

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИФЕНИЛХИНАЗОЛОНОВ

© Д. М. Могнонов, М. Н. Григорьева, С. А. Стельмах, О. С. Очиров

Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6
E-mail: s_stelmakh@bk.ru

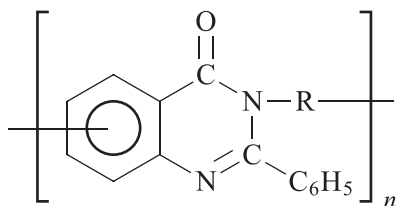
Поступила в Редакцию 4 октября 2018 г.
После доработки 15 апреля 2019 г.
Принята к публикации 25 мая 2019 г.

Предложен метод синтеза ароматических полифенилхиназолонов путем термической полигетероциклизации полиамидинов, содержащих свободные карбоксильные группы. Строение полученных полифенилхиназолонов подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Полученные полимеры растворимы в широком круге органических растворителей, обладают выраженной стойкостью к термической и термоокислительной деструкции, а также характеризуются высокими деформационно-прочностными показателями, что предопределяет возможность их переработки в изделия традиционными методами.

Ключевые слова: полиамидины; поликонденсация; полигетероциклизация; ароматические полифенилхиназолоны

DOI: 10.1134/S0044461819080140

Ароматические полифенилхиназолоны (ПФХ) общей формулы



ранее были синтезированы поликонденсацией бисфенилбензоксазионов с ароматическими диаминами [1] в среде высокополярных апротонных растворителей при температуре 150–200°C. Образующийся на первой стадии полиамид подвергается термодеконструкции при 400°C. Авторы подчеркивают, что высокотемпературная гетероциклизация при большой продолжительности синтеза (до 100 ч) приводит к частичному декарбоксилированию и структурированию. В результате полимеры полностью теряют растворимость в амидных растворителях и частично

растворяются только в концентрированной серной кислоте, что исключает возможность переработки этих полимеров в изделия современными промышленными методами.

Цель настоящей работы — синтез полиамидинов (ПАД) [2, 3], содержащих свободные карбоксильные группы, поликонденсацией имидоилхлоридов с метилendiантраниловой кислотой и последующая трансформация синтезированных ПАД в ПФХ. Синтез может проводиться в мягких условиях с использованием доступных реагентов. Полученные полимеры могут перерабатываться в изделия современными промышленными методами.

Экспериментальная часть

Имидоилхлориды моно- и дикарбоновых кислот синтезировали в соответствии с методикой [4].

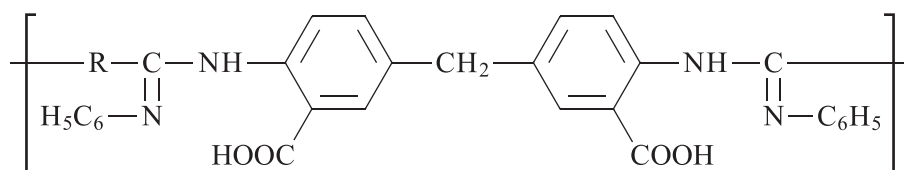
Метилendiантраниловая кислота (4,4'-диамино-3,3'-дифенилметандикарбоновая кислота) полу-

чена взаимодействием антралиновой кислоты с формальдегидом [5]. Хлоргидрат кислоты растворяли в водном растворе HCl и кипятили с активированным углем. Раствор хлоргидрата кислоты обрабатывали 10%-ным раствором аммиака до pH 8–10. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили в вакуум-шкафу при 150°C/1–5 мм рт. ст., $T_{пл} = 237–239^\circ\text{C}$ (по литературным данным 239–240°C [5]).

