УДК 541.64:542.954

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.6

СИНТЕЗ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО-УПОРЯДОЧЕННЫХ СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ С ДИФЕНИЛОКСИДФТАЛИДНЫМИ И ДИФЕНИЛСУЛЬФИДФТАЛИДНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

© Н. Г. Гилева*, А. А. Фатыхов, Т. А. Янгиров,
Р. Х. Юмагулова, В. А. Крайкин

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 235 60 96.

*Email: gilevang@anrb.ru

По реакции электрофильного замещения Фриделя–Крафтса, методом поликонденсации, синтезирован ряд последовательно-упорядоченных сополиариленфталидов периодического типа: АВВ, ААВ, АВВВ, АААВ с различным содержанием дифенилоксидфталидных и дифенилсульфидфталидных звеньев в основной цепи. Строение синтезированных сополимеров подтверждено методами спектроскопии УФ, ЯМР ^1H и ^{13}C . Проведено сопоставления сигналов углеродных атомов в спектрах ЯМР ^{13}C полученных сополимеров. Изучены молекулярно-массовые характеристики и некоторые свойства синтезированных сополиариленфталидов.

Ключевые слова: сополиконденсация, электрофильное замещение, фталидсодержащие мономеры, последовательно-упорядоченные сополиариленфталиды, электропроводящие полимеры.

Введение

В последние годы возрастает интерес к полимерам с контролируемой последовательностью мономеров. Мономерное регулирование последовательности макромолекул является одним из наиболее важных и приоритетных направлений в синтетической полимерной науке. В настоящее время широко признано, что управление последовательностью мономеров является решающим параметром для настройки структуры, свойств и функций искусственных материалов. Ранее считали, что проблема регулирования последовательности мономеров является предметом только биологии, однако, это больше проблема химии, а более конкретно, проблема химии полимеров. Вообще говоря, существует два основных вопроса, которые еще нужно решить ученым: первое как собрать мономерные звенья в контролируемое линейное расположение и второе, как упорядоченные первичные структуры коррелируют со структурой и свойствами вещества. Одно из главных достоинств сополимеров периодического строения принципиально отличающее их от дитрибл-сополимеров и привитых сополимеров – строгое постоянство и воспроизводимость химического состава и микроструктуры. Периодические сополимеры, селективно адсорбирующиеся на патернированных поверхностях, необходимы для создания новых композиционных материалов и так называемых «интеллектуальных» поверхностей, на основе которых могут быть получены лекарственные препараты направленного действия, а также хемо- и биосенсоры. В молекулярной электронике периодические сополимеры с электронодонорными и электроноакцепторными последовательностями в цепи могут найти применение в производстве органических полупровод-

никовых приборов (диодов, транзисторов) [1]. В этой связи интересными для экспериментального и теоретического изучения, и перспективными для практического применения представляются периодические сополиариленфталиды – сополимеры, получаемые на основе фталидсодержащих сомономеров [1–4]. Гомо- и сополимеры этого класса обладают прекрасной растворимостью, имеют высокие тепло-, термо- и хемостойкость [5–8], а также необычные электрофизические свойства: их электропроводность может изменяться в пределах 10-ти порядков при незначительных изменениях электрического поля, давления, температуры, граничных условий и т.п. [9–13].

Целью настоящей работы является разработка подходов к синтезу последовательно-упорядоченных сополимеров периодического типа АВВ, ААВ, АВВВ, АААВ с различным содержанием дифенилоксидфталидных и дифенилсульфидфталидных звеньев в основной цепи.

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 °С. Длительность импульса 3.2 мкс (30° импульс). Ширина спектра была оптимизирована для исследуемых полиариленфталидов и выбрана равной 13500 Hz (110 м.д.). Накопление проводилось на 32К точек. Для 20% растворов с добавление 0.5% релаксанта (ацетил-ацетонат Cr) было оценено время спин-решеточной релаксации углеродных атомов (T_1) (импульсная последовательность инверсии-восстановления с протонным подавлением). С учетом полученных результатов время между импульсами было взято 5 с.

Определение молекулярной массы сополимеров проводили на жидкостном хроматографе фирмы «Waters GPC 2000», оснащенном четырьмя колонками заполненными микрогелем (Mickrogel) фирмы «Shimadzu» с размерами пор $1 \cdot 10^3 \cdot 10^6$ Å, температура разделения 30 °C, элюент – хлороформ и тетрагидрофуран. Значения M_n находили из универсальной калибровочной зависимости.

Характеристическую вязкости сополиарилфталидов определяли в хлороформе при 25 ± 0.01 °C, используя капиллярный вискозиметр Уббелюде (концентрация растворов 0.5 г/дл).

