УДК 547.31–39

СИНТЕЗ НОВЫХ ФТАЛИДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

© 2019 г. Н. Г. Гилева[a], И. И. Носовская[a], А. А. Фатыхов[a], С. Н. Салазкин[b], В. А. Крайкин[a, *]

[a] *ФГБУН «Уфимский Институт химии РАН» (УфИХ РАН), 450054, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 71*
**e-mail: kraikin@anrb.ru*

[b] *ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» (ИНЭОС РАН), 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова 28*

Поступила в редакцию 12 сентября 2018 г.
После доработки 28 сентября 2018 г.
Принята к публикации 18 октября 2018 г.

По реакции электрофильного замещения впервые синтезированы симметричные и несимметричные гетероароматические фталиды ди- и тримерного состава, содержащие дифенилоксидные, дифенилсульфидные фрагменты.

Ключевые слова: гетероароматические соединения, макромономеры, электрофильное замещение, последовательно-упорядоченные сополимеры, полиариленфталиды.

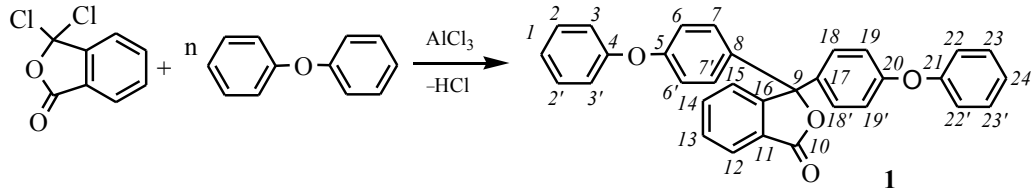
DOI: 10.1134/S0514749219020083

Разработка новых подходов для синтеза сополимеров с контролируемой последовательностью мономерных звеньев является одним из перспективных направлений, который раскрывает потенциал всевозможных свойств и различных новых применений полимерных материалов. В этой связи интересными для экспериментального изучения, и перспективными для практического применения представляются гомо- и сополиариленфталиды – полимеры [1–7], получаемые на основе фталидсодержащих сомономеров. Синтез таких новых гетероароматических соединений является очень важным звеном для получения периодических сополимеров методом сополиконденсации. В качестве таких соединений необходимо синтезировать симметричные и несимметричные гетероароматические фталиды ди- и тримерного состава – «макромономеры», содержащие дифенилоксидные, дифенилсульфидные фрагменты и фталидные группировки.

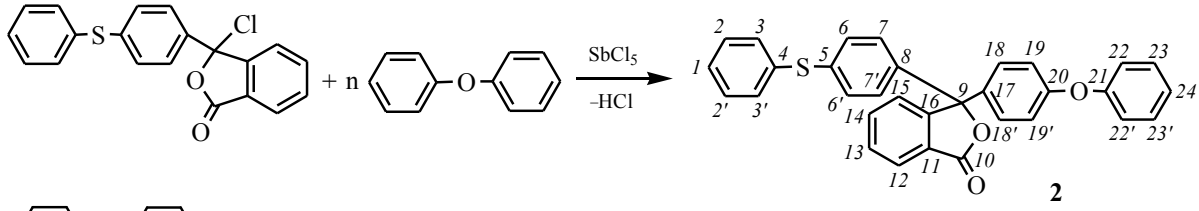
В настоящей работе с целью получения ранее неизвестных гетероароматических фталидсодержащих мономеров синтезированы соединения **1–7** по реакции электрофильного замещения Фриделя-Крафтса при взаимодействии псевдомоно- и дихлорангидридов *о*-кетокарбоновых кислот с гетероароматическими углеводородами по следующей схеме.

Гетероароматические углеводороды (дифенилоксид и дифенилсульфид) в реакциях электрофильного замещения с *о*-фталоилдихлоридом, псевдомоно – и дихлорангидридами *о*-кетокарбоновых кислот использовали в существенном избытке для предотвращения побочных реакций гомо- и поликонденсации и увеличения выхода целевого продукта. Синтезы соединений **1–7** проводили, используя катализаторы – кислоты Льюиса (безводные треххлористый алюминий и пятихлористую сурьму).

