

Член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко, И. М. Ткаченко,
Я. Л. Кобзарь, О. В. Шекера

Синтез азометинсодержащих бисфенолов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами

Взаимодействием ароматических диаминов, содержащих фрагменты тетрафторбензола и октафторбифенила, с салициловым альдегидом получены перфторароматические азометинсодержащие бисфенолы как мономеры для синтеза функциональных полимеров. Структуры и спектроскопические их свойства были исследованы с помощью методов ИК, ^1H , ^{19}F ЯМР и УФ спектроскопии.

Фторированные в ядро ароматические полимеры благодаря уникальным свойствам занимают особое место среди высокомолекулярных соединений [1]. Наличие атомов фтора приводит к росту термостабильности полимеров, а также понижению их значений диэлектрических констант, коэффициента преломления и оптических потерь [2]. Однако синтез фторированных в ядро полимеров ограничен использованием в качестве мономеров индивидуальных гексафторбензола (ГФБ) или декафторбифенила (ДФБ) и сводится, как правило, к полиарилловым эфирам [1]. Поэтому расширение спектра указанных полимеров связано с разработкой способов синтеза исходных мономеров, содержащих в своем составе ядра ГФБ или ДФБ. Особый интерес среди таких мономеров представляют бисфенолы, в которых фрагменты 4,4'-тетрафторбензола (ТФБ) или 4,4'-октафторбифенила (ОФБ) отделены от гидроксильных групп феноксильными блоками [3]. Они широко используются как для получения полиэфиров, полиарилатов, так и для дальнейшей модификации по не фторированным ароматическим ядрам [1, 3–6]. Увеличение ароматичности таких бисфенолов наряду с введением в их состав дополнительных функциональных групп позволит не только расширить способы их модификации, но и придать им новые свойства.

Среди функциональных групп особый интерес представляет азометиновая группа. Наличие азометиновых фрагментов в полимерах придает им электрооптические, люминесцентные и жидкокристаллические свойства, а также возможность к комплексообразованию с ионами различных металлов [7–9]. Отметим, что использование готовых азометинсодержащих мономеров представляет собой альтернативный способ синтеза полиазометинов (ПАМ) [8]. Применение ПАМ, полученных традиционным способом (взаимодействие диаминов с альдегидами), затруднено их низкими молекулярными массами и недостаточной растворимостью [8, 9].

Исходя из представленных выше данных, целью настоящего исследования являлась разработка способа синтеза бисфенолов с повышенной ароматичностью и содержащих в своем составе одновременно азометиновые группы, а также перфторированные моно- или бифениленовые ядра.

Экспериментальная часть. Салициловый альдегид (“Merck”, 99%) использовался без предварительной очистки. Исходные диамины 1,4'-бис(4-аминофенокси)тетрафторбензол

(ДА-1) и 1,4'-бис(4-аминофенокси)октафторбифенил (ДА-2) синтезировали аналогично описанной методике в [10]. Этиловый спирт был очищен непосредственно перед использованием, как приведено в [11].

Синтез перфторароматических азотинсодержащих бисфенолов (АМБ-1 — АМБ-2).

2,2'-{(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)-бис-[окси-4,1-фениленонитрилометилиден]}дифенол (АМБ-1). Смесь 1 г (0,00274 моль) ДА-1 и 0,67 г (0,00549 моль) салицилового альдегида кипятили в 15 мл этилового спирта на протяжении 4 ч. После охлаждения реакционной смеси, бисфенол отфильтровывали и очищали кипячением в этиловом спирте. Выход 85%. Т.пл. 148–150 °С.

¹Н ЯМР, м. д.: (ДМСО-d₆) δ: 12,99 (с, 2Н, ОН), 8,96 (с, 2Н, СН), 7,66 (д, 2Н, J = 7,8 Гц, Ph), 7,47 (д, 4Н, J = 7,3 Гц, Ph), 7,42 (т, 2Н, J = 7,8 Гц, Ph), 7,34 (д, 1Н, J = 7,3 Гц, Ph), 7,24 (д, 3Н, J = 7,3 Гц, Ph), 7,01–6,97 (м, 4Н, Ph). ИК-спектр, см⁻¹: 3600–3200 (ОН), 2950–2850 (СН), 1618 (–СН=N–), 1514 (Ph), 1285 (Ph–O–Ph), 991 (C–F).

