ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2005, том 47, № 8, с. 1461–1467

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.954

КАРБОКСИЛИРОВАННЫЕ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРОХИНОКСАЛИНЫ

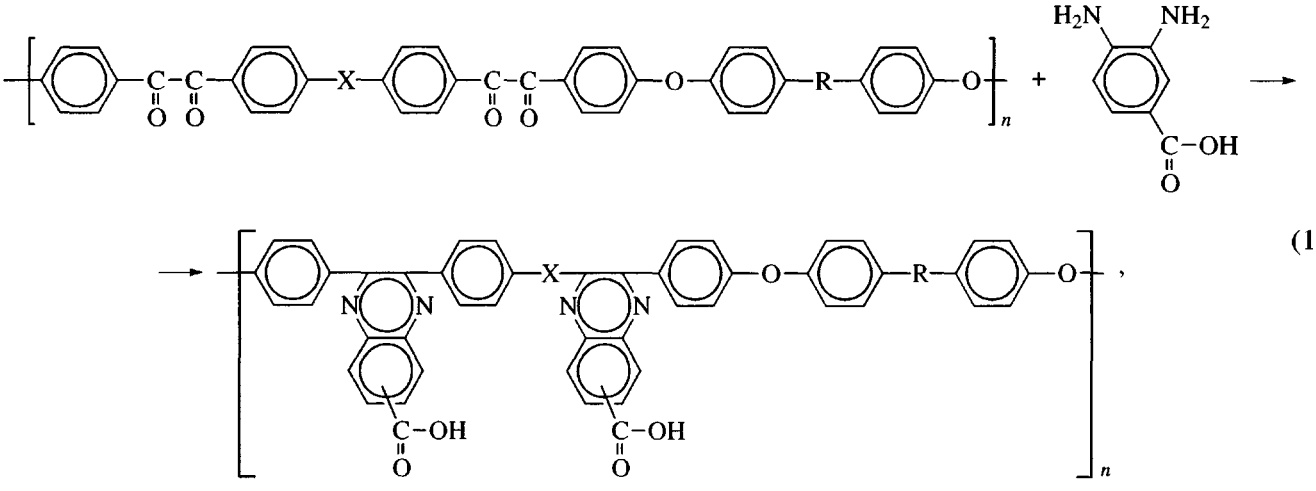
© 2005 г. А. Л. Русанов, М. Л. Кештов, Н. М. Беломоина

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

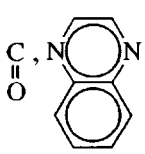
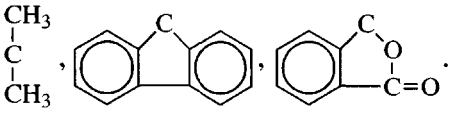
Поступила в редакцию 18.01.2005 г.
Принята в печать 15.02.2005 г.

Новый мономер 2,3-ди[(4-фтор-*п*,*п*-дифениленэтинилен)]-5(6)-карбоксихиноксалин получен путем многостадийных превращений производных хлораля. Взаимодействием этого мономера с различными бисфенолами в условиях ароматического нуклеофильного полизамещения в среде сульфолана при 200°С синтезированы карбоксилированные полиариленэфирохиноксалины, сочетающие высокие термо- и теплостойкость с растворимостью в органических растворителях.

Полифенилхиноксалины (**ПФХ**) [1–3] характеризуются рядом особых свойств, в частности, прекрасными термо-, тепло- и хемостойкостью. Это определяет возможность их использования для создания материалов, эксплуатирующихся в экстремальных условиях, например, в качестве сепараторов для щелочных электролизеров воды [4]. Следует, однако, отметить, что обычные ПФХ гидрофобны; это весьма нежелательно при их использовании в указанной области. Одним из возможных путей сообщения ПФХ гидрофильности является введение в их макромолекулы карбоксильных групп [5]. Ранее нами был предложен оригинальный метод синтеза полиэфирохиноксалинов, содержащих карбоксильные группы, основанный на полимераналогичной реакции взаимодействия полиэфиробензилов с эквимольными количествами 3,4-диаминобензойной кислоты [6].



