

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

Синтез бис(пентафторофенил)азометинсодержащих мономеров с перфторированными моно- и бифениленовыми центральными ядрами

Взаимодействием ароматических диаминов, содержащих фрагменты тетрафторобензола или октафторобифенила, с пентафторобензальдегидом получено бис(пентафторофенил)азометинсодержащие соединения, как мономеры для получения фторированных в ядро полиариловых эфиров с хромфорными группами. Строение синтезированных мономеров охарактеризовано методами ИК, ^1H и ^{19}F ЯМР спектроскопии, а их оптические свойства изучены с помощью УФ спектроскопии.

Одним из актуальных направлений при создании термостойких полимеров является синтез фторированных в ядро полиариловых эфиров (ФПАЭ) [1]. Такие полимеры перспективны для использования в микроэлектронике, авиакосмической промышленности и особенно в оптике, так как введение атомов фтора дает возможность понизить значения диэлектрической проницаемости, оптических потерь и показателя преломления [1, 2].

Основным мономером для синтеза ФПАЭ является декафторобифенил (ДФБ). Поликонденсация ДФБ с различными бисфенолами позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой (ММ) и хорошей растворимостью [1, 3]. В случае использования индивидуального гексафторбензола (ГФБ) такие попытки оказались менее успешными [1]. Поэтому для синтеза ФПАЭ, содержащих в своем составе фрагменты ГФБ, используют в основном биядерные мономеры, два ядра фрагментов ГФБ которых разделены различными группами (сульфидная, сульфоновая, карбонильная и др.) и фрагментами (пропеновые, оксадиазольные и др.) [1, 4]. При таком строении мономеров, атомы фтора фрагментов ГФБ, которые находятся в *para*-положении, как правило, и выступают в качестве реакционноспособных центров в реакции роста цепи с гидроксилсодержащими реагентами.

Другим направлением в синтезе ФПАЭ является использование мономеров, в которых центральные фторированные ядра, обычно тетрафторбензол (ТФБ) или октафторобифенил (ОФБ), отделены от реакционноспособных групп ароматическими, гетероциклическими и другими фрагментами [4–8]. В зависимости от строения разделяющих блоков открываются возможности функционализации по этим фрагментам как исходных мономеров, так и полимеров на их основе.

В то же время, в научной литературе отсутствуют сведения о синтезе биядерных мономеров, которые содержали бы как концевые, так и центральные ароматические перфторированные фрагменты. Наряду с этим, введение дополнительных функциональных групп в состав разделяющих фрагментов таких мономеров открывает возможности придания новых свойств и расширения методов модификации этих полимеров. Среди функциональных групп особый интерес представляет азометиновая группа, наличие которой в полимерах

придает им электрооптические, люминесцентные и жидкокристаллические свойства, а также возможность к комплексообразованию с ионами различных металлов [9, 10].

Исходя из изложенного, целью настоящего исследования является разработка способа синтеза азометинсодержащих фторированных в ядро биядерных мономеров, которые содержат одновременно как пентафторофенильные концевые, так и 4,4'-тетрафторобензольные или 4,4'-октафторобифенильные центральные фрагменты.

Экспериментальная часть. Материалы. Пентафторобензальдегид (“Merck”, 99%) использовался без предварительной очистки. Исходные диамины 1,4'-бис(3-аминофенокси)тетрафторобензол (ДА-1) и 1,4'-бис(3-аминофенокси)октафторобифенил (ДА-2) синтезировали аналогично [11]. Бензол был очищен непосредственно перед использованием, как описано в [12]. Хлороформ и гексан марки “ч. д. а.” применяли без предварительной очистки.

Синтез бис(пентафторофенил)азометинсодержащих мономеров с перфтороароматическими центральными ядрами (БАМ-1 и БАМ-2).

N-[(1E)-(пентафторофенил)метилен]-N-{3-[2,3,5,6-тетрафтор-4-(3-[(1E)-(пентафторофенил)метилен]амино)фенокси]фенил}амин (БАМ-1). Смесь 1 г (2,75 ммоль) ДА-1 и 1,08 г (5,49 ммоль) пентафторобензальдегида кипятили в 15 мл бензола на протяжении 6 ч. После охлаждения реакционной смеси, мономер БАМ-1 отфильтровывали, очищали переосаждением из раствора в хлороформе в гексан и сушили в вакууме при 80 °С.

Выход 89%. Т. пл. = 198–200 °С.