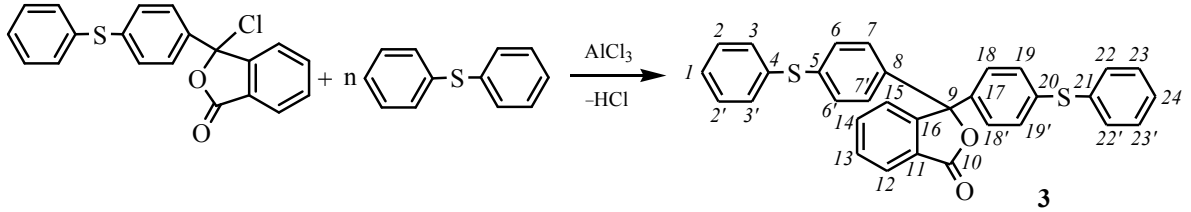
Для каждого из соединений **1–7** были разработаны методики их выделения из реакционной массы, а для их дополнительной очистки использовали метод колоночной хроматографии, используя различные элюирующие смеси растворителей, а также перекристаллизацию.



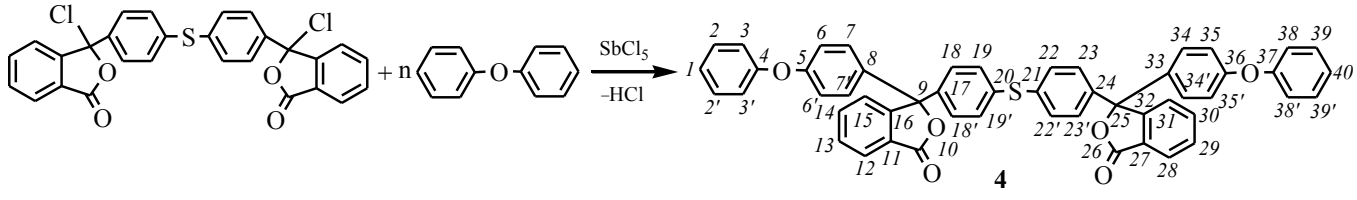
1



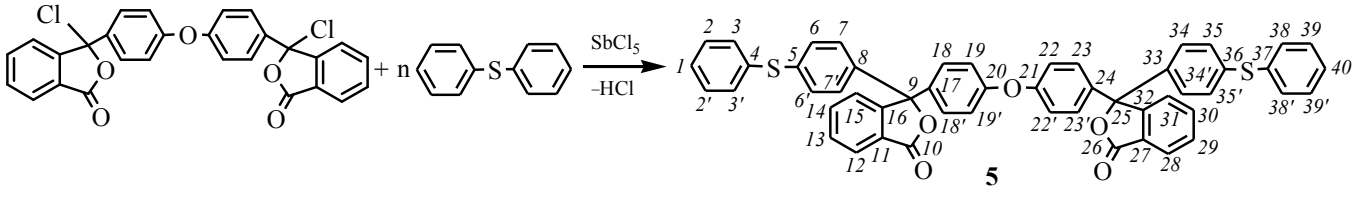
2



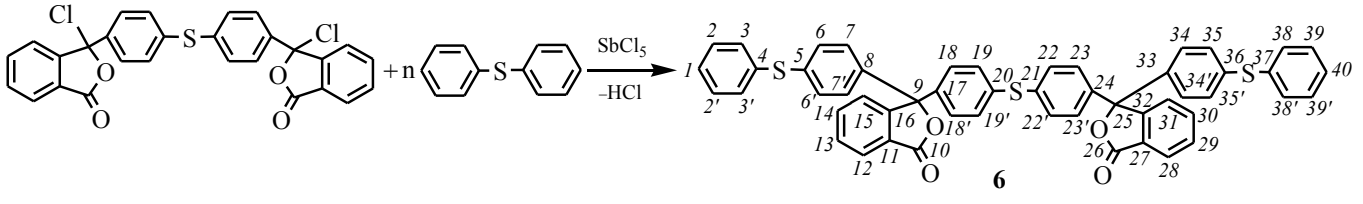
3



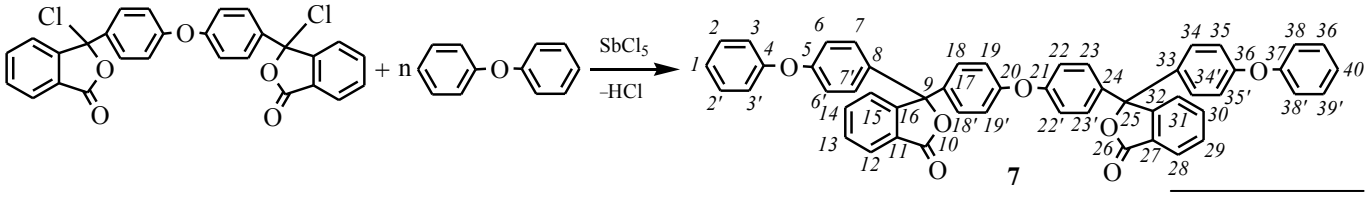
4



5



6



7

Гетероароматические фталиды ди- и тримерного состава выделены с выходами 70–81%. Строение и чистота полученных соединений подтверждены данными элементного анализа и физико-химическими методами анализа (УФ- и ЯМР ^{13}C спектроскопией) и тонкослойной хроматографией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance III (Bruker Biospin AG, Germany, Rheinstetten) (500 МГц). Спектры сняты в растворе $CDCl_3$. Внутренний стандарт тетраметилсилан,

температура 23°C. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Евро-2000. Регистрацию спектров поглощений сернокислотных растворов низкомолекулярных фталидсодержащих соединений производили на сканирующем спектрофотометре UV-mini-1240 фирмы «Shimadzu», оснащённом программным обеспечением UVProbe, при комнатной температуре в кварцевой кювете толщиной 1 см.

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам, [8–12] и они имели константы, соответствующие литературным данным [8–12].

Дифенилоксид. Товарный продукт марки «Ч» перегоняли в вакууме при 120°C/10 мм рт. ст. (257.9°C [12]).

Дифенилсульфид. Товарный продукт квалификации «ЧДА». Промывали 5% раствором гидрооксида натрия, водой, сушили хлоридом кальция(II), оксидом фосфора(V), перегоняли т. кип. 84°C (83.5°C [12]).