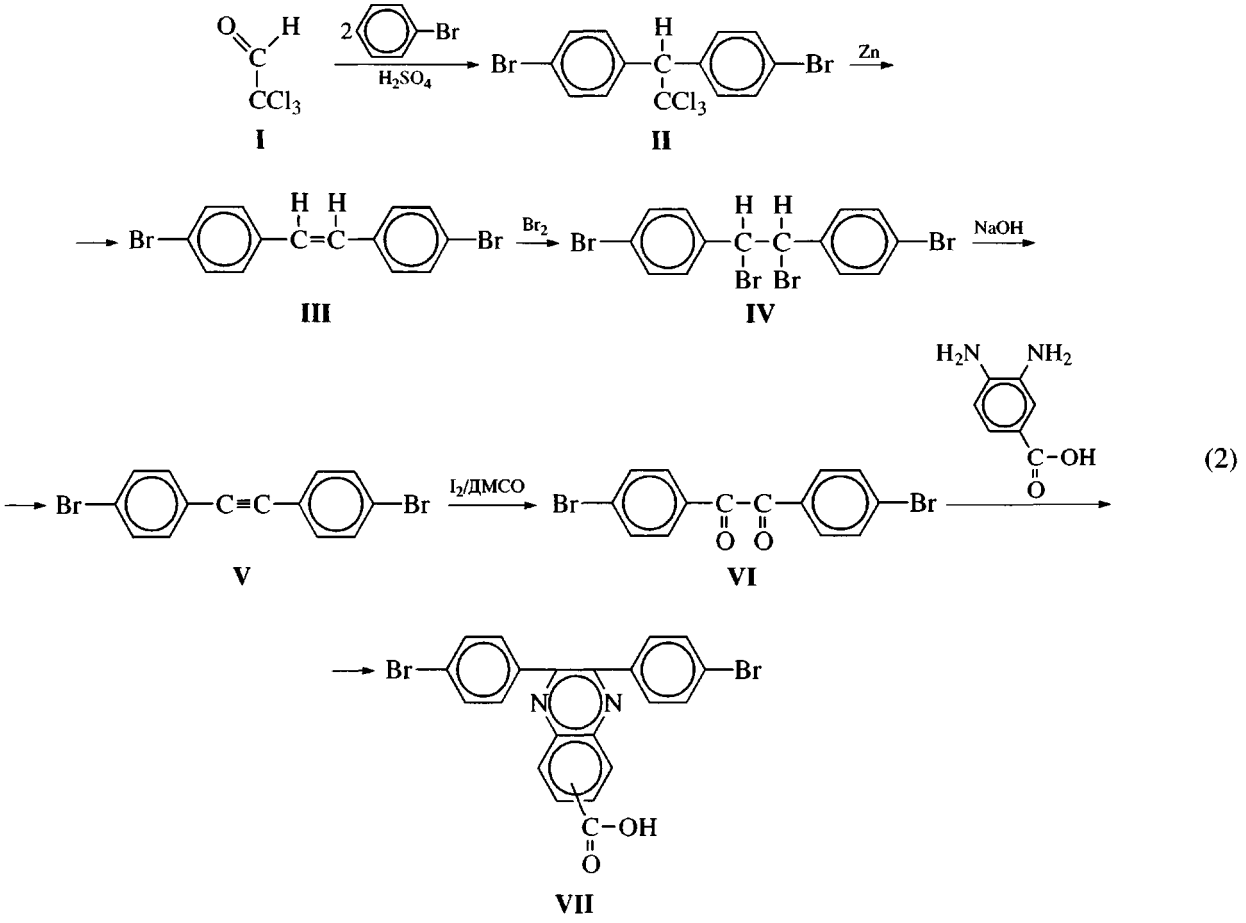
(1)

где X =  ; R =  .

E-mail: bel@ineos.ac.ru (Беломоина Наталия Михайловна).

Полимераналогичные превращения осуществляли в среде *м*-крезола, варьируя их температуру и продолжительность; степень превращения достигала 90%, однако получить более глубокие степени превращения не удалось. Между тем, наличие в макромолекулах карбоксилированных ПФХ 10% непрореагировавших α-дикетонных групп может, исходя из известной нестабильности α-дикетонных фрагментов [7], существенно уменьшить устойчивость рассматриваемых полимеров к щелочному гидролизу. С целью создания карбоксилированных ПФХ, свободных от дефектных α-дикетонных групп, нами был осуществлен синтез дигалоидароматических соединений, содержащих 5(6)-карбоксихиноксал-2,3-диильные группы и синтез ароматических карбоксилированных полиэфирохиноксалинов на их основе.