¹H ЯМР (м. д.) — (CDCl₃) δ: 8,55 (с, 2H, CH), 7,41 (т, 2H, Ph), 6,96–6,93 (м, 4H, Ph), 6,85 (с, 2H, Ph). ¹⁹F ЯМР (м. д.) — (CDCl₃) δ: –141,81... – 141,89 (м, 4F, Ph), –149,29 (т, 2F, Ph), –154,31 (с, 4F, Ph), –161,70... – 162,83 (м, 4F, Ph). ИК-спектр, см⁻¹: 3054–2883 (CH), 1625 (–CH=N–), 1510 (Ph), 1204 (Ph–O–Ph), 991 (C–F). УФ-спектр: λ_{макс} = 320 нм.

N-(3-{[2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6'-октафтор-4'-(3-[(1E)-(пентафторофенил)метилен]амино)фенокси]-1, 1'-бифенил-4-ил}окси)фенил)-N-[(1E)-(фторофенил)метилен]амин (БАМ-2). Смесь 1 г (1,952 ммоль) ДА-2 и 0,765 г (3,9 ммоль) пентафторобензальдегида кипятили в 15 мл бензола на протяжении 6 ч. Затем упаривали растворитель на половину и отфильтровывали мономер БАМ-2. Продукт очищали переосаждением из раствора в хлороформе в гексан и сушили в вакууме при 80 °С.

Выход 93%. Т. пл. = 199–203 °С. ¹H ЯМР (м. д.) — (CDCl₃) δ: 8,57 (с, 2H, CH), 7,43 (т, 2H, Ph), 7,01–6,97 (м, 4H, Ph), 6,90 (с, 2H, Ph). ¹⁹F ЯМР (м. д.) — (CDCl₃) δ: –137,16... –137,31 (м, 4F, Ph), –140,97 (д, 4F, Ph), –148,88 (т, 2F, Ph), –152,63 (д, 4F, Ph), –161,09... –161,35 (м, 4F, Ph). ИК-спектр, см⁻¹: 3040–2863 (CH), 1627 (–CH=N–), 1501 (Ph), 1207 (Ph–O–Ph), 998 (C–F). УФ-спектр: λ_{макс} = 318 нм.

Методы исследования. Спектры ¹H (500 МГц) ЯМР сняты на спектрометре Bruker Avance DRX 500, а спектры ¹⁹F ЯМР (188,14 и 376,32 МГц) на спектрометре Bruker Avance DRX 400 в CDCl₃. Химические сдвиги для ¹H ЯМР спектров приведены относительно остаточного сигнала хлороформа в CDCl₃ (δ = 7,25). Химические сдвиги ¹⁹F ЯМР спектров приведены относительно CFCl₃. ИК спектры синтезированных соединений регистрировали с помощью ИК-спектрометра с преобразованием Фурье “TENSOR 37” в области поглощения 600–4000 см⁻¹ в таблетках KBr. УФ-спектры снимали на приборе Specord 210 (Analytikjena) в диметилформамиде.

Результаты и их обсуждение. Разработанный нами способ синтеза бис(пентафторофенил)азометинсодержащих мономеров с фрагментами ТФБ (БАМ-1) и ОФБ (БАМ-2)

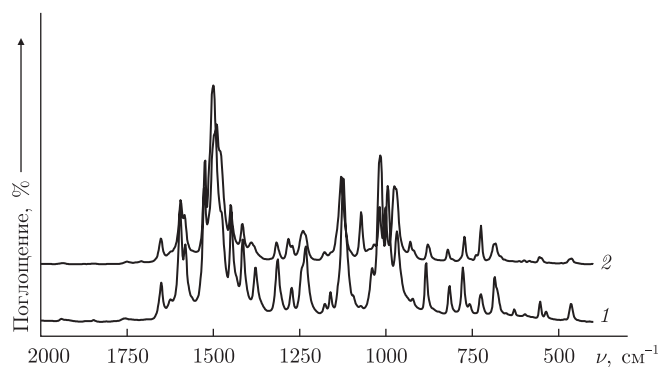
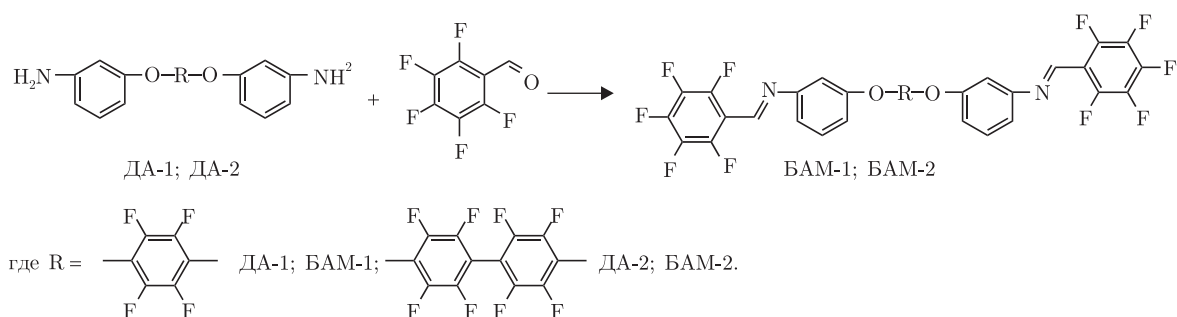