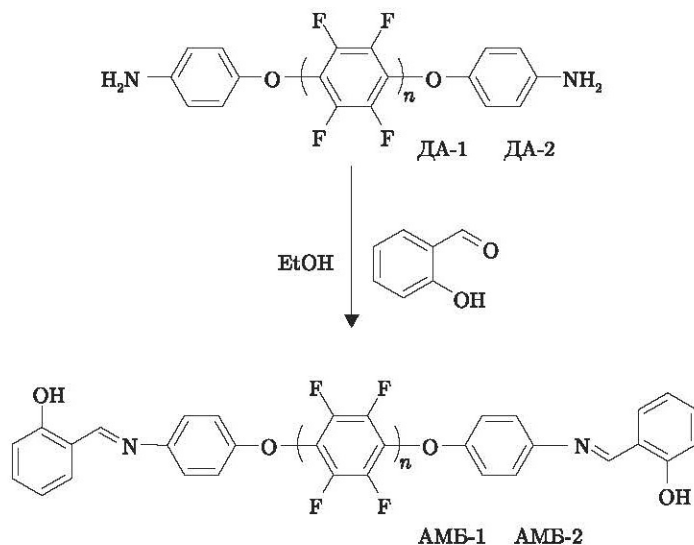
Брутто-формула: C₃₂H₂₀F₄N₂O₄. Найдено, %: С 67,63, N 4,78. Вычислено, %: С 67,61, N 4,88.

2,2'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-[окси-4,1-фениленонитрилометилиден]}дифенол (АМБ-2). Данный мономер с азотиновыми группами и фрагментом ОФБ синтезировали аналогично АМБ-1 исходя из ДА-2. Выход 88%. Т.пл. 209–211 °С.

¹Н ЯМР, м. д.: (ДМСО-d₆) δ: 12,77 (с, 2Н, ОН), 8,96 (с, 2Н, СН), 7,67 (д, 2Н, J = 7,3 Гц, Ph), 7,50 (т, 2Н, J = 7,8 Гц, Ph), 7,45 (т, 2Н, J = 7,8 Гц, Ph), 7,3 (с, 2Н, Ph), 7,22 (д, 2Н, J = 7,3 Гц, Ph), 7,18 (д, 2Н, J = 8,3 Гц, Ph), 7,01–6,97 (м, 4Н, Ph). ИК-спектр, см⁻¹: 3600–3200 (ОН), 3050–2850 (СН), 1620 (–СН=N–), 1489 (Ph), 1283 (Ph–O–Ph), 978 (C–F).

Брутто-формула: C₃₂H₂₀F₄N₂O₄. Найдено, %: С 63,12, N 4,08. Вычислено, %: С 63,16, N 4,19.

Результаты и их обсуждения. Разработанный нами способ синтеза перфторароматических бисфенолов с фрагментами ТФБ (АМБ-1) и ОФБ (АМБ-2) основывается на взаимодействии фторсодержащих диаминов с салициловым альдегидом в этиловом спирте:



где при $n = 1$: ДА-1, АМБ-1; при $n = 2$: ДА-2, АМБ-2.