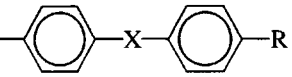
Синтез 2,3-ди(*n*-бромфенилен)-5(6)-карбоксихиноксалина был осуществлен в соответствии со схемой

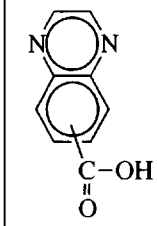
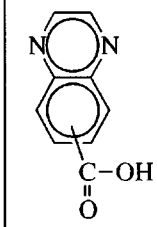
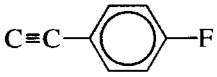
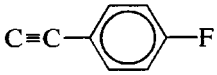


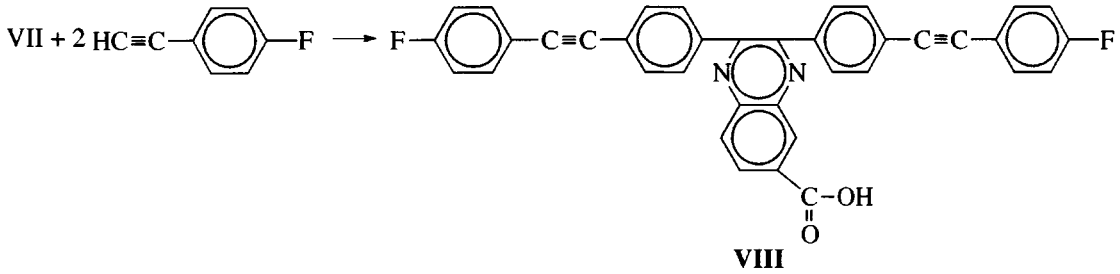
Взаимодействием хлораля I с двукратным мольным количеством бромбензола в среде олеума был получен 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-бромфенилен)этан II, который был превращен в 4,4'-дибромстильбен III. Бромирование последнего привело к 1,2-*бис*-(4-бромфенил)-1,2-дибромэтану IV, обработанному далее спиртовой щелочью с образованием 4,4'-дибромтолана V, окисленного далее до 4,4'-дибромбензила VI.

Взаимодействием соединения VI с 3,4-диаминобензойной кислотой синтезирован 2,3-ди(*n*-бромфенилен)-5(6)-карбоксихиноксалин VII.

Взаимодействием соединения VII с двукратным мольным количеством *n*-фторфенилацетилена в условиях Pd-катализируемого кросс-сочетания [8] получен 2,3-ди[(4-фтор-*n*,*n*-дифенилен-этинилен)]-5(6)-карбоксихиноксалин VIII.

Таблица 1. Некоторые характеристики соединений общей формулы 

Соединение	X	R	$T_{пл.}$, °C	Спектр КР, $см^{-1}$	Выход, %
V		Br	182–183	2217	78
VI		Br	224–226		82
VII		–Br	270–272		85
VIII			282–283	2219	39
IX			226–228	2214	83



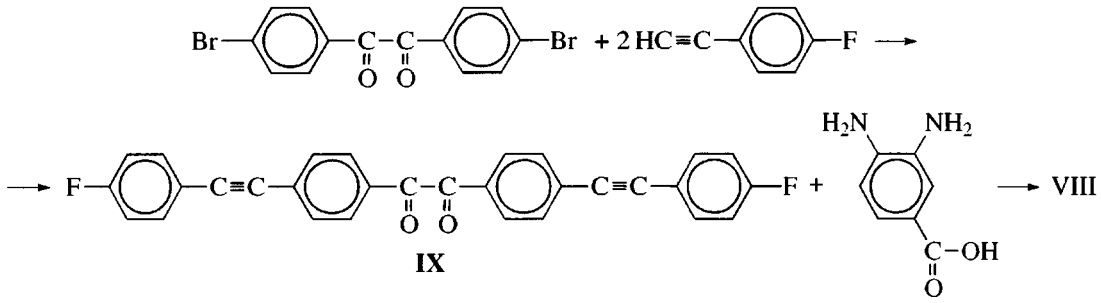
(3)

VIII

Строение некоторых синтезированных продуктов, как и всех описанных далее соединений, было подтверждено данными спектроскопии ИК, КР, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C, а также данными элементного анализа (табл. 1). В частности, на рис. 1 приведены спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C соединения VIII.

