

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО ПОЛИДИАЗАПИРЕНКЕТОНА¹

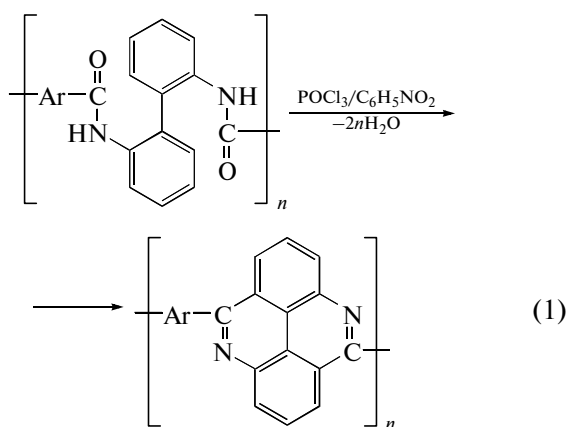
© 2011 г. Р. С. Бегунов, А. Н. Валяева, М. Ю. Борисова, Т. М. Калачик, А. Л. Русанов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
150000 Ярославль, Советская ул., 14

Поступила в редакцию 03.08.2010 г.
Принята в печать 25.10.2010 г.

Ni-катализируемый гомополиконденсацией не описанного ранее 4,4'-дихлор-3,3'-ди(бензамидо)бензофенона синтезирован ди(бензамидо)замещенный поли(дифениленкетон). Циклодегидратацией этого полимера в среде полифосфорной кислоты и реактива Итона получен органорастворимый дифенилзамещенный полидиазапиренкетон с высокими термическими характеристиками.

Полимеры, содержащие диазапиреновые циклы, не привлекли сколько-нибудь значительного внимания исследователей. В частности, не полностью зациклизованные полимеры этого класса были синтезированы полициклодегидратацией поли-(2,2'-диаминодифенилов) [1], протекающей в соответствии со схемой

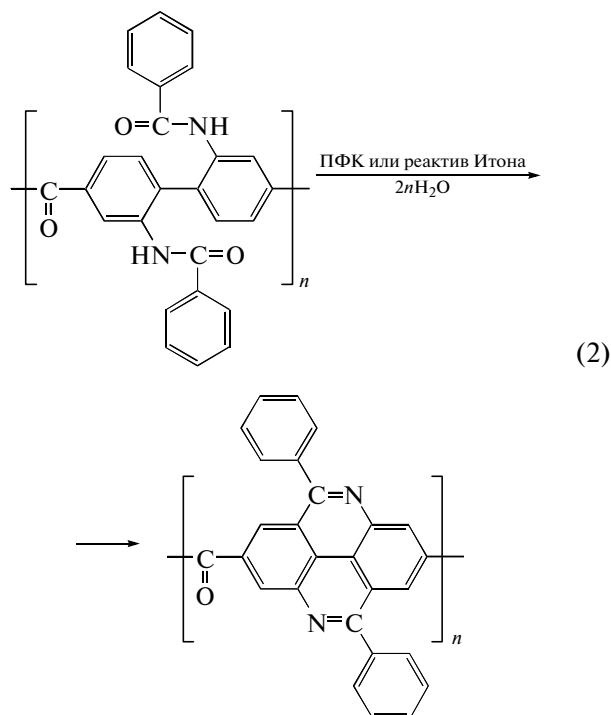


Эти исследования не получили дальнейшего развития. Между тем индивидуальные соединения, содержащие диазапиреновые циклы, характеризуются высокой термо- и хемостойкостью, а плоская и сопряженная структура этого гетероцикла позволяет надеяться на наличие у полидиазапиренов привлекательных оптических свойств. В то же время наличие объемных электроноакцепторных группировок делает

возможным использование подобных полимеров как диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью. Исходя из вышеперечисленных соображений, в настоящей работе предпринята попытка разработки нового подхода к синтезу полимеров с диазапиреновыми циклами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основу нового подхода к синтезу полидиазапиренов была положена реакция полициклодегидратации ди(бензамидо)замещенного поли(дифениленкетона)

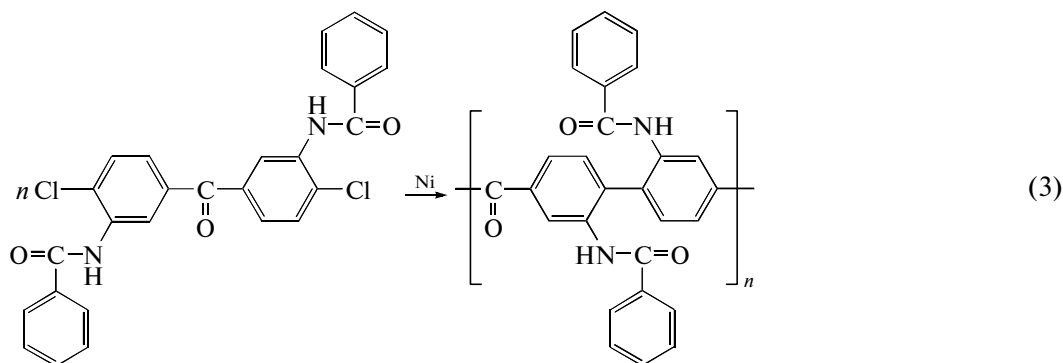


¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг. (контракт П1151).