Рис. 1. ИК-спектры фторосодержащих БАМ-1 (1) и БАМ-2 (2)

основывается на взаимодействии фторосодержащих диаминов ДА-1 или ДА-2 с пентафторобензальдегидом в среде бензола:



Как было показано ранее, использование мономеров с *мета*-фениленовыми фрагментами позволяет получить полимеры, которые обладают улучшенными растворимостью и молекулярно-массовыми характеристиками, а также механическими свойствами, нежели полимеры на основе мономеров с *пара*- или *орто*-фениленовыми блоками [13]. Поэтому нами были выбраны в качестве исходных мономеров диамины, содержащие амино-группы в *мета*-положении.

Синтезированные мономеры БАМ-1 и БАМ-2 представляют собой бледно-желтые порошки, хорошо растворимые в диметилформамиде, диметилацетамиде, тетрагидрофуране, N-метилпирролидоне, хлороформе и метиленхлориде. Благодаря некопланарности колец ДФБ [14], мономер с фрагментом ОФБ (БАМ-2) характеризуется лучшей растворимостью в сравнении с мономером, содержащим фрагмент ТФБ (БАМ-1).

Химическое строение полученных соединений доказано с помощью ИК, ^1H , ^{19}F ЯМР и УФ спектроскопии. В ИК-спектрах синтезированных веществ БАМ-1 и БАМ-2 (рис. 1) присутствуют полосы поглощения при 1625 и 1627 cm^{-1} соответственно, характерные для групп $-\text{CH}=\text{N}-$ [15]. Присутствие полос поглощения в ИК спектрах БАМ-1 при 1204 cm^{-1} и БАМ-2 при 1207 cm^{-1} вызвано валентными колебаниями связи $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$, а валентные колебания ароматических $\text{C}-\text{C}$ связей наблюдаются при 1510 и 1501 cm^{-1} соответственно. Полосы поглощения при 991 cm^{-1} (БАМ-1) и 998 cm^{-1} (БАМ-2) характеризуют присутствие групп $\text{C}-\text{F}$ в составе полученных мономеров [15].

Химические сдвиги в ^1H ЯМР спектрах мономеров БАМ-1 и БАМ-2 соответствуют предложенным структурам (рис. 2). В спектрах ^1H ЯМР полученных соединений содержатся синглеты при 8,55 м. д. (БАМ-1) и 8,57 м. д. (БАМ-2), характерные для протонов b груп-