Синтез полиамидинов, содержащих свободные карбоксильные группы, выполняли поликонденсацией эквимольных количеств метиленаднтралиновой кислоты с имдоилхлоридами моно- и дикарбоновых кислот в среде амидных растворителей, при температуре реакционной смеси 80°C, в токе аргона, в течение 6–9 ч, в присутствии акцепторов хлористого водорода (триэтиламин, пиридин). Условия синте-

Таблица 1

Условия синтеза, выход, приведенная вязкость и элементный состав N-ПАД

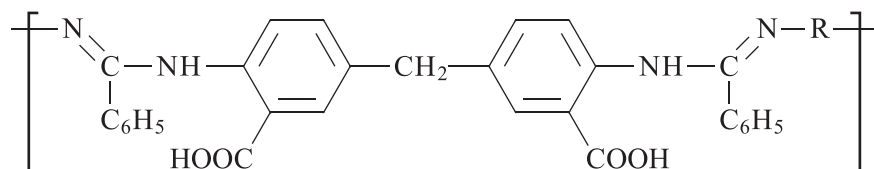


R	Условия синтеза N-ПАД			Выход, %	$\eta_{пр.}$, ДМАА, дл·г ⁻¹	Брутто-формула звена полимера	Элементный состав, % Вычислено/найдено		
	растворитель	T, °C	τ, ч				C	H	N
	N-МП*	80	8.5	97	0.93	C ₃₅ H ₂₆ N ₄ O ₄	74.20/74.35	4.59/4.95	9.89/9.91
	N-МП*	80	9.0	90	0.76	C ₃₅ H ₂₆ N ₄ O ₄	74.20/73.56	4.59/4.96	9.89/9.76

* N-Метил-2-пирролидон.

Таблица 2

Условия синтеза, выход, приведенная вязкость и элементный состав С-ПАД



R	Условия синтеза N-ПАД			Выход, %	$\eta_{пр.}$, ДМАА, дл·г ⁻¹	Брутто-формула звена полимера	Элементный состав, % Вычислено/найдено		
	растворитель	T, °C	τ, ч				C	H	N
	N-МП	80	6–7	88	0.51	C ₃₅ H ₂₇ N ₄ O ₄	74.20/72.05	4.59/5.40	9.89/8.70
	N-МП	80	6–7	90	0.46	C ₃₅ H ₂₇ N ₄ O ₄	74.20/73.05	4.59/4.90	9.89/9.61

за, выход, приведенная вязкость $\eta_{\text{пр}}$ ($c = 0.5 \text{ г} \cdot \text{дл}^{-1}$, ДМАА) и элементный состав N-ПАД и С-ПАД приведены в табл. 1 и 2.