Синтез фталидсодержащих мономеров дифенилоксидного и дифенилсульфидного рядов: дидифенилоксидфталид (1), дидифенилсульфидфталид (2), дидифенилоксидфталиддидифенилсульфид-фталид-дифенилоксида (3), дидифенилсульфидфталиддифенилоксидфталид-дидифенилсульфида (4) осуществлен по методике описанной в работе [14].

Синтез дихлорангидридов 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида (5) и 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилсульфида (6) осуществлен по методике описанной в работе [3]).

Синтез сополимеров. Синтез сополимера **P1** проводили по реакции электрофильного замещения Фриделя-Крафтса по следующей методике. В четырехгорлую колбу на 50 мл, снабженную обратным воздушным холодильником со счетчиком пузырьков, механической мешалкой с гидрозатвором (залитым вазелиновым маслом) в токе аргона вносили 0.7545 г (0.0015 моль) 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида (5), 0.742 г (0.0015 моль) дидифенилоксидфталид (1) и 1.5 мл нитробензола. Смесь сомономеров нагревали до 110 °C, добавляли 0.033 мл (10 мольн. %) безводной пятихлористой сурьмы. Наблюдалось выделение HCl. Поликонденсацию вели в течение 10 ч. при этой температуре. Конечный полимер выделяли следующим образом: в реакционную массу добавили диметилформамид, высаживали в метиловый спирт. Полимер высаживался хлопьями. Продукт промывали

трижды метиловым спиртом и ацетоном и сушили. Выход 1.4 г. Затем полимер растворяли в хлороформе и высаживали в метиловый спирт. Промывали метанолом и сушили на воздухе при 120 °C 10 ч. Вес полимера 1.33 г, выход 95%.

Синтез и выделение сополимеров **P2-P4** проводили аналогично сополимеру **P1**.

Результаты и их обсуждение

Одним из эффективных путей варьирования свойств полимерных материалов является синтез сополимеров с использованием мономеров сложного строения. Такой подход использован в синтезе новых последовательно-упорядоченных сополиарилфталидов с дидифенилоксидфталидными (O) и дидифенилсульфидфталидными (S) звеньями в основной цепи $(OOS)_n$, $(OOOS)_n$, $(OSS)_n$ и $(OSSS)_n$.

В этом аспекте очевидный интерес представляют симметричные и несимметричные гетероароматические фталиды ди- и тримерного состава – «макромомеры», содержащие гетероароматические фрагменты и фталидные группировки. Такие момеры были нами получены ранее в работе [14]. Использование сложных «макромономеров» открывает широкие возможности для синтеза новых полимерных структур и регулирования свойств образующихся сополигетероарилфталидов периодического строения.

На основе мономеров **1-4** и псевдодихлорангидридов бис-ортокетокрбонновых кислот **5** и **6** по реакции электрофильного замещения Фриделя-Крафтса с использованием в качестве катализатора безводной пятихлористой сурьмы в количестве 10 мольн. %, в среде нитробензола при концентрации мономеров 1 моль/л, температуре синтеза 110°C, продолжительность 10 ч. были получены последовательно-упорядоченные сополиарилфталиды $(OOS)_n$, $(OOOS)_n$, $(OSS)_n$ и $(OSSS)_n$ с различной молекулярной массой, не содержащие дефектных и сшитых структур по следующей схеме:

Таблица

Условия синтеза* и некоторые молекулярно-массовые характеристики сополиариленфталидов **P1–P4**.

Сополимер	Условия синтеза*				$M_n \times 10^{-3}$ ГПХ, хлороформ/ТГФ	[η], дл/г ($c = 0.5$ г/дл, 25 °С), в хлороформе
	Мономеры	Концентрация катализатора $SbCl_5$, мол. %	Концентрация мономеров, моль/л	Продолжительность, мин.		
P1	1 + 6	10	1	600	49.732	0.49
P2	2 + 5	10	1	600	46.184	0.42
P3	4 + 5	10	1	600	34.852	0.37
P4	5 + 6	10	1	600	31.645	0.34

Примечания: * – мольное соотношение мономеров: 1:1; T=110 °С; выход 92–97%.

В табл. приведены условия синтеза сополиариленфталидов **P1–P4** и некоторые их молекулярно-массовые характеристики.

Методами УФ, 1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии установлено строение синтезированных сополимеров **P1–P4**. Полученные сополиариленфталиды периодического строения $(OOS)_n$, $(OOOS)_n$, $(OSS)_n$ и $(OSSS)_n$ хорошо растворяется во многих органических растворителях (хлорированные углеводороды, диметилформамид, диметилацетамид, циклогексанон, нитробензол и др.), а также в концентрированной серной кислоте.