Фталевый ангидрид. Товарный продукт квалификации «ЧДА». Очищали сублимацией в вакууме при 90°C/1мм.рт.ст., т.пл. 130–131°C (131°C [12]).

Алюминий треххлористый. Получали сублимацией смеси технического безводного хлористого алюминия при 350–400°C в токе аргона.

Пятихлористая сурьма (товарный продукт марки «Ч») дважды перегоняли с дефлегматором при 78°C/1 мм рт. ст.

***o*-Фталоилдихлорид** получали по известной методике [9] и дважды перегоняли в вакууме при 105°C/1 мм рт. ст. (281.1°C [12]).

4'-(2-Карбоксибензоил)дифенилоксид, 4'-(2-карбоксибензоил)дифенилсульфид, 4',4"-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксид, 4',4"-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилсульфид и моно(ди)хлорангидриды: на их основе получали по ранее опубликованным методикам [1, 2]. Выход моно(ди) хлорангидридов после перекристаллизации и сушки 65–80%.

4'-(2-Карбоксибензоил)дифенилоксид. Аморфный белый порошок, т. пл. 160.5–162.0°C (161.0–163.0°C [2]). Найдено, %: C 75.92; H 3.94. $C_{20}H_{14}O_4$. Вычислено, %: C 75.46; H 4.43.

4'-(2-Карбоксибензоил)дифенилсульфид. Аморфный белый порошок, т. пл. 123.5–124.0°C (121.5–123.0°C [2]). Найдено, %: C 72.2; H4.09; S 9.51. $C_{20}H_{14}O_3S$. Вычислено, %: C 71.85; H 4.19; S 9.58.

4',4"-Бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксид. Аморфный белый порошок, т. пл. 259–261°C (259–262°C [2]). Найдено, %: C 70.71; H 3.67. $C_{28}H_{18}O_7$. Вычислено, %: C 72.11; H 3.89.

4',4"-Бис-(2-карбоксибензоил)дифенилсульфид. Аморфный белый порошок с т. пл. 263–265°C (263–265°C [2]). Найдено, %: C 70.1; H 3.67; S 6,53. $C_{28}H_{18}O_6S$. Вычислено, %: C 69.71; H 3.73; S 6,64.