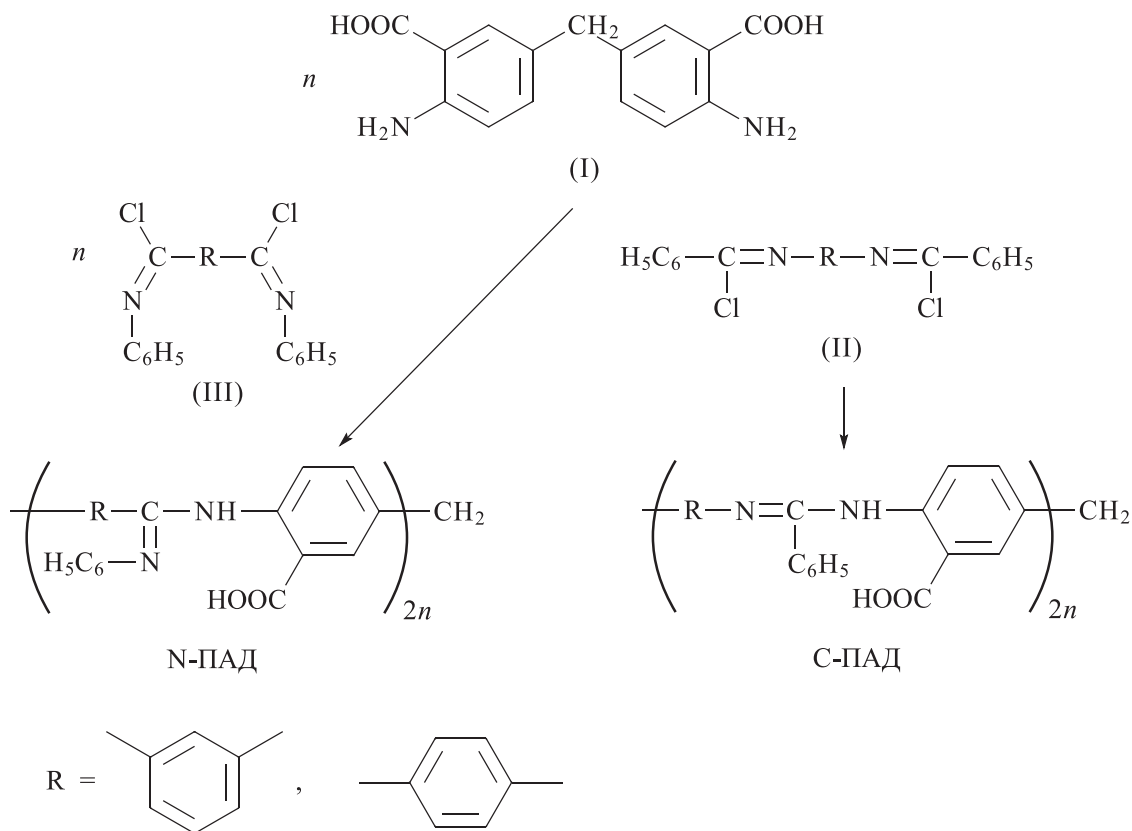
Термическую полигетероциклизацию ПАД в ПФХ выполняли в растворе *N*-метил-2-пирролидона, при температуре 200°C , в течение 4–6 ч, в *n*-толуолсульфокислоте (*n*-ТСК).

Вязкость полимеров определяли на вискозиметре Уббелодде с висязим уровнем (d капилляра 0.56 мм) при температуре 20°C . ИК-спектроскопические исследования выполнены на ИК-Фурье-спектрометре ALPNA (Bruker, Германия) на приставке МНПВО с ZnSe-кристаллом в диапазоне волновых чисел $550\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Интерпретация ИК-спектров выполнялась с помощью программ Bio-Rad Laboratories IR SearchMaster 6.5. Элементный анализ выпол-

нен на приборе CHNS/O-анализаторе Perkin Elmer 2400 Series II. Термогравиметрический анализ выполнялся на термическом анализаторе STA 449 С фирмы Netzsch при скорости нагрева $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Механические показатели пленок (прочность при разрыве σ_r , относительное удлинение при разрыве ε_r) определяли на электромеханической разрывной машине Instron-3367 при скорости движения траверсов $10 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$ в соответствии с ГОСТ 14236–81.

Обсуждение результатов

Синтез ПАД, содержащих свободные карбоксильные группы, поликонденсацией метилendiантрилово́й кислоты (I) с имидоилхлоридом моно- (II) и дикарбоновых (III) кислот реализовали согласно схеме



Полученные таким образом N-ПАД и С-ПАД были идентифицированы методами элементного анализа (табл. 1 и 2 соответственно) и ИК-спектроскопии. ИК-спектр ПАД, ν , см^{-1} : 1640 (C=N), 1335 (C–N), 1220 [C(Ph)–N], 3050 и 3400 (NH), 1410 и 1500 (C–C аром.), 840 (внеплоскостные C–H), 710, 765 и 785 (аром. и монозамещенные C–C). Хорошо проявляется поглощение в области 1700 см^{-1} , свидетельствующее

