

УДК 541.64:547.728.3+547.61

DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-4-117-120

СИНТЕЗ СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ НА ОСНОВЕ ПСЕВДОХЛОРАНГИДРИДА 4',4''-БИС(2-КАРБОКСИБЕНЗОИЛ)[ДИ(4-ФЕНОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИДА]

© Т.А. Янгиров, Н.Г. Гилева, В.А. Крайкин

Полимеры класса полиариленфталидов, благодаря своим уникальным характеристикам, остаются объектом пристального изучения до сегодняшнего дня. Известен еще один класс фталидсодержащих полигетероариленов – полиарилендифталиды, в которых с ароматическим фрагментом основной цепи чередуется одна изолированная, а две связанные между собой фталидные группы. Полиарилендифталиды значительно отличаются от полиариленфталидов по своей морфологической структуре, термическим свойствам и степени кристалличности. Актуальной задачей становится создание арилленфталид-арилендифталидных сополимеров, с регулируемым содержанием фталидных и дифталидных групп в основной цепи. Решение этой задачи может в перспективе открыть пути к сополимерам с заданной морфологической структурой и с регулируемыми адгезионными и физико-механическими характеристиками. В представленной работе для получения арилленфталид-арилендифталидных сополимеров был разработан новый мономер – псевдохлорангидрид 4',4''-бис(2-карбоксібензоил)[ди(4-феноксифенил)фталид]. Его схема синтеза включает конденсацию о-фталойлхлорида с дифенилоксидом и последующее взаимодействие полученного 3,3'-бис-(4-феноксифенил)фталид с избытком фталевого ангидрида, приводящее к образованию 4',4''-бис(2-карбоксібензоил)[ди(4-феноксифенил)фталид], который при нагревании в хлористом тиониле превращается в целевой псевдохлорангидрид. Дальнейшие синтезы полимеров на основе синтезированного псевдохлорангидрида проводили методами поликонденсации двумя путями. Первый путь представляет собой гомо-конденсацию под действием йодида натрия, которая протекает с формированием 3,3'-дифталидных связей. Другой путь синтеза сополиариленфталидов включает интерполиконденсацию псевдохлорангидрида с бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталидом по реакции электрофильного замещения с использованием в качестве катализатора пятихлористой сурьмы. В результате с высокими выходами были получены регулярно чередующиеся сополимеры, в основной цепи которых содержатся как арилленфталидные, так и арилендифталидные звенья. Структура сополиариленфталидов подтверждается данными спектроскопии ЯМР ^{13}C . В полученных спектрах наиболее характеристичными и информативными являются стоящие обособленно сигналы ряда атомов фталидных групп: четвертичных sp^3 -гибридизированных атомов углерода изолированных фталидных групп (~91.0 м.д.), (\pm)- и *мезо*-дифталидных групп (~90.6 и ~90.0 м.д.), а также соответствующих карбонильных углеродных атомов (~169.6, ~169.0 и ~168.6 м.д.).

Ключевые слова: псевдохлорангидриды, поликонденсация, полиариленфталиды, полиарилендифталиды, сополимеры.

Полимеры класса полиариленфталидов обладают уникальными характеристиками, в частности хорошей растворимостью в органических растворителях, высокой термической стабильностью, а также проявляют ряд интересных оптических и электрофизических свойств [1–4]. Поэтому такие полимеры остаются объектом пристального изучения до сегодняшнего дня. Недавно нами был получен новый класс фталид-

содержащих полигетероариленов – полиарилендифталиды [5]. В этих полимерах с ароматическим фрагментом основной цепи чередуется не одна изолированная фталидная группа, как в традиционных полиариленфталидов, а две связанные между собой фталидных группы. Было показано, что полиарилендифталиды значительно отличаются от полиариленфталидов по своей морфологической структуре, термическим свой-

ЯНГИРОВ Тагир Айратович – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: tagiryangirov@gmail.com

ГИЛЕВА Наталья Георгиевна – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: gilevang@anrb.ru