3,3-Бис-(4-феноксифенил)-2-бензофуран-1(3*H*) (1). К раствору 5.033 г (0.01 моль) *o*-фталоилдихлорида и 3.745 г (0.022 моль) дифенилоксида в 10 мл дихлорэтана осторожно, не допуская повышения температуры выше 40°C, при перемешивании добавляли 3.72 г (0.028 моля) хлористого алюминия синтез проводили в течение 6 ч. По окончании синтеза реакционную массу тонкой струйкой выливали в смесь дистиллированной воды, льда и 10 мл концентрированной соляной кислоты. После разложения реакционной массы образовывался кремового цвета, липкий, смолообразный продукт, который отмывали декантацией водой, а непрореагировавший дифенилоксид отгоняли с водяным паром в течение 20–24 ч и сушили при комнатной температуре в вакууме 24 ч. Для дополнительной очистки использовали колоночную хроматографию R_f 0,48 (хлористый метилен–гексан, 4:1). Выход 78%; стеклообразная масса светло-жёлтого цвета с т. пл. 58–60°C. Найдено, %: C 81.30; H 4.52. $C_{32}H_{22}O_4$. Вычислено, %: C 81.69; H 4.71. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 91.16 (C^9); 118.15 д (C^6, C^{19}); 119.42 д (C^3, C^{22}); 123.86 д (C^1, C^{24}); 124.05 д (C^{15}); 125.51 д (C^{11}); 126.07 д (C^{12}); 128.73 д (C^7, C^{18}); 129.48 д (C^{13}); 129.87 д (C^2, C^{23}); 134.26 д (C^{14}); 135.26 (C^8, C^{17}); 152.16 (C^{16}); 156.36 (C^5, C^{20}); 157.78 (C^4, C^{21}); 169.66 (C^{10}). Электронные спектры поглощения в 98% H_2SO_4, λ_{max}, нм: 413.0; 516.5.

3-(4-Феноксифенил)-3-[(4-фенилтио)]-2-бензофуран-1(3*H*) (2). К раствору 5.34 г (0.015 моль) 3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталида и 7.7 г (0.045 моль) дифенилоксида в нитробензоле, нагретому до 100°C, добавляли 0.19 мл (10 мол. %) безводной пятихлористой сурьмы. Реакционную массу при этой температуре перемешивали 6 ч. Выделение реакционной массы аналогично **1**. Для дополнительной очистки использовали колоноч-

ную хроматографию R_f 0,53 (хлористый метилен–петролейный эфир, 3:2). Выход 77%; стеклообразная масса молочного цвета т. пл. 46–48°C. Найдено, %: C 79.1; H 4.58; S 6,65. $C_{32}H_{22}O_3S$. Вычислено, %: C 79.01; H 4.53; S 6.58. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 90.99 (C^9); 118.05 д (C^{19}); 119.36 д (C^{22}); 123.82 (C^{24}), 123.96 (C^{15}); 125.37 (C^{11}); 125.97 (C^{12}); 127.64 д (C^6); 127.84 (C^1); 128.74 д (C^{18}); 129.26 д (C^7); 129.36 д (C^2); 129.41(C^{13}); 129.80 д (C^{23}); 133.74 (C^{17}); 134.21 (C^{14}); 134.87 (C^8) 137.71 (C^5); 139.0 (C^4); 151.71 (C^{16}); 156.21 (C^{21}); 157.77 (C^{20});169.39 (C^{10}).

3,3-Бис-[4-(фенилтио)фенил]-2-бензофуран-1(3*H*) (3). К раствору 8 мл (0.048 моль) дифенилсульфида и 1.5 г (0.0042 моль) 3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталида при перемешивании осторожно, не допуская повышения температуры выше 40°C, добавляли порциями добавляли 1.4 г (0.0105 моль) безводного хлористого алюминия. Затем реакционную массу нагревали до 50°C и перемешивали 6 ч. Выделение реакционной массы аналогично **1**. Для дополнительной очистки использовали колоночную хроматографию R_f 0,55 (хлористый метилен–гексан, 3:2). Выход 74%; стеклообразная масса белого цвета, т. пл. 56–58°C. Найдено, %: C 75.65; H 3.98; S 12.37. $C_{32}H_{22}O_2S_2$. Вычислено, %: C 76.49; H 4.38; S 12.74. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 90.73 (C^9); 123.85 (C^{15}); 125.13 (C^{11}); 127.57 д (C^6, C^{19}); 125.89 (C^{12}); 127.78 (C^1, C^{24}); 129.01 д (C^2, C^{23}); 129.24 д (C^7, C^{18}); 129.38 (C^{13}); 132.35 д (C^3, C^{22}); 133.42 (C^8, C^{17}); 134.19 (C^{14}); 137.78 (C^5, C^{20}); 138.49 (C^4, C^{21}); 151.22 (C^{16}); 169.18 (C^{10}).