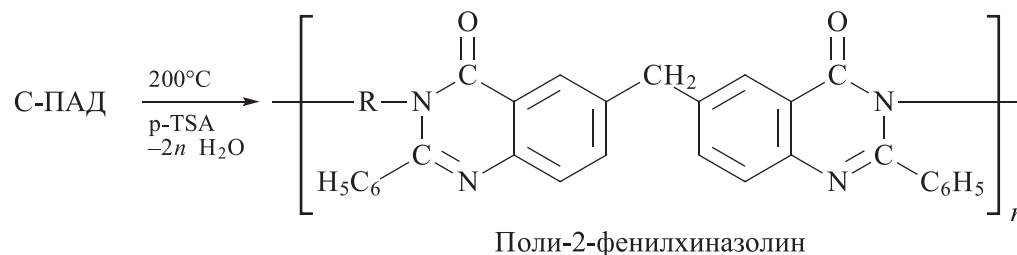
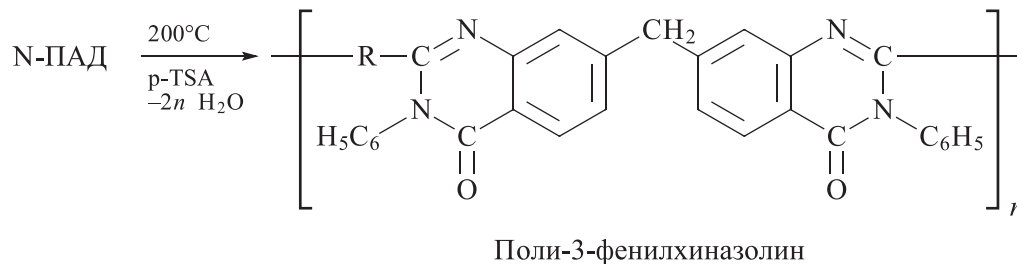
о наличии свободных карбоксильных групп в структуре полимеров.

Модификация ПАД введением карбоксильной функции в макромолекулярную цепь в значительной степени изменяет их физико-химические свойства. Полимеры становятся растворимы в широком круге органических растворителей, включая тетрагидрофуран, диоксан, частично в метаноле и ацетоне. Повышенная

растворимость модифицированных ПАД позволяет осуществлять последующую полигетероциклизацию ПАД в ПФХ в реакционных растворах в присутствии *n*-ТСК при температуре 200°C в течение общего времени синтеза ПАД в ПФХ 12–14 ч. Это позволяет

синтезировать ПФХ в сравнительно мягких условиях с применением доступных реагентов.

N-ПАД в результате полигетероциклизации образуют поли-3-фенилхиназоны, а С-ПАД — поли-2-фенилхиназоны согласно следующим схемам:

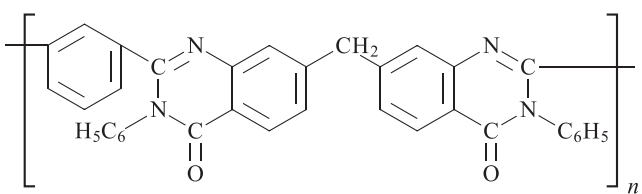
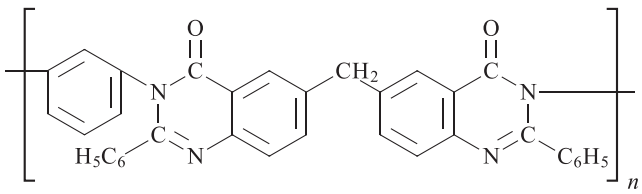


ПФХ, полученные полигетероциклизацией карбоксилсодержащих ПАД, хорошо растворимы в амидных растворителях, концентрированных серной и муравьиной кислотах, *n*-хлорфеноле, крезолах с образованием высоковязких растворов с $\eta = 1.87\text{--}2.63 \text{ дл}\cdot\text{г}^{-1}$ (растворитель HCOOH, температура 20°C).

Строение синтезированных ПФХ идентифицировано данными элементного анализа и ИК-

спектроскопии. Результаты элементного анализа хорошо согласуются с расчетными. В ИК-спектре ПФХ наблюдаются поглощения в областях, см^{-1} : 3060–3010 (СН аром.); 2960, 2930 (–CH₂–); 2000–1790 (C₆H₅); 1680 (C=O); 1640–1620 (C=N); 1175–1125 (1,2,4-C₆H₃); 840–810 (C₆H₄); 760, 700 (C₆H₅), характерные для валентных и деформационных колебаний ПФХ.