E-mail: begunov@bio.uniyar.ac.ru (Бегунов Роман Сергеевич).

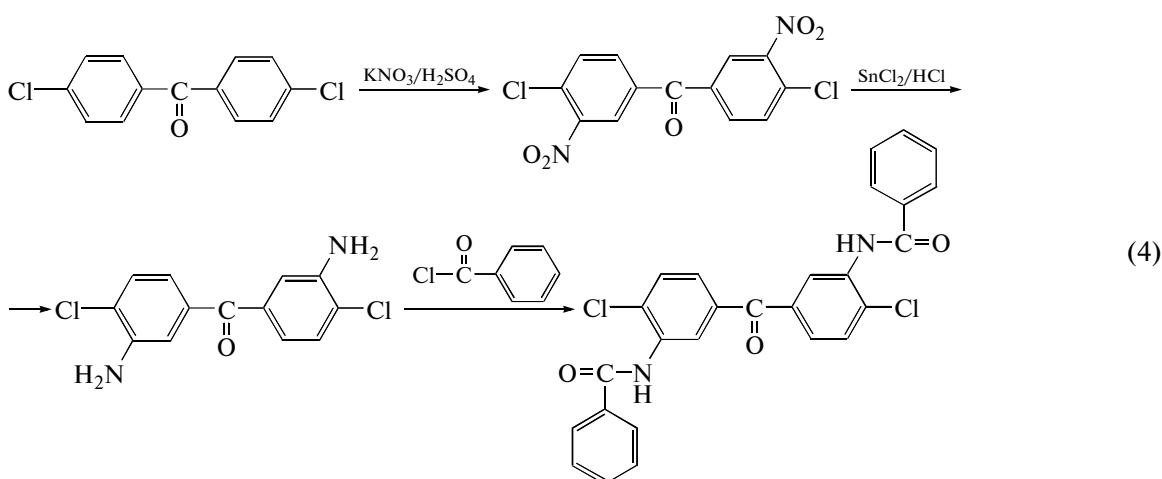
Исходный полимер был в свою очередь получен Ni-катализируемой гомоконденсацией

[2, 3–6] 4,4'-дихлор-3,3'-ди(бензамидо)бензофенона



Не описанный ранее 4,4'-дихлор-3,3'-ди(бензамидо)бензофенон был синтезирован нитрованием 4,4'-дихлорбензофенона, восстановлением получен-

ного таким образом 4,4'-дихлор-3,3'-динитробензофенона [7] до 4,4'-дихлор-3,3'-диаминобензофенона и бензоилированием последнего



Структура всех соединений, представленных на схеме (4), была подтверждена данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР ¹H и масс-спектрологии (см. Экспериментальную часть).

Ni-катализируемая реакция гомоконденсации хлорароматических соединений [3–6], эффективность которой впервые продемонстрирована J. Colon с соавторами [8, 9], была в рамках данного исследования распространена на 4,4'-дихлор-3,3'-ди(бензамидо)бензофенон (схема (3)).

Этот мономер имеет ряд структурных особенностей, влияющих на протекание поликонденсационного процесса.

Важной специфической особенностью используемого мономера является наличие в нем “мостиковой” карбонильной группы, поскольку известно [3–6], что электроноакцепторные заместители активируют атомы хлора, облегчая тем

самым протекание поликонденсационного процесса.

Отметим, что бензамидные заместители играют двоякую роль. С одной стороны, их наличие улучшает растворимость целевых полимеров и они (в отличие от продуктов гомоконденсации 4,4'-дихлорбензофенона [10]) не выпадают из реакционных растворов в ходе поликонденсации, что устраняет препятствия к получению высокомолекулярных продуктов. С другой стороны, бензоиламинные группы, находящиеся в орто-положениях к атомам хлора, экранируют последние, препятствуя протеканию поликонденсации.

Гомоконденсацию 4,4'-дихлор-3,3'-ди(бензоиламино)бензофенона осуществляли по аналогии с [10]. Реакция протекала гомогенно и приводила к образованию полимера, хорошо растворимого в N-метилпирролидоне (МП), ДМФА и ДМАА.