Некоторые характеристики соединения VIII и ряда промежуточных продуктов представлены в табл. 1.

Альтернативный подход к синтезу соединения VIII предполагает обработку 4,4'-дибромбензила VI двукратным мольным количеством *n*-фторфенилацетилена в условиях Pd-катализируемого кросс-сочетания [8], приводящего к 4,4'-ди[(4-фтор-*n*,*n*-дифениленэтинилен)] бензилу IX и последующую обработку этого продукта 3,4-диаминобензойной кислотой:



(4)

IX

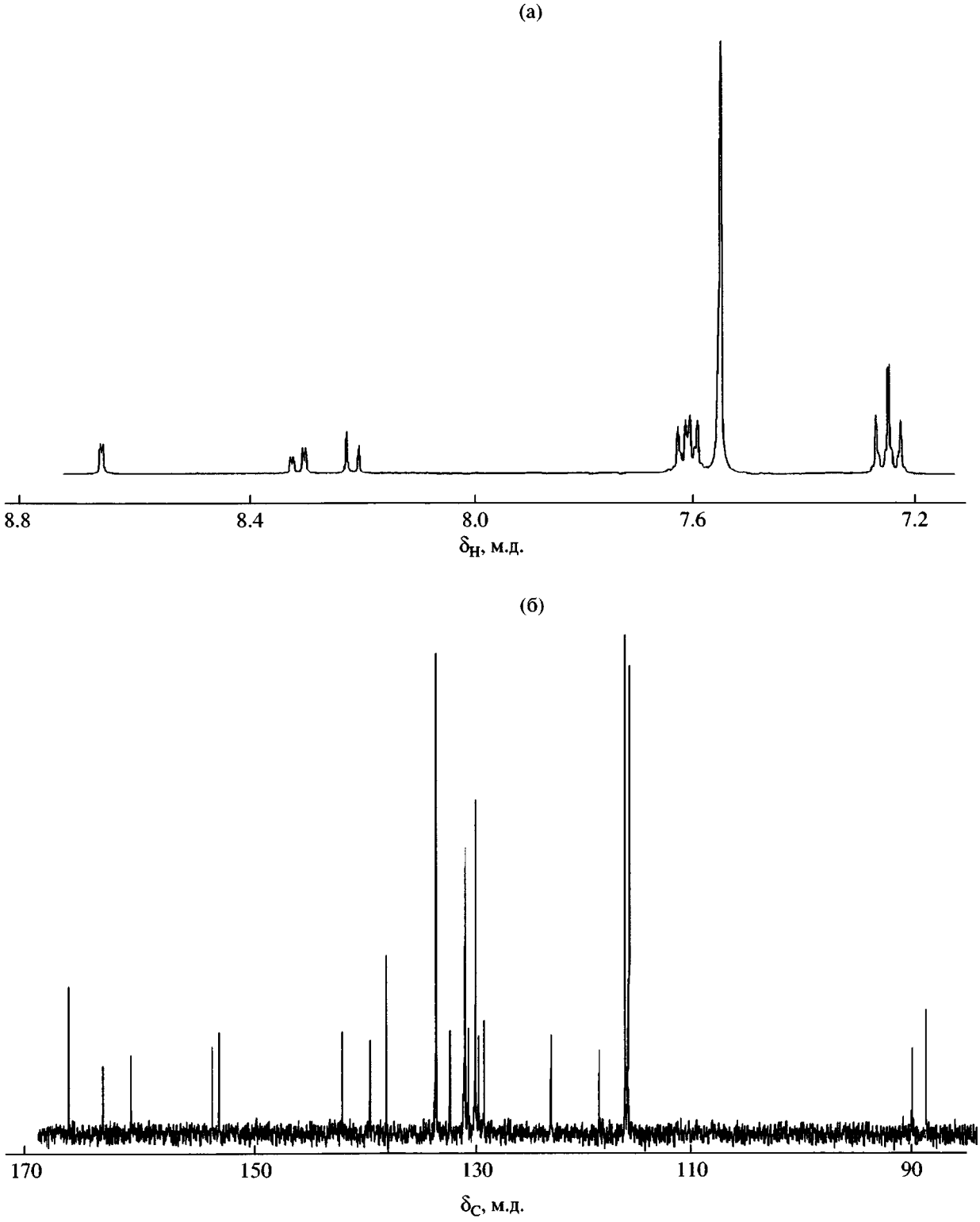
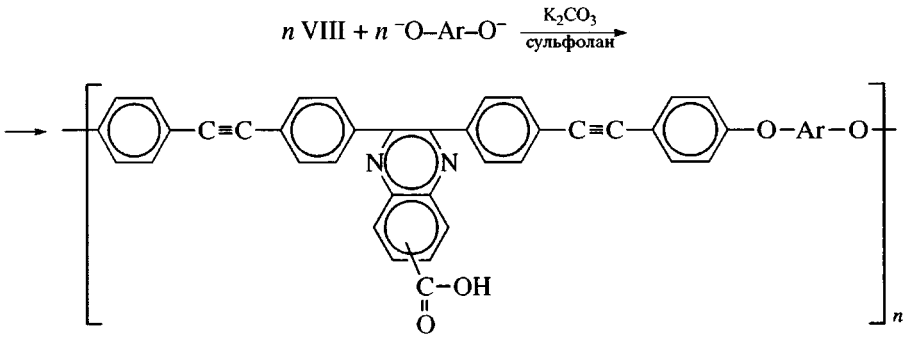
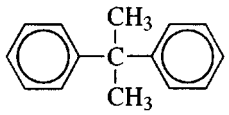
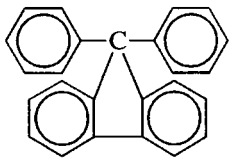
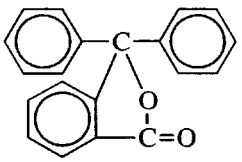


