера IIIб.

Таблица 1. Некоторые характеристики полифенилхиноксалинов III

Полимер	$\eta_{\text{прив}}$ (0.5%-ный раствор в <i>m</i> -крезоле, 25°C), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}^*, ^\circ\text{C}$	
						воздух	аргон
IIIa	0.54	56.8	31.6	1.80	329	585	595
IIIб	0.49	47.2	23.4	2.02	272	570	574
IIIв	0.48	42.2	19.5	2.16	287	578	590
IIIг	0.52	47.1	21.2	2.22	302	590	601

* Температура 10%-ной потери массы по данным динамического ТГА при нагревании со скоростью 10 град/мин.

В спектре ПМР (рис. 1а) наблюдали сигналы всех протонов, присутствующих в полимере IIIб. Отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов групп в алифатической и ароматической части всех полимеров подтвердило их строение. В спектре ЯМР ^{13}C полимера IIIб (рис. 1б) наблюдаются дублет в области 169–160 м. д. ($J = 250$ Гц) принадлежащий атому ароматического углерода при фторе (Ar–F), септет в области 62–65 м. д. ($J = 25.5$ Гц) и квадруплет при 119–127 м. д. ($J = 287$ Гц), относящийся к четвертичному атому углерода гексафторизопропилиденового фрагмента и групп CF_3 соответственно. В спектре ЯМР ^{13}C исчезают сигналы карбонильных углеродов α -дикетонных фрагментов в области ~ 195 м. д. В спектре ЯМР ^{19}F полимера IIIб (рис. 1в) в области ~ -63 и -111 м. д. присутствуют сигналы, характерные для групп CF_3 и Ar–F. В случае полимера IIIг в области ~ -63 м. д. наблюдается два сигнала, относящихся к двум неэквивалентным гексафторизопропилиденовым группам.

Термические свойства полимеров III изучены методами ДСК и ТМА (табл. 1). Температуры стеклования, определенные с помощью ТМА, находятся в пределах 272–329°C (рис. 2). Как видно из табл. 1, замена двух атомов Н-групп (IIIб) на две CF_3 -группы (IIIг) в полимерной цепи приводит к соответствующему увеличению T_c на 30°C. Согласно данным термогравиметрического анализа, полимеры III обладают высокой термостабильностью (табл. 1).

Сравнение свойств синтезированных полимеров с их нефторированными аналогами [9] показало, что введение в макроцепь полимера гексафторизопропилиденового фрагмента сопровождается некоторым повышением температуры начала разложения, без существенного изменения температуры стеклования при сохранении растворимости.

В табл. 2 представлены вычисленные конформационные параметры полимеров IIIа–IIIг. Расчеты сегмента Куна проведены с использованием метода Монте-Карло как в предположении свободного вращения $A_{\text{св}}$ [10, 11], так и с учетом заторможенности вращения $A_{\text{зат}}$ [12, 13]. При этом геометрическое строение структурных единиц полимеров основано на предположении, что при входжении в полимер строение простых органических соединений, фрагментарно входящих в звено полимера, не претерпевает больших изменений. Затем построенная таким образом структурная единица полимера уточняется квантовохимическим методом AM1 [14].

На рис. 3 приведены зависимости температур стеклования и начала разложения на воздухе и в атмосфере аргона от числа ароматических колец в сегменте Куна.

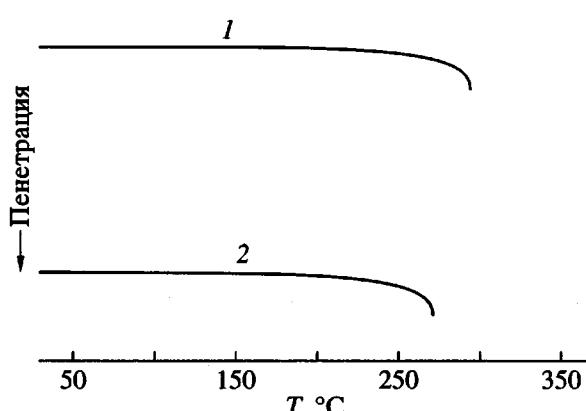


Рис. 2. Кривые ТМА полимеров IIIг (1) и IIIб (2).

Таблица 2. Вычисленные конформационные параметры полимеров III

Полимер	l_0 , Å	A_{cb} , Å	A_{3at} , Å	p^*
IIIa	21	35	36	14
IIIb	22	23	24	8
IIIv	22	28	30	11
IIIg	22	23	31	11

* Число ароматических колец в сегменте Куна.

Зависимость температуры стеклования от числа ароматических колец в сегменте Куна линейна, что подтверждает уже известную зависимость температуры стеклования от конформационной жесткости цепи для других полигетероариленов [15].

В обоих случаях из линейных зависимостей выпадает полимер IIIa, в котором хиноксалиновые фрагменты связаны непосредственно, что указывает на специфический характер процессов деструкции в этом полимере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения I осуществляли согласно работе [8]. Выход 81%. $T_{\text{пл}} = 111\text{--}113^\circ\text{C}$.