Строение полимера было подтверждено данными ИК-спектроскопии, в частности наличием в его спектре максимумов поглощения в области 1650 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ в диарилкетоне) [11], а также в областях 1668 , 1525 и 1305 см^{-1} , относящихся к вторичным амидам [12–14]. Кроме того, в спектре полимера содержится максимум поглощения в области 3280 см^{-1} , относящийся к NH амидных групп [15].

Приведенная вязкость раствора 0.5% полученного полимера при 25°C в МП составляла 0.4 дл/г.

Полициклодегидратацию полидифениленкетона, содержащего бензоиламинные *орто*-заместители, осуществляли путем нагревания его в полифосфорной кислоте (ПФК) при 180°C в течение 10 ч и в реактиве Итона [16, 17] при 140°C в течение 10 ч (схема (2)).

Реакции полициклодегидратации протекали гомогенно и приводили к образованию целевого дифенилзамещенного полидиазапиренкетона, растворимого в *m*-крезоле и в смеси ТХЭ : фенол (3 : 1). Приведенная вязкость полученного полимера при 25°C в *m*-крезоле составляла 0.6 дл/г. Отметим, что растворимость в фенольных растворителях жесткоцепного полидиазапиренкетона в значительной степени может быть связана с наличием в нем фенильных заместителей, благоприятно влияющих на растворимость ароматических полимеров [18].

Структура полученного полимера была подтверждена данными ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре зациклизованного полимера полностью исчезают полосы в областях 1668 (Амид), 3280 см^{-1} и появляются полосы в областях 1635 , 1570 см^{-1} , характерные для фенантридинового цикла [14]. Кроме указанных полос в спектре образуются максимумы поглощения в областях 1480 , 1435 и 1340 см^{-1} .

Эти полосы были идентифицированы в спектре модельного соединения 5,10-дифенил-4,9-диазапирена и, в совокупности с полосами поглощения фенантридинового цикла (1635 , 1570 см^{-1}), составляют систему полос, характерных для 4,9-диазапиренового цикла [14].

Исследование термических характеристик синтезированного дифенилзамещенного полидиазапиренкетона с применением метода термомеханического и динамического термогравиметрического анализ показал, что температура размягчения полимера составляет 375°C , это весьма близко к его температуре стеклования (361°C), рассчитанной по методу атомных констант [19]. Температура начала интенсивной деструкции (потеря массы 5%) составляет 410°C , что также весьма близко к расчетным данным [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4,4'-дихлор-3,3'-динитробензофенона

К раствору 0.06 моля 4,4'-дихлорбензофенона в 150 мл концентрированной серной кислоты прибавляли 0.138 моля KNO_3 в 50 мл H_2SO_4 . Реакционную массу перемешивали в течение 3 ч при 80°C . Затем ее выливали в воду со льдом, осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из смеси пропанола-2 и ДМФА (3 : 1).

Выход 94.0%. $T_{\text{пл}} = 128\text{--}130^\circ\text{C}$ (по лит. данным [7]) $T = 132\text{--}133^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) δ , м.д. (J , Гц): 8.15 д (2H, $\text{H}^{2,2'}$, 1.5); 7.90 дд (2H, $\text{H}^{6,6'}$, 9.5, 1.5); 7.67 д (2H, $\text{H}^{5,5'}$, 8.55). М 341.10.

Найдено, %: С 45.89; Н 1.98; N 8.04.

Для $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$

вычислено, %: С 45.77; Н 1.77; N 8.21.

Синтез 4,4'-дихлор-3,3'-диаминобензофенона

К 0.032 моля 4,4'-дихлор-3,3'-динитробензофенона в 40 мл изопропилового спирта при 40°C прибавляли раствор 0.224 моля хлорида олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 40 мл 18% HCl . Через 0.15 ч реакционную смесь подщелачивали раствором аммиака 25% до $\text{pH} = 7\text{--}8$ и экстрагировали несколькими порциями хлороформа ($\Sigma = 400$ мл). Продукт выделяли отгонкой хлороформа.

Выход 95.5%. $T_{\text{пл}} = 163\text{--}164^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) δ , м.д. (J , Гц): 7.35 д (2H, $\text{H}^{5,5'}$, 10.0); 7.15 д (2H, $\text{H}^{2,2'}$, 1.0); 6.85 дд (1H, $\text{H}^{6,6'}$, 7.0, 1.2); 5.63 с (4H, 2 NH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 281 (49) [$\text{M}]^+$; 154 (76); 126 (47); 90 (100); 74 (26); 63 (68).

