

УДК 541.64:542.954

## ПОЛИ(4-НИТРОФЕНИЛ)ХИНОКСАЛИНЫ<sup>1</sup>

© 2006 г. А. Л. Рusanов\*, Е. Г. Булычева\*, Н. М. Беломоина\*, А. А. Аскадский\*,  
А. Ю. Лейкин\*\*, Д. Ю. Лихачев\*\*\*

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

\*\*Объединенный центр исследований и разработок  
119333 Москва, Ленинский пр., 55/1, стр. 2

\*\*\*Институт исследования материалов Национального автономного университета Мексики  
04510 Мехико, Внешнее кольцо, Университетский городок, Мексика

Поступила в редакцию 15.12.2005 г.  
Принята в печать 18.01.2006 г.

Взаимодействием 4,4'-бис-(4-нитрофенилглиоксалил)дифенилоксида с различными бис-(*o*-фенилендиамины) получены не описанные ранее поли(4-нитрофенил)хиноксалины, представляющие потенциальный интерес как прекурсоры для получения полимеров, содержащих протогенные группы. Изучены различные характеристики синтезированных полимеров. Показано, что поли(4-нитрофенил)хиноксалины сравнимы по растворимости в органических растворителях и вязкостным характеристикам с полифенилхиноксалинами, свободными от нитрогрупп. Изучение термических характеристик полимеров показало, что введение нитрогрупп в полифенилхиноксалины сопровождается некоторым повышением температуры стеклования и понижением температуры начала интенсивной термодеструкции.

Функционализированные полифенилхиноксалины (**ПФХ**) с карбоксильными и сульфокислотными группами привлекли в последние годы значительное внимание исследователей [1–8] в связи с возможностью их использования в качестве сепараторов для щелочных электролизеров воды [9], а также протонопроводящих мембран для топливных элементов [10, 11]. Наиболее изученные функционализированные ПФХ, содержащие сульфокислотные группы, обычно получают постсульфированием заранее синтезированных высокомолекулярных ПФХ [4–8]. Альтернативный подход к функционализированным ПФХ, содержащим карбоксильные и сульфокислотные группы, базируется на “прививке” соединений, содержащих сульфокислотные или карбоксильные группы к ПФХ с реакционноспособными атомами фтора [12, 13]. Данный подход базируется на активации атомов фтора в ПФХ, обусловленной электроакцепторными свойствами хиноксалинового цикла [14–16]. Активированные

атомы фтора легко вступают в реакцию ароматического нуклеофильного замещения с различными фенолами [14–16].

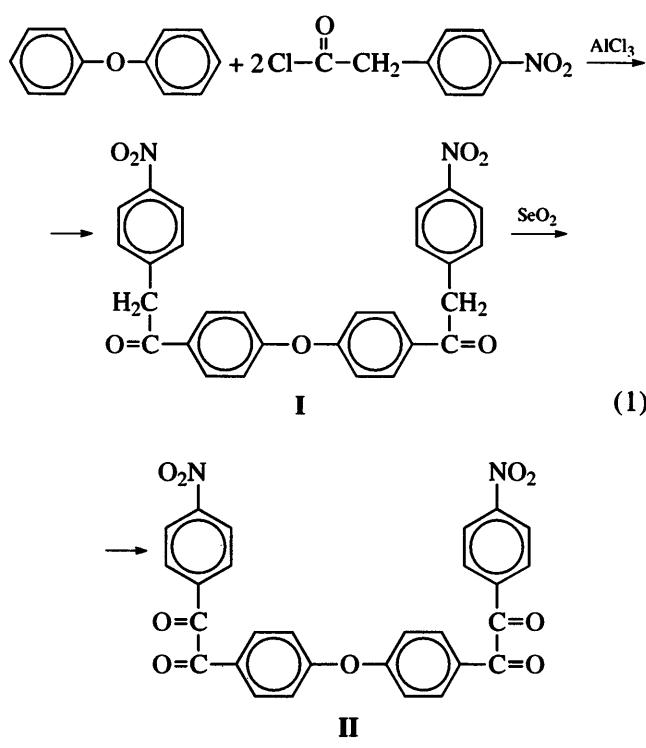
Исходные ПФХ с активированными атомами фтора [17, 18] получаются взаимодействием бис-(4-фторфенилглиоксалил)ариленов [19] с бис-(*o*-фенилендиамины). Основная трудность получения подобных полимеров заключается в сложности получения бис-(4-фторфенилглиоксалил)ариленов, обусловленной малой доступностью и высокой стоимостью 4-фторфенилацетиlena. Это обстоятельство определило наш интерес к разработке более доступных ПФХ с функциональными группами, способными вступать в реакции ароматического нуклеофильного замещения. Поскольку известно, что активированные нитрогруппы, содержащиеся в ароматических соединениях, легко вступают в реакцию ароматического нуклеофильного замещения [20–23], мы выбрали в качестве объектов нашего исследования не описанные ранее поли(*o*-нитрофенил)хиноксалины (**ПНФХ**), полученные на основе 4,4'-бис-(4-нитрофенилглиоксалил)дифенилоксида (**I**), описанного ранее [24, 25].