Электронные спектры поглощения в 98% H_2SO_4, λ_{max}, нм: 466; 631.5.

(3'*S*)-3,3-[Тиобис(4,1-фенилен)]бис[3-(4-феноксифенил)]-2-бензофуран-1(3*H*) (4). К раствору 10.4 г. (0.02 моль) псевдодихлорангидрида 4',4"-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилсульфида в 20 мл нитробензола и добавляли 44.4 мл (0.3 моль) дифенилоксида, реакционную массу нагревали до 100°C, затем при перемешивании, добавляли 0.26 мл (10 мол. %) безводной пятихлористой сурьмы. Реакционную массу перемешивали при этой температуре 6 ч. Выделение реакционной массы аналогично **1**. Для дополнительной очистки использовали колоночную хроматографию R_f 0,51 (петролейный эфир–хлористый метилен, 3:2). Выход 72%; стеклообразная масса белого цвета, т. пл. 113–115°C. Найдено, %: C 79.29; H 4.27; S 4.03. $C_{52}H_{34}O_6S$. Вычислено, %: C 79.38; H 4.33; S 4.07. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 91.02 (C^9, C^{25}); 118.12 д (C^6, $C^{6'}$, C^{35}, $C^{35'}$); 119.46 д (C^3, $C^{3'}$, C^{38}, $C^{38'}$); 123.92 д (C^1, C^{40}); 124.02 д (C^{15}, C^{31}); 125.44 (C^{11}, C^{27}); 126.13 д (C^{12}, C^{28}); 127.88 д (C^{18}, $C^{18'}$, C^{23}, $C^{23'}$); 128.80 д (C^7, $C^{7'}$, C^{34}, $C^{34'}$); 129.56 д (C^{13}, C^{29}); 129.88 д (C^2, $C^{2'}$, C^{39}, $C^{39'}$); 130.89 д (C^{19}, $C^{19'}$, C^{22}, $C^{22'}$): 134.34 д (C^{14}, C^{30}); 134.75 (C^8, C^{33}); 135.86 (C^{17}, C^{24}); 140.04 (C^{20}, C^{21}); 151.67 (C^{16}, C^{32}); 156.24 (C^4, C^{37}); 157.91 (C^5, C^{36}); 169.48 (C^{10}, C^{26}). Электронные спектры поглощения в 98% H_2SO_4, λ_{max}, нм: 432.5; 581.

(3'*R*)-3,3'-[Оксибис(4,1-фенилен)]бис[3-(4-(фенилтио)фенил]-2-бензофуран-1(3*H*) (5). К раствору 5.0398 г. (0.01 моль) псевдодихлорангидрида 4',4"-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида в 10 мл нитробензола добавляли 25 мл (0.15 моль) дифенилсульфида. Реакционную массу нагревали до 100°C и при перемешивании добавляли 0.13 мл (10 мол. %) безводной пятихлористой сурьмы. Синтез при этой температуре продолжали 6 ч. Выделение реакционной массы аналогично **1**. Для дополнительной очистки использовали колоночную хроматографию R_f 0,57 элюент хлористый метилен. Выход 76%; стеклообразная масса белого цвета т. пл. 111–113°C. Найдено, %: C 77.85; H 4.26; S 7.97. $C_{52}H_{34}O_5S_2$. Вычислено, %: C 77.8; H 4.2; S 8.02. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 91.02 (C^9, C^{25}); 118.78 д (C^{19}, $C^{19'}$, C^{22}, $C^{22'}$); 124.01 д (C^{15}, C^{31}); 125.44 (C^{11}, C^{27}); 126.13 д (C^{12}, C^{28}); 127.70 д (C^2, $C^{2'}$, C^{39}, $C^{39'}$); 127.95 д (C^1, C^{40}); 128.90 д (C^{18}, $C^{18'}$, C^{23}, $C^{23'}$); 129.32 д (C^7, $C^{7'}$, C^{34}, $C^{34'}$); 129.43 д (C^6, $C^{6'}$, C^{35}, $C^{35'}$); 129.63 д (C^{13}, C^{29}); 132.51 д (C^3, $C^{3'}$, C^{18}, $C^{18'}$): 133.76 (C^8, C^{33}); 134.32 д (C^{14}, C^{30}); 135.68 (C^{17}, C^{24}); 137.89 (C^5, C^{36}); 138.93 (C^4, C^{37}); 151.70 (C^{16}, C^{32}); 156.97 (C^{20}, C^{21}); 169.49 (C^{10}, C^{26}). Электронные спектры поглощения в 98% H_2SO_4, λ_{max}, нм: 434.5; 598.0.