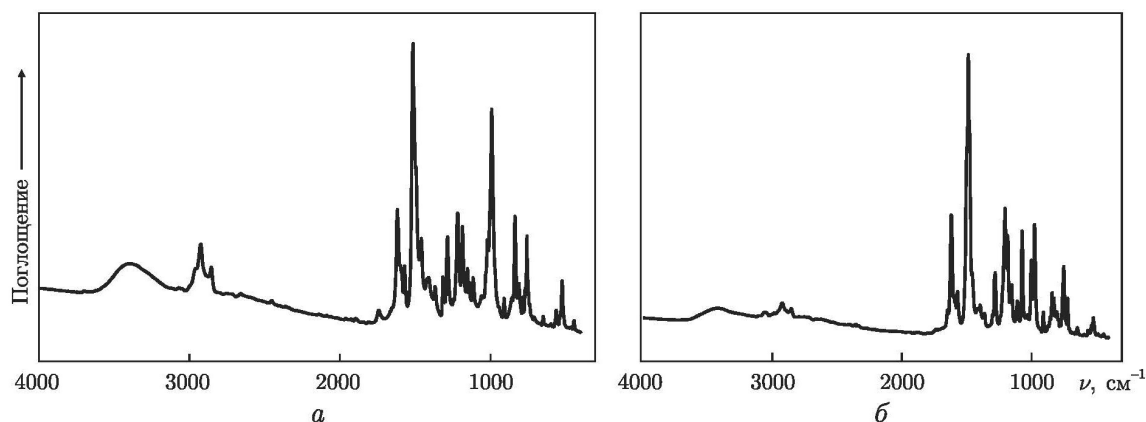


Рис. 1. ИК-спектры фторсодержащих АМБ-1 (а), АМБ-2 (б)

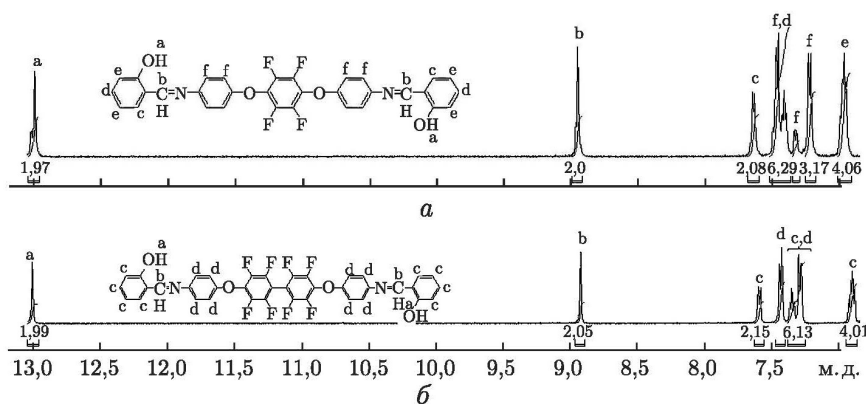


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры перфторароматических АМБ-1 (а), АМБ-2 (б)

Бисфенолы АМБ-1 и АМБ-2 представляют собой ярко-желтые или бледно-желтые порошки, хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, тетрагидрофуране, N-метилпирролидоне, ацетоне, метиленхлориде. Установлено, что благодаря некопланарности колец ДФБ [12], бисфенол с фрагментом ОФБ лучше растворим в сравнении с мономером, содержащим фрагмент ТФБ.

Строение полученных бисфенолов доказано с помощью ИК, ^1H , ^{19}F ЯМР и УФ спектроскопии, а также данными элементного анализа. В ИК-спектрах синтезированных бисфенолов АМБ-1 и АМБ-2 (рис. 1) присутствуют полосы поглощения при 1618 и 1620 cm^{-1} соответственно, характерные для групп $-\text{CH}=\text{N}-$ [13]. Широкие полосы поглощения при 3068 cm^{-1} (АМБ-1) и 3055 cm^{-1} (АМБ-2) свидетельствуют о наличии гидроксильных групп. Присутствие полос поглощения в ИК-спектрах АМБ-1 при 1284 cm^{-1} и АМБ-2 при 1282 cm^{-1} вызвано валентными колебаниями связи $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$, а валентные колебания ароматических $\text{C}-\text{C}$ связей наблюдаются при 1458 и 1488 cm^{-1} соответственно. Полосы поглощения при 991 cm^{-1} (АМБ-1) и 977 cm^{-1} (АМБ-2) характеризуют присутствие групп $\text{C}-\text{F}$ в составе полученных бисфенолов [13].