Синтез соединения **II** осуществляли по схеме (1), включающей взаимодействие дифенилового

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33181).

E-mail: bulychev@ineos.ac.ru (Булычева Елена Георгиевна).

эфира с двукратным мольным количеством хлорангидрида (*n*-нитрофенил)уксусной кислоты по реакции Фриделя–Крафтса и последующее окисление полученного таким образом 4,4'-бис(4-нитрофенилацето)дифенилоксида двуокисью селена в уксусной кислоте или ее ангидриде:

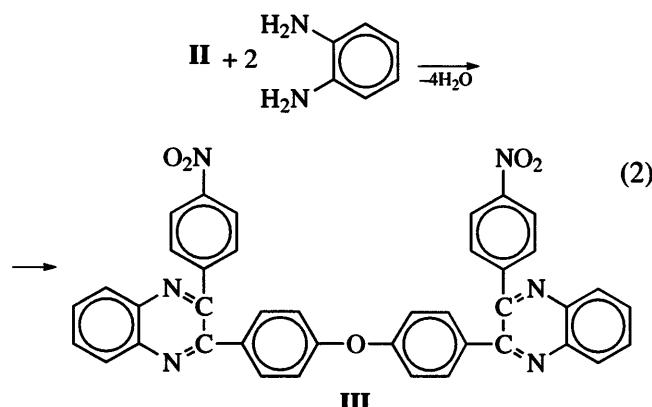


Строение промежуточного и конечного продуктов реакции было подтверждено данными спектроскопии ИК- и ЯМР  $^{13}\text{C}$ , а также элементного анализа (табл. 1). В частности, в ИК-спектрах соединений I и II содержатся интенсивные максимумы поглощения в области 1350 и 1530  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие нитрогруппам [26]; в спектре соединения II наблюдаются интенсивные максимумы поглощения в области 1680  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\alpha$ -дикарбонильных групп [26]. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения II содержатся сигналы при  $\delta = 192.85$  и 191.75 м.д., относящиеся к неэквивалентным карбонилам.

Строение соединения II, т.е. наличие в *пара*-положениях к одним карбонильным группам сильных электроноакцепторных нитрогрупп, а в *пара*-положениях к другим карбонильным группам сильных электронодонорных простых эфир-

ных связей, определяет существенное различие в электрофильных реакционных способностях соседних карбонильных групп, что открывает возможность постадийного синтеза ПНФХ [27]. Тем не менее, в качестве основного метода получения ПНФХ был выбран традиционный одностадийный процесс [27].

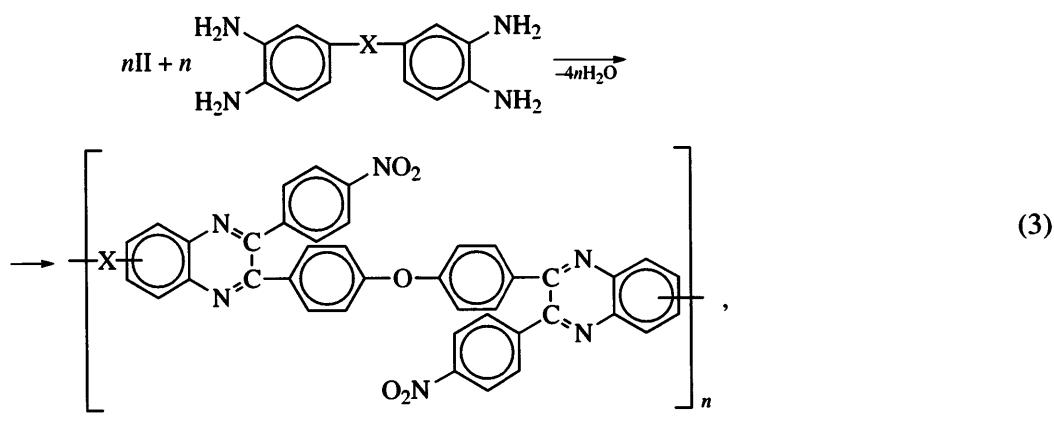
Синтезу ПНФХ предшествовало получение модельного соединения – 4,4'-бис-[*n*-нитрофенил(хиноксал-2,3-диил)]дифенилоксида (III), осуществленное взаимодействием соединения II с двукратным мольным количеством *o*-фенилендиамина:



Синтез проводили в *m*-крезоле при 120°C, выход 90% (после очистки). Строение продукта подтверждено данными ИК-спектрального и элементного (табл. 1) анализов. В частности, в ИК-спектре продукта III содержатся максимумы поглощения в областях 1350 и 1530  $\text{cm}^{-1}$ ; приписываемые нитрогруппам [26], а также в области 1600  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к группам  $-\text{C}=\text{N}$  хиноксалинового цикла.