КРАЙКИН Владимир Александрович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: kraikin@anrb.ru

ствам и степени кристалличности. В связи с этим актуальной задачей становится создание ариленфталид-ариленидифталидных сополимеров с заданным содержанием фталидных и дифталидных групп в основной цепи и регулируемые морфологической структурой, адгезионными и физико-механическими характеристиками. В настоящей работе для получения ариленфталид-ариленидифталидных сополимеров был использован новый мономер – псевдохлорангидрид 4',4''-бис(2-карбоксобензоил)[ди(4-феноксифенил)фталита] **1**. Синтез мономера осуществляли по следующей схеме (рис. 1).

Предварительно конденсацией *o*-фталойлхлорида с дифенилоксидом получили 3,3-(4-феноксифенил)фталид. Последующее взаимодействие с избытком фталевого ангидрида

привело к образованию 4',4''-бис(2-карбоксобензоил)[ди(4-феноксифенил)фталита], который при нагревании в хлористом тиониле был превращен в целевой псевдохлорангидрид.

Дальнейшие синтезы полимеров на основе псевдохлорангидрида **1** проводили методами поликонденсации двумя путями. Первый путь представляет собой гомоконденсацию, которая протекает с формированием 3,3'-дифталидных связей под действием йодида натрия (рис. 2).

Другой путь синтеза сополиариленфталидов включает интерполиконденсацию псевдохлорангидрида с бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталидом [6] по реакции электрофильного замещения с использованием в качестве катализатора пятихлористой сурьмы (рис. 3).

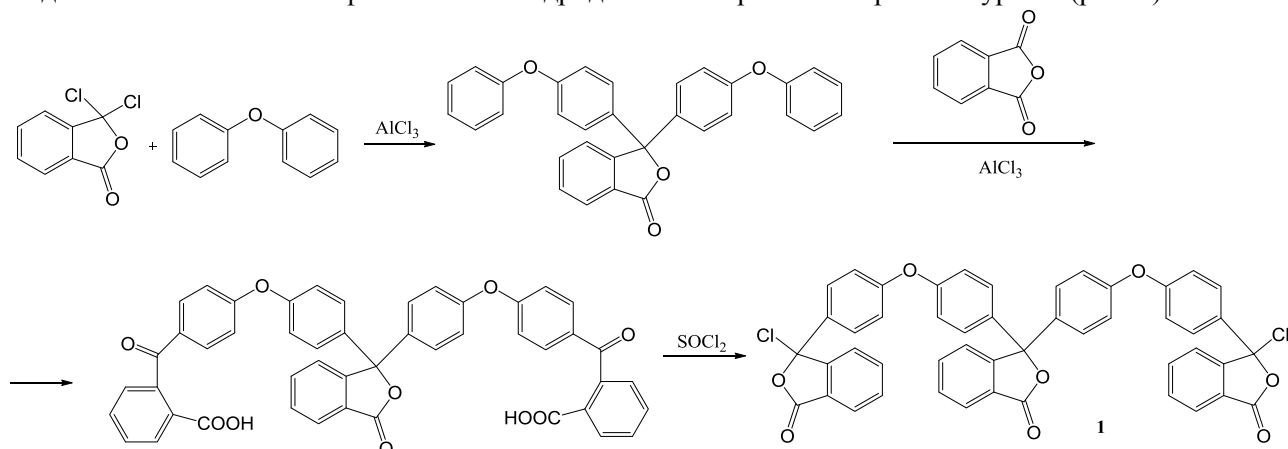


Рис. 1. Синтез псевдохлорангидрида 4',4''-бис(2-карбоксобензоил)[ди(4-феноксифенил)фталита]