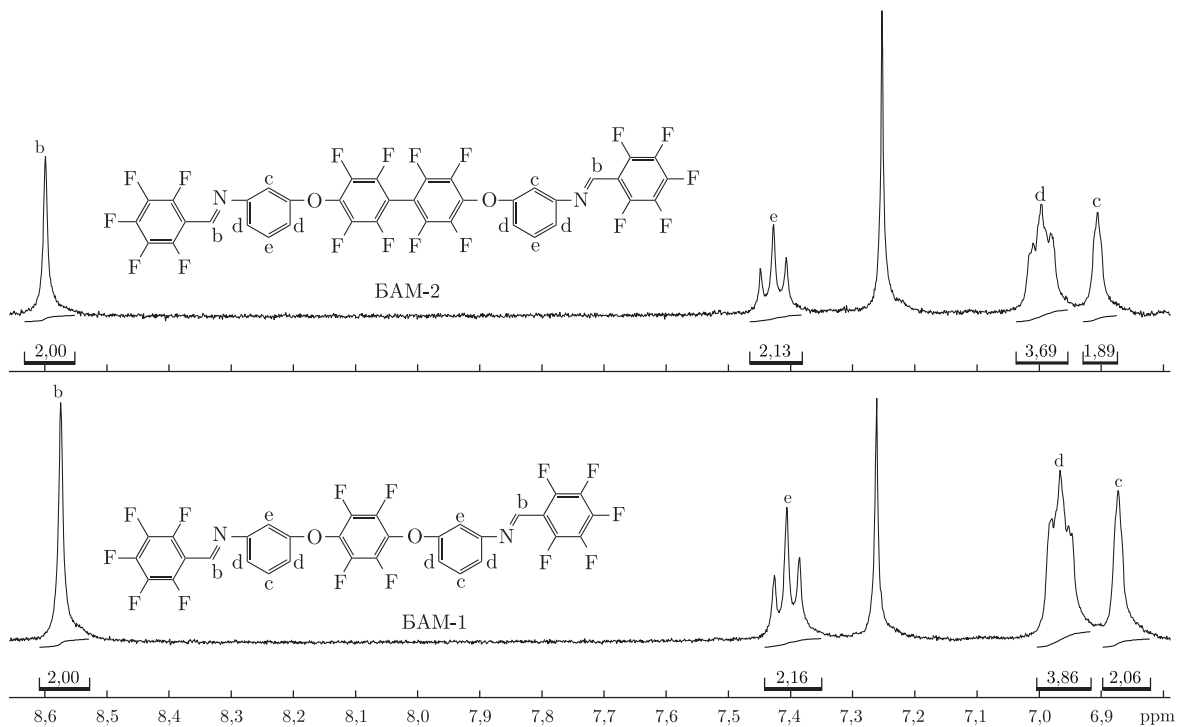


Рис. 2. ^1H ЯМР спектры перфтороароматических БАМ-1 и БАМ-2

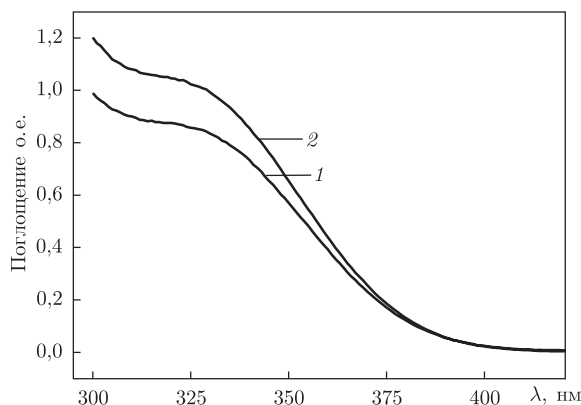


Рис. 3. УФ-спектры мономеров БАМ-1 (1) и БАМ-2 (2)

пы $-\text{CH}=\text{N}-$ [15]. Остальные химические сдвиги в ^1H ЯМР спектрах мономеров БАМ-1 и БАМ-2 в области 7,41–6,85 м. д. отвечают ароматическим протонам (рис. 2).

Как ожидалось, в спектре ^{19}F ЯМР мономера БАМ-1 содержится один синглет от четырех эквивалентных атомов фтора фрагмента ТФБ, а в спектре БАМ-2 присутствуют два дублета, которые отвечают атомам фтора в *мета*- и *орто*-положении ОФБ фрагмента. При этом в спектрах ^{19}F ЯМР мономеров БАМ-1 и БАМ-2 содержатся два мультиплета и один триплет, отвечающие концевым ароматическим атомам фтора пентафторофенильных фрагментов [15].

В УФ-спектре (рис. 3) синтезированного мономера БАМ-1 наблюдается максимум поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) в области 320 нм, который относится к $\pi-\pi^*$ -переходам азометиновых

груп. Замена фрагмента ТФБ в БАМ-1 на более сильный электрооакцепторный ОФБ фрагмент (БАМ-2) приводит к незначительному смещению максимума поглощения в коротковолновую область спектра при 318 нм. Следует ожидать, что аналогичные спектральные характеристики будут иметь и полимеры на основе исследуемых мономеров [15].

Таким образом, разработан способ синтеза фторированных в ядро биядерных мономеров, в которых 4,4'-тетрафторбензол или 4,4'-октафторобифенил диоксифенильные центральные блоки соединены с пентафторофенилазотметинсодержащими концевыми фрагментами. Такой дизайн мономеров (с нефторированными ароматическими фрагментами и высоким содержанием атомов фтора) позволяет расширить способы функционализации как мономеров, так и полимеров на их основе путем полимераналогичных превращений. Очевидно, следует ожидать, что сочетание азотметиновых групп и атомов фтора в составе синтезированных соединений наряду с повышением термостабильности предоставит новые возможности регулирования электрооптических и оптических свойств полимеров на их основе.