Таблица 3
Свойства синтезированных полифенилхиназолонов

Строение элементарного звена полифенилхиназолонов	[η], HCOOH, дл·г ⁻¹	Механические свойства	
		σ_p , МПа	ϵ_p , %
	2.63	100–110	8–10
	1.87	70–80	6–8

Согласно данным динамического термогравиметрического анализа термоокислительная деструкция ПФХ начинается выше 430°C, а в инертной среде (аргон) полимеры стабильны до 480–520°C. Полученные ПФХ размягчаются при 310–430°C, что позволяет перерабатывать их в изделия не только из растворов, но и методом прямого горячего прессования. Деформационно-прочностные показатели пленочных материалов на основе ПФХ приведены в табл. 3.

В целом доступность исходного сырья, относительная простота синтеза ПАД и ПФХ показывают экономическую и экологическую целесообразность предлагаемых решений.

Выводы

Разработан двустадийный метод синтеза ароматических полифенилхиназолонов путем полигетероциклизации полиамидинов, содержащих свободные карбоксильные группы. Методом ИК-спектроскопии и элементного анализа установлен состав и строение полиамидинов и полифенилхиназолонов. Показано, что синтезированные полимеры растворимы в широком круге растворителей, размягчаются при 310–430°C ниже температуры термической деструкции, что позволяет перерабатывать их в изделия не только из растворов, но и прессованием. Показано, что пленочные материалы, полученные на основе ароматических полифенилхиназолонов, обладают высокими деформационно-прочностными показателями.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с публикацией данной статьи.

Информация о вкладе авторов

Могнонов Д. М. — обоснование рукописи, анализ и интерпретация данных, проверка критически важного интеллектуального содержания, оконча-

тельное утверждение для публикации рукописи. Григорьева М. Н. — проведение эксперимента, анализ и интерпретация данных. Стельмах С. А. — анализ и интерпретация данных, проверка критически важного интеллектуального содержания. Очиров О. С. — проведение эксперимента, анализ и интерпретация данных.

Информация об авторах

Могнонов Дмитрий Маркович, д.х.н., главный научный сотрудник лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования СО РАН, ORCID <http://orcid.org/0000-0003-3562-6284>.

Григорьева Мария Николаевна, инженер лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования СО РАН, ORCID <http://orcid.org/0000-0003-4184-2805>.

Стельмах Сергей Александрович, к.х.н., заведующий лабораторией химии полимеров Байкальского института природопользования СО РАН, ORCID <http://orcid.org/0000-0003-3392-5600>.

Очиров Олег Сергеевич, к.фарм.н., научный сотрудник лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования СО РАН, ORCID <http://orcid.org/0000-0002-2317-4105>.

Список литературы

- [1] *Schlack P., Zuber G.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1971. V. 15. P. 25–36.
- [2] *Токтонов А. В., Могнонов Д. М., Мазуревская Ж. П., Ботоева С. О.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2006. Т. 48. № 1. С. 5–15 [*Toktonov A. V., Mognonov D. M., Mazurevskaya Zh. P., Botoeva S. O.* // *Polym. Sci. Ser. A.* 2006. V. 48. N 1. P. 1–10].
- [3] *Тоневицкий Ю. В., Могнонов Д. М., Санжигжапов Д. Б., Дорошенко Ю. Е., Хахинов В. В., Самсонова В. Т., Ботоева С. О.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* 2000. Т. 42. № 1. С. 1054–1059 [*Tonevitskii Y. V., Mognonov D. M., Sanzhizhapov D. B., Doroshenko Y. E., Khakhinov V. V., Samsonova V. G., Botoeva S. O.* // *Polym. Sci. Ser. B.* 2000. V. 42. N 5–6. P. 146–150].
- [4] *Grenda V. J., Jones R. E., Gol G., Sletzinger M.* // *J. Org. Chem.* 1965. V. 30. N 1. P. 259–261.
- [5] *Heller G., Fiesselmann J.* // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1902. V. 324. P. 118.