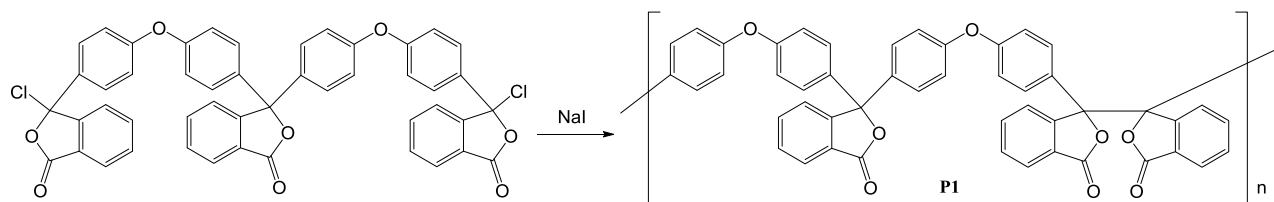


Рис. 2. Синтез полимера **P1**

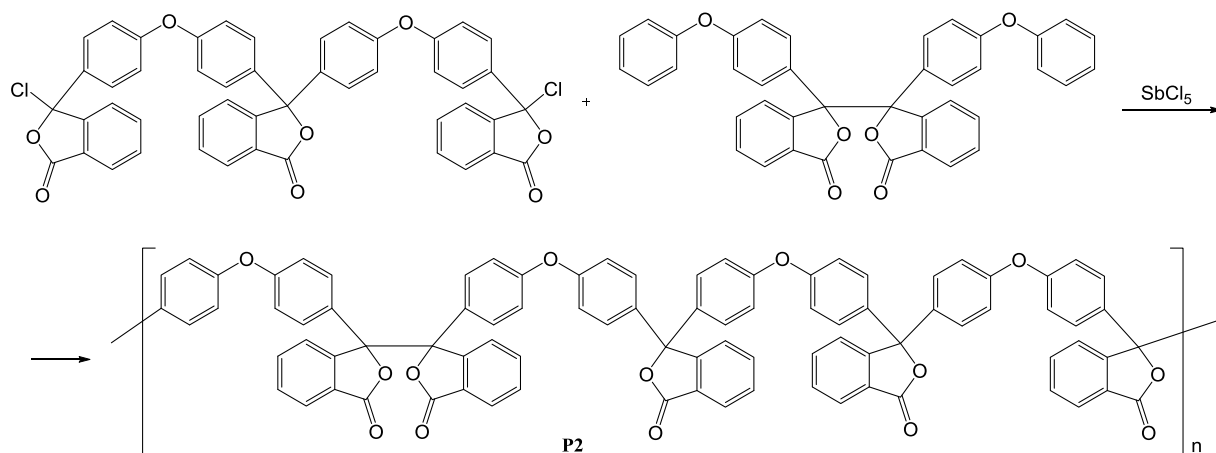


Рис. 3. Синтез полимера **P2**

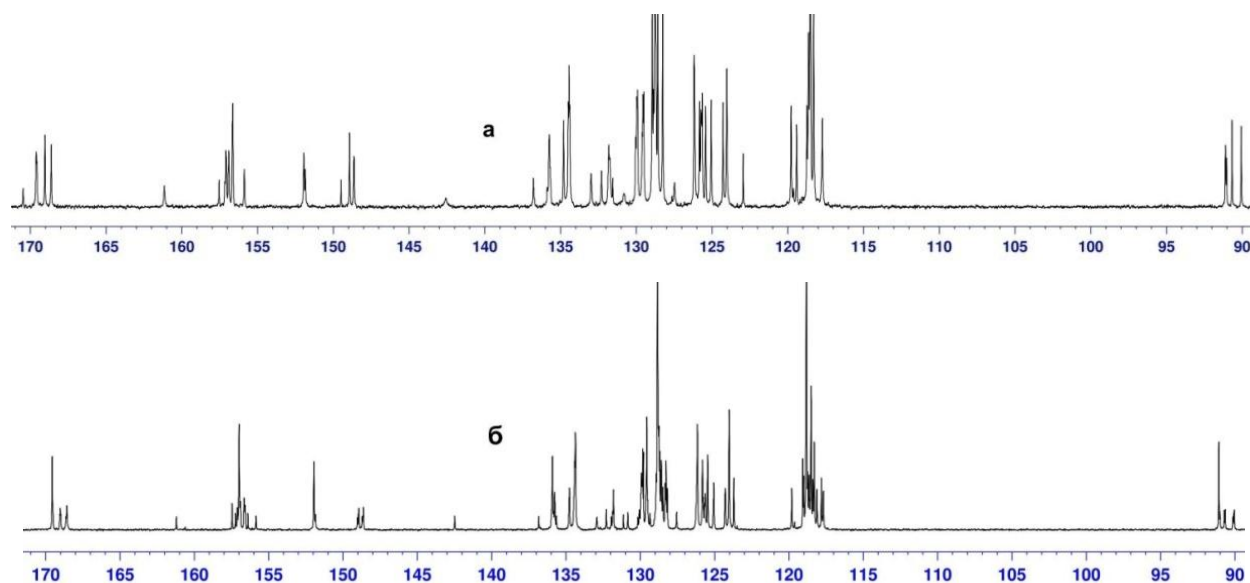


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C полимеров **P1** (а) и **P2** (б)

В результате с практически количественными выходами были получены регулярно чередующиеся полимеры **P1** и **P2**, в основной цепи которых содержатся как арилфталидные, так и арилендифталидные звенья. В табл. приведены молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров по данным гелепроникающей хроматографии.

Т а б л и ц а

Молекулярно-массовые характеристики полученных сополиариленфталидов

Полимер	M_w	M_n	M_w/M_n
P1	17600	14700	1.2
P2	2600	1100	2.6

Структура сополиариленфталидов **P1** и **P2** подтверждается данными спектроскопии ЯМР ^{13}C . Спектры полимеров приведены на рис. 4.

В представленных спектрах наиболее характеристичными и информативными являются стоящие обособленно сигналы ряда атомов фталидных групп: четвертичных sp^3 -гибридизированных атомов углерода изолированных фталидных групп (~ 91.0 м.д.), (\pm)- и мезодифталидных групп (~ 90.6 и ~ 90.0 м.д.), а также соответствующих карбонильных углеродных атомов (~ 169.6 , ~ 169.0 и ~ 168.6 м.д.).

Литература

1. Салазкин С.Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов // Высокомолекуляр-

ные соединения, Серия Б. 2004. Т. 46, № 7. С. 1244–1269.

2. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. Синтез полиариленфталидов, перспективных в качестве «умных» полимеров // Высокомолекулярные соединения, Серия А. 2008. Т. 50, № 3. С. 399–417.

3. Салазкин С. Н., Шапошникова В. В. Синтез фталидсодержащих полимеров, перспективных для создания функциональных материалов различного назначения // Нанотехнологии: Наука и производство. 2009. Т. 3, № 4. С. 3–25.

4. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // Успехи физических наук. 2006. Т. 176, № 12. С. 1249–1266.

5. Kraikin V.A., Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Ivanova V.P., Sedova E.A., Gileva N.G., Ionova I.A. Polyarylenedipthalides: A new class of phthalide-type polyheteroarylenes // High Performance Polymers. 2017. V. 29, № 6. P. 677–690.

6. Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Sedova E.A., Khalilov E.M., Meshcheryakova E.S., Ivanov S.P., Salazkin S.N., Kraikin V.A. The rotameric (R^*,S^*)- and (R^*,R^*)-biaryl-3,3'-dipthalides of polyphenylene series // Tetrahedron. 2019. V. 75, № 9. P. 1282–1292.

References

1. Salazkin S.N. Aromatic polymers on the base of pseudochlorine hydrides. Vysokomolekulyarnye soedineniya, B. 2004, vol. 46, no. 7, pp. 1244–1269.

2. Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Machulenko L.N., Gileva N.G., Kraikin V.A., Lachinov A.N. Synthesis of polyarylenephthalides promising as 'smart' polymers. Vysokomolekulyarnye soedineniya, Серия А. 2008, vol. 50, no. 3. pp. 399–417.

3. Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. Synthesis of phthalide-containing polymers promising in designing functional materials for different purposes. *Nanotekhnologii: Nauka i proizvodstvo*, 2009, vol. 3, no. 4, pp. 3–25.

4. Lachinov A.N., Vorobyeva N.V. Electronics of thin layers of wide-band polymers. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2006, vol. 176, no. 12, pp. 1249–1266.

5. Kraikin V.A., Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Ivanova V.P., Sedova E.A., Gileva N.G., Ionova I.A.

Polyarylenediphtalides: A new class of phthalide-type polyheteroarylenes. *High Performance Polymers*, 2017, vol. 29, no. 6, pp. 677–690.

6. Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Sedova E.A., Khalilov E.M., Meshcheryakova E.S., Ivanov S.P., Salazkin S.N., Kraikin V.A. The rotameric (*R**,*S**)- and (*R**,*R**)-biaryl-3,3'-diphtalides of polyphenylene series. *Tetrahedron*, 2019, vol. 75, no. 9, pp. 1282–1292.

SYNTHESIS OF COPOLYARYLENEPHTHALIDES ON THE BASE OF 4',4''-BIS-(2-CARBOXYBENZOYL)[DI(4-PHENOXYPHENYL)PHTHALIDE] PSEUDOCHLORIDE

© T.A. Yangirov, N.G. Gileva, V.A. Kraikin

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Polymers of the class of polyarylenphthalides, due to their unique characteristics, remain the object of detailed study until today. One more class of phthalide-containing polyheteroarylenes is known – polyarylenediphtalides, in which not one isolated, but two adjacent phthalide groups interchange with an aromatic fragment of the main chain. Polyarylenediphtalides significantly differ from polyarylenephthalides in their morphological structure, thermal properties and degree of crystallinity. A topical problem is the creation of arylenephthalide-arylenediphtalide copolymers, with an adjustable content of phthalide and diphtalide groups in the main chain. The solution of this problem may potentially open the way to copolymers with a given morphological structure and with adjustable adhesive and physico-mechanical characteristics. In the present work, a new monomer, 4',4''-bis-(2-carboxybenzoyl)[di(4-phenoxyphenyl)phthalide] pseudochloride, was developed for the preparation of arylenephthalide-arylenediphtalide copolymers. Its synthesis scheme involves the condensation of *o*-phthaloyl chloride with diphenyl oxide and the subsequent reaction of the resulting 3,3-bis-(4-phenoxyphenyl)phthalide with an excess of phthalic anhydride, resulting in the formation of 4',4''-bis-(2-carboxybenzoyl)[di(4-phenoxyphenyl)phthalide], which when heated in thionyl chloride turns into the target pseudochloride. Further syntheses of polymers based on the synthesized pseudochloride were carried out by polycondensation methods in two ways. The first way is a homocondensation under the action of sodium iodide, which proceeds with the formation of 3,3'-diphtalide bonds. Another way for the synthesis of copolyarylenephthalides involves the interpolycondensation of pseudochloride with bis-(4-phenoxyphenyl)-3,3'-diphtalide by the electrophilic substitution reaction using antimony pentachloride as a catalyst. As a result, regularly alternating copolymers were obtained in high yields, the main chain of which contains both the arylenephthalide and arylenediphtalide units. The structure of copolyarylenephthalides is confirmed by the data of ¹³C NMR spectroscopy. In obtained spectra, the signals of a number of phthalide groups atoms are the most characteristic and informative. That are quaternary sp³-hybridized carbons of isolated phthalide groups (~91.0 ppm), (±)- and *meso*-diphtalide groups (~90.6 and ~90.0 ppm), and the corresponding carbonyl carbon atoms (~169.6, ~169.0 and ~168.6 ppm).

Key words: pseudochlorides, polycondensation, polyarylenephthalides, polyarylenediphtalides, copolymers.