В спектрах ^1H ЯМР бисфенолов содержатся синглеты при 12,99 м. д. для АМБ-1 и 12,77 м. д. для АМБ-2, отвечающие протонам (а) гидроксильных групп, а при 8,96 м. д. присутствует сигнал, характерный для протонов (b) группы $-\text{CH}=\text{N}-$ (рис. 2) [14]. Отме-

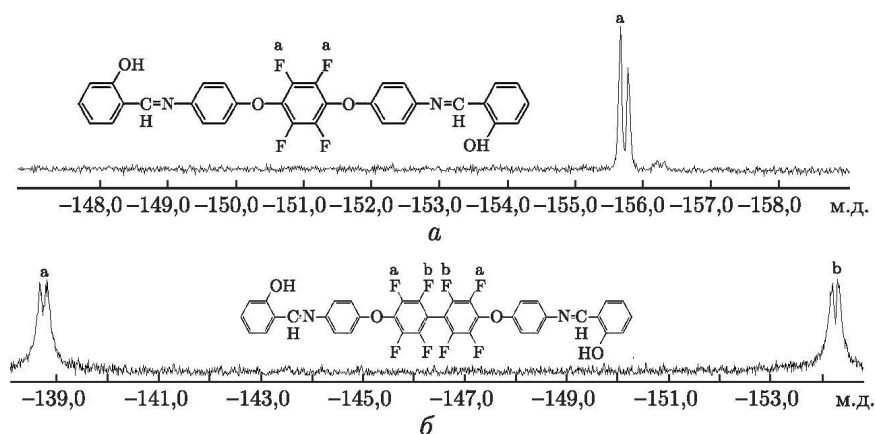


Рис. 3. ^{19}F ЯМР-спектры бисфенола АМБ-1 (а), АМБ-2 (б)

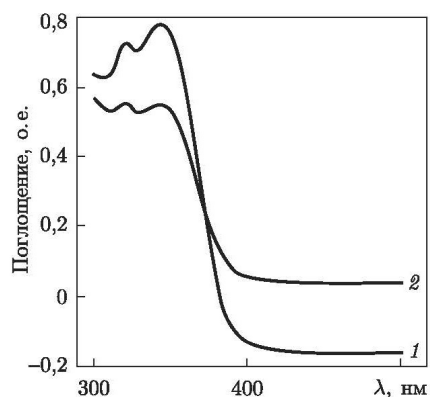


Рис. 4. УФ спектры бисфенолов АМБ-1 (1) и АМБ-2 (2)

тим, что в случае мономера АМБ-1, синглет, отвечающий протону ОН-группы, частично расщепляется с образованием дублета, что указывает на присутствие *транс*- и *цис*-изомерных форм в синтезированном соединении (см. рис. 2).

Остальные химические сдвиги в ^1H ЯМР спектрах бисфенолов АМБ-1 и АМБ-2 в области 7,62–6,93 м. д. отвечают ароматическим протонам, при этом для каждого мономера наблюдается разная картина распределения сигналов, что связано с разным содержанием фторированных фрагментов в этих соединениях (см. рис. 2).

В ^{19}F ЯМР спектре бисфенола АМБ-1, как было указано выше, в результате *цис-транс*-изомерии содержится два синглета, находящиеся рядом друг с другом (см. а на рис. 3), тогда как в ^{19}F ЯМР спектре АМБ-2 содержится два дублета, которые отвечают четырем атомам фтора фрагмента ОФБ (см. б).

В УФ-спектре (рис. 4) синтезированного бисфенола АМБ-1 наблюдается максимум поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) в области 344 нм, который относится к $\pi-\pi^*$ -переходам азометиновых групп. Замена фрагмента ТФБ в бисфеноле АМБ-1 на более сильный электроноакцепторный ОФБ фрагмент (АМБ-2) приводит к незначительному смещению максимума поглощения в коротковолновую область спектра 342 нм. Следует ожидать, что аналогичные спектральные характеристики будут иметь и полимеры на основе исследуемых мономеров [15].

Таким образом, разработан способ синтеза фторированных в ядро бисфенолов, в которых 4,4'-тетрафторбензол или 4,4'-октафторбифенил диоксифенильные блоки соединены с фенольными фрагментами с помощью азометиновых групп. Такой дизайн бисфенолов с повышенной ароматичностью позволяет расширить способы функционализации как мономеров, так и полимеров на их основе полимераналогичными превращениями. Очевидно, что сочетание азометиновых групп и атомов фтора в составе синтезированных бисфенолов наряду с повышением термостабильности предоставит новые возможности регулирования электрооптических и оптических свойств полимеров на их основе.