В то же время в ИК-спектре продукта III отсутствуют максимумы поглощения в области 1680  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\alpha$ -дикарбонильных групп [26].

Синтез ПНФХ был осуществлен взаимодействием с различными бис-(*o*-фенилендиамины) в соответствии со схемой



где  $\text{X} = -, \text{CH}_2, \text{O}, \text{SO}_2$ .

По аналогии с работой [18] и синтезом модельного соединения III синтез ПНФХ проводили в *m*-крезоле; сначала реакционную смесь перемешивали при 25°C в течение 5 ч, после чего температуру поднимали до 120°C и реакционную смесь перемешивали еще 3 ч при этой температуре. Все реакции синтеза ПНФХ протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, строение которых было подтверждено данными ИК-спектр-

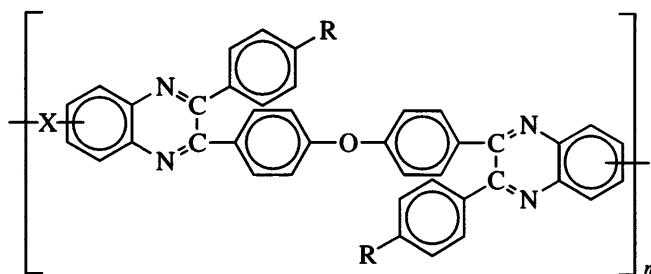
роскопии. В ИК-спектрах всех ПНФХ содержатся интенсивные максимумы поглощения в областях 1600, 1530 и 1350  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям связей C=N в хиноксалиновом цикле, а также ароматическим нитрогруппам [26]. Согласно результатам РСА, все синтезированные ПНФХ аморфны, т.е. по фазовому состоянию они не отличаются от известных [27].

Несмотря на то, что, по литературным данным [28], введение нитрогрупп в ароматические кон-

**Таблица 1.** Некоторые характеристики исходных и модельных ароматических нитросоединений общей формулы

$-\text{X}-$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Элементный анализ*, %			Выход, %
		C	H	N	
$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{H})-\text{X}-$	167–168	$\frac{68.46}{68.73}$	$\frac{4.06}{3.96}$	$\frac{5.61}{5.64}$	85
$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-$	175–177	$\frac{64.28}{64.12}$	$\frac{3.11}{3.07}$	$\frac{5.26}{5.34}$	80
$-\text{C}(=\text{N})-\text{C}(=\text{N})-\text{X}-$	308–310	$\frac{71.69}{71.85}$	$\frac{3.69}{3.62}$	$\frac{12.28}{12.57}$	90

\* В числителе – вычислено, в знаменателе – найдено.

**Таблица 2.** Некоторые характеристики ПФХ и ПНФХ общей формулы

-X-	$\eta_{\text{прив}}$ ( <i>m</i> -крезол, 25°C), дL/g	Температура, °C	
		$T_c$ , °C	$T_{5\%}$
-	0.97/0.80	290/280	440/460
-CH <sub>2</sub> -	0.88/0.82	260/250	440/460
-O-	0.92/0.81	255/240	445/465
-SO <sub>2</sub> -	0.78/0.63	305/295	390/405

Примечание. В числителе для ПНФХ (R = NO<sub>2</sub>), в знаменателе – для ПФХ (R = H).

денсационные полимеры зачастую снижают их растворимость, полученные ПНФХ сравнимы по растворимости с известными ПФХ, т.е. растворяются в *m*-крезоле, бензиловом спирте, хлороформе и в горячем N-метилпирролидоне. Растворимость в последнем открывает возможность осуществления реакции ароматического нуклеофильного нитрозамещения, которые особенно гладко протекают в среде диполярных аprotонных растворителей [20–23].

Некоторые характеристики синтезированных ПНФХ представлены в табл. 2. Здесь же даны для сравнения характеристики аналогичных ПФХ, свободных от нитрогрупп.

Сопоставление вязкостных характеристик растворов ПНФХ и ПФХ в *m*-крезоле показало, что растворы ПНФХ обладают более высокими приведенными вязкостями; это, с одной стороны, может быть обусловлено более высокой электрофильной реакционной способностью, чем у 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенилоксида (вследствие активирующего влияния нитрогрупп), а с другой – увеличением межмолекулярного взаимодействия в ПНФХ по сравнению с ПФХ вследствие полярности нитрогрупп.