Найдено, %: С 55.69; Н 3.36; N 9.81.

Для $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$

вычислено, %: С 55.53; Н 3.58; N 9.96.

Синтез 4,4'-дихлор-3,3'-добензамидбензофенона

К раствору 0.02 моля 4,4'-дихлор-3,3'-диаминобензофенона в 60 мл диоксана и в присутствии 3 мл триэтиламина прибавляли 0.04 моля хлористого бензоила. Реакцию проводили в течение 5 ч при 80°C . Продукт выделяли высаждением в воду, осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из смеси пропанола-2 : ДМФА (2 : 1).

Выход 97.5%. $T_{\text{пл}} = 210\text{--}211^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) δ , м.д. (J , Гц): 10.27 с (2H, 2 NH); 8.07 с (2H, $\text{H}^{2,2'}$); 8.01 д (4H, $\text{H}^{(2),(2)'(6),(6)'}$, 7.0); 7.80 д (2H, $\text{H}^{5,5'}$, 6.0); 7.68 дд (2H, $\text{H}^{6,6'}$, 7.0, 1.0); 7.64 т (2H, $\text{H}^{(4),(4)'}$, 7.0); 7.56 т (4H, $\text{H}^{(3),(3)'(5),(5)'}$, 7.0).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 489 (10) $[M]^+$; 453 (57); 154 (19), 123 (21), 105 (100), 77 (85), 51 (21).

Найдено, %: C 66.20; H 3.64; N 5.68.

Для $C_{27}H_{18}Cl_2N_2O_3$

вычислено, %: C 66.27; H 3.70; N 5.72.

Синтез поли(бифенилкетона)

0.15 ммоль 4,4'-дихлор-3,3'-добензамидобензофенона, 0.15 ммоль $NiCl_2$, 0.30 ммоль PPh_3 , 0.15 ммоль 2,2'-бипиридила и 0.47 ммоль цинковой пыли помещали в двугорлую круглодонную колбу, в которую шприцем вводили свежеперегнаный МП. Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение 2 ч. Смесь разбавляли МП и реакционный раствор по каплям высаживали в раствор HCl при перемешивании. Выделившийся твердый полимер отфильтровывали, после чего промывали метанолом и ацетоном. Полимер сушили при 80°C в вакууме.

Синтез дифенилзамещенного полидиазапирена в реактиве Итона

5 г добензамидозамещенного поли(бифенилкетона) и 30 мл реактива Итона перемешивали в токе N_2 при 140°C в течение 10 ч. Полученный раствор выливали в 300 мл дистиллированной воды и нейтрализовали Na_2CO_3 . Полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 100°C в течение 2 дней.

Синтез дифенилзамещенного полидиазопирена в ПФК

Смесь 5 г добензамидозамещенного поли(бифенилкетона) и 100 г ПФК перемешивали в токе N_2 при 180°C в течение 10 ч. Полученный раствор выливали в 500 мл дистиллированной воды и нейтрализовали Na_2CO_3 . Полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 100°C в течение 2 дней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников Г.С., Федотова О.Я., Майвелашвили Г.С. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 536.
2. Robinson R. // J. Chem. Soc. 1960. P. 2553.
3. Yamamoto T. // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. P. 1153.
4. Schluter A.D., Wegner G. // Acta Polymerica. 1993. V. 44. P. 59.
5. Русанов А.Л., Хатина И.А. // Успехи химии. 1966. Т. 65. № 9. С. 852.
6. Heitz W. // Synthesis of Polymers / Ed. by A.D. Schluter. Weinheim; New York: Wiley-VCH, 1998.
7. Nowakowski J., Lesiak T. Пат. 138, 219 ПНР. 1987 // РЖХим. 1988. 16Н129П.
8. Colon J., Kelsey D.R. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 2627.
9. Colon J., Kwiatkowski G.T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. P. 367.
10. Philipps R.W., Shears V.V., Samulski E.T., De Simone J.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 367.
11. Ueda M., Ichikawa F. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 926.
12. Mark H.F., Atlas S.M., Ogata N. // J. Polym. Sci. 1962. V. 61. P. 49.
13. Савинов В.М., Соколов Л.Б., Иванов А.В., Гиттис С.С., Краснов Е.П., Кузнецов Г.А., Ушаков А.Г. // Пласт. массы. 1967. № 6. С. 25.
14. Матвелашвили Г.С., Белевский С.Ф., Федотова О.Я., Колесников Г.С. // Хим. гетероцикл. соед. 1969. № 6. С. 1044.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
16. Eaton P.E., Carlson G.R. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 4071.
17. Русанов А.Л., Комарова Л.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1899.
18. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 3. С. 812.
19. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.