1. Шевченко В. В., Ткаченко И. М., Гомза Ю. П. и др. Полиарилловые эфиры, содержащие перфторированные моно- и бифениленовые фрагменты в цепи // Полимер. журн. – 2010. – **32**, № 3. – С. 243–250.
2. Maier G. Low dielectric constant polymers for microelectronics // Progr. Polym. Sci. – 2001. – **26**, No 1. – P. 3–65.
3. Каменева Т. М., Маличенко Б. Ф., Шелудько Е. В. и др. Бисфенолы на основе гексафторбензола и декафторбифенила // Журн. орган. химии. – 1989. – **25**, № 3. – С. 576–582.
4. Tkachenko I., Shekera O., Bliznyuk V., Shevchenko V. Fluorinated allyl-, acetyl- and bromo containing hydroxyl-substituted phenyl ethers with a hexafluorobenzene or decafluorobiphenyl central unit // J. Fluor. Chem. – 2013. – **149**, No 1. – P. 36–41.
5. Шевченко В. В., Ткаченко И. М., Кононович Ю. Н. и др. Синтез фторированных азосодержащих бисфенолов // Доп. НАН України. – 2010. – № 7. – С. 136–141.
6. Шевченко В. В., Ткаченко И. М., Сидоренко А. В., Шекеера О. В. Синтез и свойства азобисфенолов, содержащих в своем составе октафторбифениленовые ядра // Там само. – 2013. – № 3. – С. 130–135.
7. Iwan A., Sek D. Processible polyazomethines and polyketanils: from aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications // Progr. Polym. Sci. – 2008. – **33**, No 3. – P. 289–345.
8. Grigoras M., Catanescu C. O. Imine oligomers and polymers // J. Macromolec. Sci. Part C. Polym. Rev. – 2004. – **44**, No 2. – P. 131–173.
9. Saraii M., Entezami A. A. Synthesis and characterization of poly schiff bases derived from 5a,10b-dihydrobenzofuro[2,3-b]benzofuran-2,9-dicarbaldehyde with various diamines // Iran. Polym. J. – 2003. – **12**. – P. 43–50.
10. Бородин А. Е., Маличенко Б. Ф. Ароматические фторированные диамины // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1978. – № 8. – С. 710–712.
11. Органикум. В 2 т. Т. 2 / Пер. с нем.: 4-е изд. – Москва: Мир, 2008. – 488 с.
12. Aroney M. J., Calderbank K. E., Pierens R. K. Electric birefringences and solution-state conformations of decafluorobiphenyl and decafluorobenzophenone // J. Molecular Structure. – 1985. – **127**, No 1./2. – P. 175–180.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 590 с.
14. Эмсли Дж., Финней Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. – Москва: Мир, 1968. – Т. 1. – 630 с.
15. Казизына Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрокопии в органической химии. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.

Член-кореспондент НАН України В. В. Шевченко, І. М. Ткаченко,
Я. Л. Кобзар, О. В. Шекера

Синтез азометинвмісних бісфенолів з перфторованими моно- і біфеніленовими фрагментами

Взаємодією ароматичних діамінів, що містять фрагменти тетрафторбензолу і октафторбіфенілу, з саліциловим альдегідом синтезовано перфторароматичні азометинвмісні бісфеноли як мономери для отримання функціональних полімерів. Структури та спектроскопічні їх властивості було досліджено за допомогою методів ІЧ, ^1H , ^{19}F ЯМР та УФ спектроскопії.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. V. Shevchenko, I. M. Tkachenko,
Ya. L. Kobzar, O. V. Shekera

Synthesis of azomethine-containing bisphenols with perfluorinated mono- and biphenylene moieties

By the interaction of aromatic diamines containing fragments of tetrafluorobenzene and octafluorobiphenyl with salicylic aldehyde, perfluoroaromatic azomethine containing bisphenols, as monomers for the synthesis of functional polymers, are obtained. Their structures and spectroscopic properties are studied by methods of IR, ^1H and ^{19}F NMR, and UV-vis spectroscopy.