(3'*S*)-3,3'-[Тиобис(4,1-фенилен)]бис[3-[4-(фенилтио)фенил)]-2-бензофуран-1(3*H*) (6). К раствору 4.65 г. (0.009моль) псевдодихлорангидрида 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилсульфида в 9 мл нитробензола добавляли 22.5 мл (0.135 моль) дифенилсульфида. Реакционную массу нагревали до 100°C при перемешивании, добавляли 0.115 мл (10 мол. %) безводной пятихлористой сурьмы. Реакционную массу перемешивали при этой температуре 6 ч. Выделение реакционной массы аналогично **1**. Для дополнительной очистки использовали колоночную хроматографию R_f 0,53 (хлористый метилен–петролейный эфир, 4:1). Выход 75%; стекло-

образная масса белого цвета, т. пл. 115–117°C. Найдено, %: C 76.42; H 4.24; S 11.85. $C_{52}H_{34}O_4S_3$. Вычислено, %: C 76.3; H 4.16; S 11.75. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 90.89 (C^9, C^{25}); 124.01 д (C^{15}, C^{31}); 125.41 (C^{11}, C^{27}); 126.16 д (C^{12}, C^{28}); 127.76 д (C^{18}, $C^{18'}$, C^{23}, $C^{23'}$); 127.95 д (C^6, $C^{6'}$, C^{35}, $C^{35'}$); 128.00 д (C^1, C^{40}); 129.24 д (C^7, $C^{7'}$, C^{34}, $C^{34'}$); 129.43 д (C^2, $C^{2'}$, C^{39}, $C^{39'}$); 129.62 д (C^{13}, C^{29}); 130.89 д (C^3, $C^{3'}$, C^{38}, $C^{38'}$); 133.63 (C^8, C^{33}); 134,36 д (C^{14}, C^{30}); 135.96 (C^{17}, C^{24}); 138.11 (C^5, C^{36}); 139.71 (C^{20}, C^{21}); 151.37 (C^{16}, C^{32}); 169.38 (C^{10}, C^{26}). Электронные спектры поглощения в 98% H_2SO_4, λ_{max}, нм: 467.0; 629.5.