Из растворов сополимеров в органических растворителях образуются прочные и прозрачные полимерные пленки, которые могут быть использованы в различных приборах, например в качестве полимерного покрытия и модификации стеклоуглеродных электродов вольтамперометрического датчика типа «электронный язык», для распознавания различных химических препаратов [15–17].

Таким образом, в результате проведенных исследований синтезирован ряд новых последовательно-упорядоченных сополиариленфталидов периодического строения типа АВВ, ААВ, АВВВ, АААВ на основе ранее полученных ди- и триарилендифталидов симметричного и не симметричного строения дифенилоксидного и дифенилсульфидного рядов. Методами ИК- и ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии установлены структуры сополимеров. Исследованы молекулярные характеристики и некоторые свойства полученных сополиариленфталидов.

Работа выполнена по теме №АААА-А20-120012090020-7 госзадания.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- Салазкин С. Н., Шапошникова В. В., Мачуленко Л. М., Гилева Н. Г., Крайкин В. А., Лачинов А. Н. Синтез полиариленфталидов, перспективных в качестве «умных» полимеров // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2008. Т. 50. №3. С. 399–417.
- Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. Новый путь синтеза ароматических полимеров // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. №2. С. 355–359.
- Золотухин М. Г. Синтез ароматических полимеров по реакции ацилирования Фриделя-Крафтса: дисс. ... д-ра хим. наук. Уфа, 1997. 243 с.
- Салазкин С. Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов // Высокомолекул. соед. Сер. Б. 2004. Т. 46. №7. С. 1244–1269.
- Крайкин В. А., Комиссаров В. Д., Золотухин М. Г., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р. Термодеструкция полиариленфталидов // Высокомолекул. соед. Сер. Б. 1986. Т. 2. №4. С. 264–268.
- Рафиков С. Р., Салазкин С. Н., Золотухин М. Г. Стойкость поли(ариленфталидов) к действию агрессивных сред // Пластические массы. 1986. №10. С. 56–59.
- Крайкин В. А., Золотухин М. Г., Филатова Э. Э., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р. Деструкция полиариленфталидов на воздухе и в вакууме // Высокомолекул. соед. 1998. Сер. А. Т. 40. №9. С. 1494–1499.
- Крайкин В. А., Ковардаков В. А., Салазкин С. Н. Термические превращения полидифенилфталидов и его низкомолекулярных моделей // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2001. Т. 43. №8. С. 1399–1406.
- Корнилов В. М., Лачинов А. Н. Электроннотимулированный переход диэлектрик-металл в электроактивных полимерах // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. №6. С. 504–507.
- Лачинов А. Н., Золотухин М. Г. Пьезорезистивная электропроводность в полиариленфталиде // Докл. АН. 1992. Т. 324. №5. С. 1042–1145.
- Lachinov A. N., Zherebov A. Y., Kornilov V. M. Influence of uniaxial pressure on conductivity of polydiphenyleneftalide // Synth. Metals. 1991. V. 44. №1. Pp. 71–76.
- Лачинов А. Н., Селезнева О. А., Валеева И. Л., Золотухин М. Г. Биполярное поглощение света в полиариленфталиде // Ж. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 5. №5. С. 814–817.
- Корнилов В. М., Лачинов А. Н. Электропроводность в системе металл-полимер-металл: роль граничных условий // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 111. №4. С. 1513–1529.
- Гилева Н. Г., Носовская И. И., Фатыхов А. А., Салазкин С. Н., Крайкин В. А. Синтез новых фталидсодержащих гетероароматических соединений – мономеров для сополиариленфталидов // ЖОрХ. 2019. Т. 55, №2. С. 221–226.
- Зильберг Р. А., Яркаяева Ю. А., Сидельников А. М., Майстренко В. Н., Крайкин В. А., Гилева Н. Г. Вольтамперометрическое определение биспролола на модифицированном полиариленфталидом стеклотуглеродном электроде // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71. №9. С. 964–970.
- Zilberg R. A., Maistrenko V. N., Kabirova L. R., Dubrovsky D. I. Selective voltammetric sensors based on composites of chitosan polyelectrolyte complexes with cyclodextrins for the recognition and determination of atenolol enantiomers // Analytical methods. 2018. Vol. 10. No 16. Pp. 1886–1894.
- Майстренко В. Н., Сидельников А. В., Зильберг Р. А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры: новые решения // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. №1. С. 3–13.

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.6

**SYNTHESIS OF SEQUENCE-ORDERED COPOLYARYLENEPHTHALIDES
WITH DIPHENYLOXIDEPHTHALIDE
AND DIPHENYLSULPHIDEPHTHALIDE UNITS IN THE MAIN CHAIN**

© N. G. Gileva*, A. A. Fatykhov, T. A. Yangirov,
R. Kh. Yumagulova, V. A. Kraikin

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 60 96.