1. *Shevchenko V. V., Tkachenko I. M., Shekera O. V.* Nucleus-fluorinated aromatic polyethers // *Polym. Sci., Ser. B.* – 2010. – **52**, No 7./8. – P. 408–430.
2. *Lee K.-S., Lee J.-S.* Synthesis of highly fluorinated poly(arylene ether sulfide) for polymeric optical waveguides // *Chem. Mater.* – 2006. – **18**, No 18. – P. 4519–4525.
3. *Maier G.* Low dielectric constant polymers for microelectronics // *Progr. Polym. Sci.* – 2001. – **26**, No 1. – P. 3–65.
4. *Tkachenko I. M., Shekera O. V., Shevchenko V. V.* Allyl-containing polyaryl ethers with perfluorinated mono- and biphenylene fragments // *Polym. Sci., Ser. B.* – 2013. – **55**, No 5./6. – P. 336–343.
5. *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. Fluorine Chem.* – 2013. – **149**, No 1. – P. 36–41.
6. *Каменева Т. М., Маличенко Б. Ф., Шелудько Е. В., Погорельный В. К., Шерстюк А. И., Рожненко А. Б.* Бисфенолы на основе гексафторбензола и декафторобифенила // *Журн. орган. химии.* – 1989. – **25**, № 3. – С. 576–582.
7. *Misra A. C., Tesoro G., Hougham G., Pendharkar S. M.* Synthesis and properties of some new fluorine-containing polyimides // *Polymer.* – 1992. – **33**, No 5. – P. 1078–1082.
8. *Шелудько Є. В., Ципіна О. М., Голод Л. П., Рожненко А. Б.* Синтез мономерів та їх похідних, що містять перфтороароматичні або поліфтороалкоксильні фрагменти // *Доп. АН УРСР.* – 1991. – № 7. – С. 107–111.
9. *Ткаченко І. М., Кобзарь Я. Л., Шекера О. В., Шевченко В. В.* Азотметинсодержащие фторированные в ядро изомерные бисфенолы // *Укр. хим. журн.* – 2014. – № 2. – С. 114–120.
10. *Шевченко В. В., Ткаченко І. М., Кобзарь Я. Л., Шекера О. В.* Синтез азотметинсодержащих бисфенолов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами // *Доп. НАН України.* – 2014. – № 1. – С. 142–147.
11. *Бородин А. Е., Маличенко Б. Ф.* Ароматические фторированные диамины // *Докл. АН УССР. Сер. Б.* – 1978. – № 8. – С. 710–712.
12. *Органикум.* В 2 т. (Пер. с нем. 4-е изд.). – Москва: Мир, 2008. – Т. 2. – 488 с.
13. *Шевченко В. В., Ткаченко І. М., Гомза Ю. П., Близнюк В. Н., Шекера О. В.* Полиарилловые эфиры, содержащие перфторированные моно- и бифениленовые фрагменты в цепи // *Полимер. журн.* – 2010. – **32**, № 3. – С. 243–250.
14. *Aronay M. J., Calderbank K. E., Pierens R. K.* Electric birefringences and solution-state conformations of decafluorobiphenyl and decafluorobenzophenone // *J. Molec. Structure.* – 1985. – **127**, No 1./2. – P. 175–180.
15. *Казыцына Л. А.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.

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

**Синтез біс(пентафторофеніл)азометинвмісних мономерів
з перфторованими моно-і біфеніленовими центральними ядрами**

Взаємодією ароматичних діамінів, що містять фрагменти тетрафторобензолу або октафторобіфенілу, з пентафторобензальдегідом синтезовано біс(пентафторофеніл)азометинвмісні сполуки, як мономери для отримання фторованих в ядро поліариллових етерів з хромоформними групами. Будова синтезованих мономерів схарактеризована методами ІЧ, ^1H та ^{19}F ЯМР спектроскопії, а їх оптичні властивості досліджені за допомогою УФ спектроскопії.

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

**Synthesis of bis(pentafluorophenyl)azomethine-containing monomers
with perfluorinated mono- and biphenylene central nuclei**

New bis(pentafluorophenyl)azomethine-containing compounds, as monomers for the synthesis of core fluorinated polyaryl esters with chromophore groups, are obtained by the interaction of aromatic diamines containing the fragments of tetrafluorobenzene and octafluorobiphenylene with pentafluorobenzaldehyde. The structure of synthesized monomers was characterized by IR, ^1H , and ^{19}F NMR spectroscopy techniques, and their optical properties were studied by UV spectroscopy.