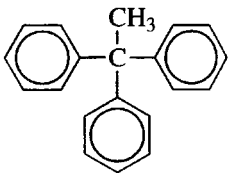
Рис. 1. Спектры ЯМР ^{1}H (а) и ЯМР ^{13}C (б) соединения VIII.

Некоторые характеристики соединения IX приведены в табл. 1. Синтез полиариленэфирохиноксалинов (**ПАЭХ**) осуществляли взаимодействием VIII с бисфенолятами различного строения в среде сульфолана при 200°C в течение 10 ч в соответствии со схемой



(5)

Здесь Ar =  (ПАЭХ-1),  (ПАЭХ-2),  (ПАЭХ-3),

 (ПАЭХ-4).

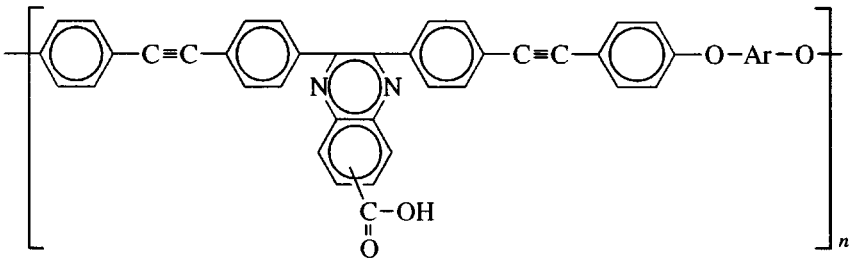
Строение выбранных бисфенолов определило аморфную структуру целевых ПАЭХ, что позволило проводить поликонденсацию в гомогенных условиях и получать полимеры с приведенной вязкостью растворов 0.17–0.22 дл/г, соответствующей $M_w = (6.5–11.3) \times 10^3$ (табл. 2).

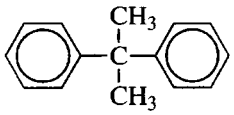
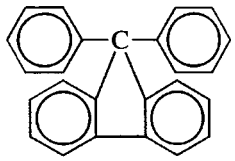
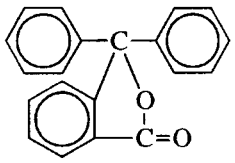
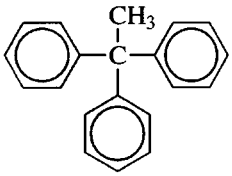
Протекание реакций поликонденсации контролировали вискозиметрически и методом ИК-спектроскопии.