Синтез соединения II

Модельное соединение II синтезировали из 0.6050 г (0.001 моля) бис- α -дикетона I и 0.2168 г (0.002 моля) *o*-фенилдиамина в 2.5 мл *m*-крезола при 120°C в течение 5 ч. Целевой продукт осаждали в метанол; выход 98% от теоретического; его

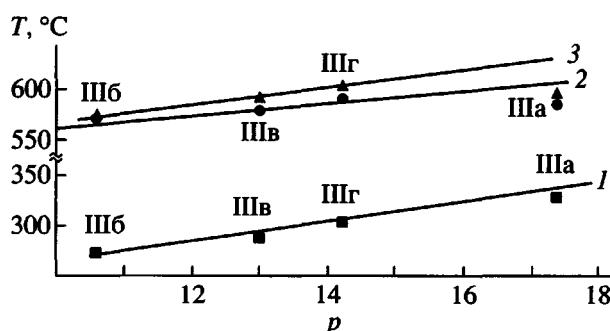


Рис. 3. Зависимости температуры стеклования (1), температур начала разложения на воздухе (2) и в атмосфере аргона (3) полимеров III от числа ароматических колец в сегменте Куна.

очищали переосаждением из хлороформа в гексан; $T_{\text{пл}} = 324\text{--}326^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 68.98; H 3.15; N 7.21; F 20.10. Для $C_{43}H_{24}N_4F_8$ вычислено, %: C 68.46; H 3.23; N 7.48; F 20.30.

Синтез полимеров III

К супензии 0.01 моля тетраамина в 25 мл *m*-крезола в течение 30 мин при 25°C в токе аргона добавляли 0.01 моля тетракетона I. Температуру поднимали до 120°C и перемешивали 20 ч. По окончании реакции раствор полимера разбавляли 15 мл хлороформа и высаживали в 10-кратный избыток спирта. Осадок полимера отфильтровали, промывали спиртом, сушили в вакууме при 100°C. Выход полимера количественный. Свойства всех полимеров представлены в табл. 1.

ИК-фурье спектры регистрировали на спектрофотометре "Perkin-Elmer" (модель 1720X). Спектры ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{19}F записывали на приборах "Bruker AMX-400" и "Bruker AC-200" с рабочими частотами 400.13, 100.61 и 188.3 МГц соответственно, используя CDCl_3 в качестве растворителя.

Динамику термических превращений отслеживали методами ТГА и ТМА на приборах "Perkin-Elmer" (модель TGA-7) и "Perkin-Elmer" (модель TMA-7) при скорости нагревания 10 град/мин. Анализ ММР проводили методом ГПХ, используя жидкостной хроматограф фирмы "Bruker" марки LC21 с рефрактометрическим и УФ-детекторами. Условия хроматографирования: хлористый метилен, скорость 1 мл/мин, $\lambda = 390$ нм. Калибровка по ПС-стандартам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evers R.C. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1974. V. 15. № 1. P. 685.
2. Hergenrother P.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 2. P. 40.
3. Hergenrother P.M., Rafter R.M., Harrison E.S. // J. Macromol. Sci. A. 1975. V. 9. № 8. P. 1289.
4. Русанов А.Л., Стадник А.П. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 3. С. 760.
5. Hongham G., Tesoro G., Shaw F. Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization / Ed. by Feder C., Khojasten M., McGrath J. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 465.
6. Матвелашивили Г.С., Русанов А.Л., Власов В.М., Казакова Г.В., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1941.

7. Рusanов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1584.
8. Кештов М.Л., Рusanов А.Л., Кештова С.В., Щеголихин А.Н., Петровский П.В. // Высокомолек. соед. (в печати).
9. Кронгауз Е.С. // Успехи химии. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
10. Pavlova S.A., Ronova I.A., Timofeeva G.I., Dubrovin L.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1993. V. 31. № 12. P. 1725.
11. Pavlova S.A., Timofeeva G.I., Ronova I.A., Pankratova L.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 1.
12. Hamchuc C., Hamchuk E., Ronova I.A., Bruma M. // High Perform. Polym. 1997. V. 9. № 2. P. 177.
13. Ronova I.A., Дубровина Л.В., Ковалевский А.Ю., Хамчук К., Брума М. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 7. С. 1287.
14. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3903.
15. Ronova I.A., Pavlova S.A. // High Perform. Polym. 1998. V. 10. № 3. P. 309.

New Fluorinated Poly(phenylquinoxalines)

**M. L. Keshtov*, A. L. Rusanov*, I. A. Ronova*, N. M. Belomoina*, P. V. Petrovskii*,
A. N. Shchegolikhin**, Z. B. Shifrina*, V. M. Men'shov***, and M. S. Averina***

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, GSP-1, 117813 Russia

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

***Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 117913 Russia

Abstract—A series of new fluorinated poly(phenylquinoxalines) was synthesized by the interaction of 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis[4-fluorophenylglyoxalyl(*p*-phenylene)]propane with various aromatic tetraamines. The structure of these polymers was studied by FTIR and ¹H, ¹³C, and ¹⁹F spectroscopy. The polymers were also characterized by gel permeation chromatography and DSC.