Анализ T<sub>c</sub> ПФХ и ПНФХ, определенных термомеханическим методом, показал, что введение

нитрогрупп в ПФХ сопровождается некоторым (10–15°C) повышением T<sub>c</sub>, обусловленным полярностью нитрогрупп. Кроме того, анализ зависимости T<sub>c</sub> от строения исходного бис-(*o*-фенилендиамина) показал, что T<sub>c</sub> изменяются в зависимости от природы X в ряду SO<sub>2</sub> > -O- > CH<sub>2</sub>.

Анализируя зависимость температуры потери 5% исходной массы (TGA, воздух, ΔT = 4.5 град/мин) от строения полимеров, выяснили, что введение нитрогрупп в ПФХ приводит к незначительному (15–20°C) понижению термостойкости полимеров.

Полимераналогичные превращения ПНФХ с применением реакций нуклеофильного ароматического нитрозамещения находятся в стадии исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harris F.W., Korleski J.E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 982.
2. Кештov М.Л., Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Кештова С.В., Саркисян Г.Б., Ронова И.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1319.
3. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1461.

4. Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Рusanов А.Л., Кириш Ю.Э., Януль Н.А., Смирнов С.А. // Пат. 1819418. Россия. 1995.
5. Беломоина Н.М., Рusanов А.Л., Януль Н.А., Кириш Ю.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 355.
6. Кириш Ю.Э., Януль Н.А., Беломоина Н.М., Рusanов А.Л. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 2. С. 169.
7. Kopitzke R.W., Lincous C.A., Nelson G.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 7. P. 1197.
8. Kopitzke R.W., Lincous C.A., Anderson H.R., Nelson G.L. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 5. P. 1677.
9. Renaud R., Le Roy R.L. // Int. J. Hyd. Energy. 1982. V. 7. № 2. P. 155.
10. Рusanov А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 862
11. Rusanov A.L., Likhachev D.Yu., Kostoglodov P.V., Mullen K., Klapper M. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 179. P. 83.
12. Rusanov A.L., Belomoina N.M., Yanol N.A., Likhachev D.Yu. Prepr. Conf. "Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems". Asilomar, USA, 2003. Pr. 15.
13. Rusanov A.L., Keshtov M.L., Belomoina N.M., Likhachev D.Yu. // High Perform. Polym. 2005. V. 17. № 3. P. 449.
14. Labadie J.W., Kim S.Y., McKean D.R., Hedrick J.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 357.
15. Labadie J.W., Hedrick J.L. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 54–55. P. 313.
16. Рusanов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Петровский П.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 66.
17. Keshtov M.L., Rusanov A.L., Mikitaev A.K., Belomoina N.M., Keshtova S.V., Pivina T.M. Abst. Paper Int. Symp. Polycondensation. Paris, 1996. P. 373.
18. Рusanов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1584.
19. Рusanов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Кештова С.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 810.
20. Bennett J.F., Zahler R.E. // Chem. Revs. 1951. V. 49. P. 273.
21. Takekoshi T. // Polym. J. 1987. V. 19. P. 191.
22. Рusanov А.Л., Такекоши Т. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1449.
23. Власов В.М. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 764.
24. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П., Беломоина Н.М. // Докл. АН ССР. 1980. Т. 251. № 4. С. 884.
25. Bruma M., Sava I., Hamciuk E., Belomoina N.M., Krongaiz E.S. // Angew. Maromol. Chem. 1991. В. 193. С. 113.
26. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1963.
27. Кронгауз Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
28. Harris F.W., Lanier I.H. // Structure – Solubility Relationships in Polymers / Ed. by Harris F.W., Seymour R.B. New York: Acad. Press, 1977. P. 163.

## Poly(4-nitrophenyl)quinoxalines

A. L. Rusanov<sup>a</sup>, E. G. Bulycheva<sup>a</sup>, N. M. Belomoina<sup>a</sup>,  
A. A. Askadskii<sup>a</sup>, A. Yu. Leikin<sup>b</sup>, and D. Yu. Likhachev<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> United Center of Research and Development,  
Leninskii pr. 55/1, str. 2, Moscow, 119333 Russia

<sup>c</sup> Institute of Materials Research, National Autonomous University of Mexico,  
University City, Mexico, D.F. 04510 Mexico

**Abstract**—By the reaction of 4,4-bis(4-nitrophenylglyoxalyl)diphenyl ether with different bis(*o*-phenylenediamine)s, new poly(4-nitrophenyl)quinoxalines were synthesized, which are of interest as precursors for polymers containing protogenic groups. Some properties of obtained polymers were studied. It was shown that the solubility of poly(4-nitrophenyl)quinoxalines in organic solvents and their viscosity characteristics are comparable with the parameters of polyphenylquinoxalines that do not bear nitro groups. A study of the thermal properties of the polymers showed that the introduction of nitro groups into polyphenylquinoxalines is accompanied by some increase in the glass transition temperature and a decrease in the onset temperature of runaway thermal degradation.