Бис-[(3-(4-феноксифенил)-2-бензофуран-1(3*H*)-3-ил)фенил]оксид (7). К раствору 3.8 г (0.0165 моль) дихлорангидрида 4',4"-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида и 15.0 мл нитробензола добавляли 34.0 г (0.23 моль) дифенилоксида. Смесь нагревали до 100°C и вносили 0.19 мл (20 мол. %) безводной $SbCl_5$. Реакционную массу перемешивали при этой температуре 6 ч. Выделение реакционной массы аналогично **1**. Дополнительно очищали перекристаллизацией из этанола с углём и получили белый кристаллический, блестящий порошок т. пл. 118–120°C. Выход 81%. Найдено, %: C 79.82; H 4.07. $C_{52}H_{34}O_7$. Вычислено, %: C 81.03; H 4.45. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 91.17 (C^9); 118.11 д (C^6, $C^{6'}$, C^{35}, $C^{35'}$); 118.75 д (C^{19}, $C^{19'}$, C^{22}, $C^{22'}$); 119.41 д (C^3, $C^{3'}$, C^{38}, $C^{38'}$); 123.87 д (C^1, C^{40}); 124.01 д (C^{15}, C^{31}); 125.42 д (C^{11}, C^{27}); 126.08 д (C^{12}, C^{28}); 128.79 д (C^{18}, $C^{18'}$, C^{23}, $C^{23'}$); 129.47 д (C^{13}, C^{29}); 129.85 д (C^2, $C^{2'}$, C^{39}, $C^{39'}$); 134.30 д (C^{14}, C^{30}); 135.09 (C^8, C^{33}); 135.96 (C^{17}, C^{24}); 152.00 (C^{16}, C^{32}); 156.28 (C^5, C^{36}); 157.79 (C^4, C^{37}); 169.63 (C^{10}, C^{26}). Электронные спектры поглощения в 98% H_2SO_4, λ_{max}, нм: 480.5; 542.5.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектры ЯМР ^{13}C записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УфИХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. *Докл. АН СССР*. **1982**, 262, *2*, 355. [Salazkin S.N., Rafikov S.R., Tolstikov G.A., Zolotukhin M.G. *Doklady Chem*. **1982**, 262, *2*, 353.]
2. Золотухин, М. Г., Егоров А. Е., Седова Э. А., Сорокина Ю. Л., Ковардаков В. А., Салазкин С. Н., Сангалов Ю. А. *Доклады АН СССР*. **1990**, 311, *1*, 127. [Zolotukhin M.G., Egorov E.A., Sedova E.A., Sorokina Y. L., Kovardakov V.A., Salazkin S.N., Sangalov Y. A. *Doklady Chem*. **1990**, 311, *1*, 123.]
3. Салазкин С. Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.М., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. *Высокомол. Соед. Сер. А*. **2008**, 50, *3*, 399. [Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Machulenko L.M., Gileva N.G., Kraikin V.A., Lachinov A.N. *Polymer Sci. Ser. A*. **2008**, 50, *3*, 385.] doi 10.1007/s11498-008-3002-y
4. Салазкин С. Н. *Высокомол. Соед. Сер. Б*. **2004**, 46, *7*, 1244. [Salazkin S.N. *Polymer Sci. Ser. B*. **2004**, 46, *7*, 1232.]
5. Крайкин В.А., Комиссаров В.Д., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. *Высокомол. Соед. Сер. Б*. **1986**, 28, *4*, 264. [Kraikin V.A., Komisarov V.D., Zolotukhin M.G., Salazkin S.N., Rafikov S.R. *Polymer Sci. Ser. B*. **1986**, 28, *4*, 261.]
6. Золотухин М.Г., Крайкин В.А., Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., *Пласт. массы*. **1986**, *10*, 56.
7. Крайкин В.А., Золотухин М.Г., Филатова Э.Э., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. *Высокомол. Соед. Сер. А*. **1998**, 40, *9*, 1494. [Kraikin V.A., Zolotukhin M.G., Filatova E.E., Salazkin S.N., Rafikov S.R. *Polymer Sci. Ser. A*. **1998**, 40, *9*, 1489.]
8. Вайсбергер А., Прооскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. М.: Наука, **1958**, 518.
9. Платэ А. Ф. Синтезы органических препаратов. Пер. с англ. под ред. Казанского Б.А. Сб. 1. М.: Иностр. лит., **1949**, 655.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, **1976**, 541.
11. Riddick J. A., Bunger W. B., Sakano T. K. The techniques of chemistry. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: A Wiley – Interscience publication, **1986**, 1325.
12. Хейльброн И., Бэнбери Г.М. Словарь органических соединений. Строение, физические и химические свойства важнейших органических соединений и их производных. В 3 т. – М.: Иностр. лит., **1949**, 977.

Synthesis of New Phthalide-Containing Heteroaromatic Compounds – Monomers for Copoliarilenephalides

N. G. Gileva[a], I. I. Nosovskaya[a], A. A. Fatykhov[a], S. N. Salazkin[b], and V. A. Kraikin[a, *]

[a] *Ufa Institute of Chemistry, Ufa Researcher Centre, RAS, 450054, Russia, Respublika Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 71*
**e-mail: kraikin@anrb.ru*

[b] *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS (INEOS RAS), 119334, Russia, Moscow, ul. Vavilova 28*

Received September 12, 2018
Revised September 28, 2018
Accepted October 18, 2018

According to the electrophilic substitution reaction, symmetric and asymmetric heteroaromatic phthalides of di- and trimeric composition containing diphenyloxide, diphenylsulfide fragments were first synthesized.

Keywords: heteroaromatic compounds, macromonomers, electrophilic substitution, sequence-ordered copolymers, polyarylenephthalides