**Email: gilevang@anrb.ru*

In recent years, there has been increasing interest in polymers with a controlled sequence of monomers. Monomeric regulation of the sequence of macromolecules is one of the most important and priority areas in synthetic polymer science. One of the main advantages of periodically structured copolymers, fundamentally distinguishing them from di-triblock copolymers and graft copolymers, is the strict constancy and reproducibility of the chemical composition and microstructure. Periodic copolymers selectively adsorbed on paternal surfaces are necessary to create new composite materials and so-called “smart” surfaces on the basis of which targeted drugs, as well as chemo and biosensors, can be obtained. In the present work a series of sequentially ordered copolyarylenephthalides of the periodic type were synthesized: ABB, AAB, ABAB, AAAB with different contents of diphenyloxidephthalide and diphenylsulfidephthalide units in the main chain. The authors applied the polycondensation method and used the Friedel-Crafts electrophilic substitution reaction. For the synthesis, the previously obtained symmetric and asymmetric, homogeneous and mixed composition heteroarylenephthalides were used. The structure of the synthesized copolyarylenephthalides was confirmed by UV, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The assignment of the signals of carbon atoms in the ¹³C NMR spectra of the obtained copolymers was carried out. The molecular-mass characteristics and some properties of the synthesized copolymers were studied.

Keywords: copolycondensation, electrophilic substitution, phthalide-containing monomers, sequence-ordered copolyarylenephthalides, electrically conductive polymers.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Salazkin S. N., Shaposhnikova V. V., Machulenko L. M., Gileva N. G., Kraikin V. A., Lachinov A. N. *Vysokomol. soed. Ser. A.* 2008. Vol. 50. No. 3. Pp. 399–417.
2. Salazkin S. N., Rafikov S. R., Tolstikov G. A., Zolotukhin M. G. *Dokl. AN SSSR.* 1982. Vol. 262. No. 2. Pp. 355–359.
3. Zolotukhin M. G. *Sintez aromaticheskikh polimerov po reaktsii atsilirovaniya Fridelya-Kraftsa: diss. ... d-ra khim. nauk.* Ufa, 1997.
4. Salazkin S. N. *Vysokomol. soed. Ser. B.* 2004. Vol. 46. No. 7. Pp. 1244–1269.
5. Kraikin V. A., Komissarov V. D., Zolotukhin M. G., Salazkin S. N., Rafikov S. R. *Vysokomol. soed. Ser. B.* 1986. Vol. 2. No. 4. Pp. 264–268.
6. Rafikov S. R., Salazkin S. N., Zolotukhin M. G. *Plasticheskie massy.* 1986. No. 10. Pp. 56–59.
7. Kraikin V. A., Zolotukhin M. G., Filatova E. E., Salazkin S. N., Rafikov S. R. *Vysokomol. soed. Ser. A.* 1998. Vol. 40. No. 9. Pp. 1494–1499.
8. Kraikin V. A., Kovardakov V. A., Salazkin S. N. *Vysokomol. soed. Ser. A.* 2001. Vol. 43. No. 8. Pp. 1399–1406.
9. Kornilov V. M., Lachinov A. N. *Pis'ma v ZhETF.* 1995. Vol. 61. No. 6. Pp. 504–507.
10. Lachinov A. N., Zolotukhin M. G. *Dokl. AN.* 1992. Vol. 324. No. 5. Pp. 1042–1145.
11. Lachinov A. N., Zherebov A. Y., Kornilov V. M. *Synth. Metals.* 1991. Vol. 44. No. 1. Pp. 71–76.
12. Lachinov A. N., Selezneva O. A., Valeeva I. L., Zolotukhin M. G. *Zh. prikl. spektroskopii.* 1989. Vol. 5. No. 5. Pp. 814–817.
13. Kornilov V. M., Lachinov A. N. *Pis'ma v ZhETF.* 1997. Vol. 111. No. 4. Pp. 1513–1529.
14. Gileva N. G., Nosovskaya I. I., Fatykhov A. A., Salazkin S. N., Kraikin V. A. *ZhOrKh.* 2019. Vol. 55, No. 2. Pp. 221–226.
15. Zil'berg R. A., Yarkaeva Yu. A., Sidel'nikov A. M., Maistrenko V. N., Kraikin V. A., Gileva N. G. *Zhurnal analiticheskoi khimii.* 2016. Vol. 71. No. 9. Pp. 964–970.
16. Zil'berg R. A., Maistrenko V. N., Kabirova L. R., Dubrov-sky D. I. *Analytical methods.* 2018. Vol. 10. No 16. Pp. 1886–1894.
17. Maistrenko V. N., Sidel'nikov A. V., Zil'berg R. A. *Zhurnal analiticheskoi khimii.* 2018. Vol. 73. No. 1. Pp. 3–13.

Received 14.02.2020.