Аналитическая ценность полос, принадлежащих колебаниям такого характерного для соединения VIII фрагмента, как Ph–F, оказалась невелика. Хотя в ИК-спектрах этого соединения присутствовала сравнительно слабая полоса вблизи 1230 $см^{-1}$, принадлежащая колебаниям фрагмента C–F концевых фенильных колец, следить по исчезновению этих полос за протеканием реакции поликонденсации неудобно. Более однозначно на образование полимера в данном случае могут указывать новые полосы поглощения, появляющиеся вблизи 1034 $см^{-1}$, и также, видимо, принадлежащие колебаниям группировки Ar–O–Ar. Кроме того, в ИК-спектрах всех полимеров присутствуют характеристические полосы, относящиеся к колебаниям ацетиленовой связи (2217 $см^{-1}$) [9].

Полимеры растворимы в хлороформе и апротонных растворителях; их температура стеклования варьируется в интервале 230–280°C в зависимости от строения бисфенолов, используемых в синтезе (табл. 2). Результаты ТГА указывают на высокую термостабильность полимеров. Температуры 10%-ной потери массы для ПАЭХ-1–ПАЭХ-4 при нагревании в атмосфере аргона находились в пределах 520–573°C (табл. 2). По данным ДСК, все полимеры обнаруживали интенсивный экзотермический пик с максимумом вблизи 400°C, соответствующий реакциям термоиндуцированной перекрестной "сшивки" с участием ацетиленовых связей [10]. При этом полимеры становились не растворимыми в органических растворителях. При повторном нагревании тех же образцов экзотермические пики не наблюдаются. В КР-спектрах термообработанных продуктов не проявляются полосы поглощения вблизи 2220 $см^{-1}$, что хорошо согласуется с описанными выше дан-

Таблица 2. Вязкостные, молекулярно-массовые и термические характеристики ПАЭХ общей формулы



ПАЭХ	Ar	$\eta_{прив}$ (*м*-крезол, 25°C), дл/г	M_n	M_w	M_n/M_w	Температура, °C		
						стеклования	10%-ной потери массы* (воздух/аргон)	максимума на кривой ДСК**
1		0.18	6270	11300	1.8	190	525/540	387
2		0.17	4500	7900	1.8	280	520/573	390
3		0.20	5480	6500	1.2	260	525/573	385
4		0.22	5320	10100	1.9	230	475/515	388

* По данным ТГА при скорости нагревания 10 град/мин.
** Скорость нагревания 20 град/мин.

ными ДСК и может служить дополнительным доказательством расходования ацетиленовых связей в ПАЭХ в процессе термообработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hergenrother P.M.* // J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem. 1971. V. 6. № 1. P. 1.
2. *Hergenrother P.M.* // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Mark H.F. New York: Willey, 1988. P. 55.
3. *Русанов А.Л., Тугуши Д.С., Коршак В.В.* Успехи химии полигетероариленов. Тбилиси: Тбилисский гос. ун-т, 1988. С. 7.
4. *Renaud R., Le Roy R.L.* // Int. J. Hyd. Energy. 1982. V. 7. № 2. P. 155.
5. *Harris F.W., Korleski J.E.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 982.
6. *Кештов М.Л., Русанов А.Л., Комарова Л.И., Кештова С.В., Саркисян Г.Б., Ронова И.А.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1319.

7. *Кронгауз Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.

8. *Heck R.F.* // Palladium Reagents in Organic Synthesis. New York: Akad. Press, 1990.

9. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

10. *Сергеев В.А., Черномордик Ю.А., Курапов А.С.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 3. С. 518.

Carboxylated Poly(aryleneesterquinoxalines)

A. L. Rusanov, M. L. Keshtov, and N. M. Belomoina

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—A novel monomer 2,3-di[(4-fluoro-*p*,*p*-diphenyleneethynylene)]-5(6)-carboxyquinoxaline was obtained by multistage transformations of chloral derivatives. The interaction of this monomer with various bisphenols under the conditions of aromatic nucleophilic polysubstitution in sulfolane at 200°C gave carboxylated poly(aryleneesterquinoxalines) combining high thermal and heat stability with good solubility in organic solvents.