

УДК 547.539.1:547.63

И.М.Ткаченко, Я.Л.Кобзарь, О.В.Шекера, В.В.Шевченко

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ С ФРАГМЕНТОМ ТЕТРАФТОР-1,4-ДИФЕНОКСИБЕНЗОЛА И РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ГРУПП

Разработаны методы синтеза новых бифункциональных ароматических фторированных в ядро мономеров, содержащих фрагмент тетрафтор-1,4-дифеноксibenзола и ацетильные, фторфенилметановые, гидроксильные, эпоксидные, бромметиленовые или азидные группы. Строение полученных мономеров подтверждено методами ^1H ЯМР, ^{19}F ЯМР и ИК-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ. Среди термостойких полимеров с широким спектром их применения особое место занимают фторированные в ядро полимеры [1]. Большинство из них в качестве перфторированных фрагментов содержат ядра гексафторбензола (ГФБ) или декафторбифенила (ДФБ) [1, 2]. Нами была показана возможность одновременного сочетания в полимерной цепи перфторированных моно- и бифениленовых фрагментов [3]. Но если индивидуальный ДФБ часто используется как мономер для синтеза фторированных в ядро полиариловых эфиров (ФПАЭ), то применение для этой цели ГФБ не столь эффективно, поскольку полимеры на его основе имеют невысокую молекулярную массу и низкую термостабильность [1]. Поэтому ФПАЭ, содержащие в своем составе фрагменты ГФБ, синтезируют в основном из биядерных мономеров, два ядра ГФБ которых разделены различными группами (сульфидная, сульфоновая, карбонильная и др.) и фрагментами (пропеноновые, оксадиазольные и др.) [1, 4]. При таком строении мономеров атомы фтора фрагментов ГФБ, как правило, в *пара*-положении и выступают в качестве реакционноспособных центров в реакции роста цепи с гидроксилсодержащими реагентами.

Другим направлением является синтез мономеров, в которых центральное ядро ГФБ отделено от реакционноспособных групп ароматическими, гетероциклическими и другими фрагментами [3, 5–13]. Такой дизайн мономеров позволяет изменять природу реакционноспособных групп и тем самым расширять области применения таких мономеров для синтеза не только ФПАЭ, но и других классов полимеров. А в зависимости от строения разделяющих фрагментов открываются возможности функционализа-

ции по этим фрагментам как исходных мономеров, так и полимеров на их основе.

С этой точки зрения интересны мономеры, центральное ядро ГФБ которых отделено от реакционноспособных групп фениленоксидными фрагментами [3, 6–13], наличие которых позволяет проводить дальнейшую функционализацию мономеров [3, 5, 7]. В литературе описаны мономеры такого типа с концевыми гидроксильными [3, 6–8], карбоксильными [9], аминными [10, 11], альдегидными [12], нитрильными [12] и другими группами [6, 13, 14]. Однако синтез указанных мономеров основывается, за некоторым исключением [6, 9], на взаимодействии непосредственно ГФБ с производными фенола, содержащими в своем составе указанные группы. Такой подход ограничен и выбором производных фенола, и часто протекающими побочными реакциями при синтезе, что негативно сказывается на выходах конечных соединений [10, 15]. Поэтому с целью расширения спектра мономеров указанного строения представляет интерес использование для синтеза непосредственно тетрафтор-1,4-дифеноксibenзол-содержащих соединений.

Цель данной работы — разработка способов синтеза новых мономеров, содержащих реакционноспособные ацетильные, фторфенилметановые, спиртовые гидроксильные, эпоксидные, бромметиленовые или азидные группы с применением тетрафтор-1,4-дифеноксibenзола и его производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходные 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-дифеноксibenзол (1) получили согласно работе [16], 4-[2,3,5,6-тетрафтор-4-(4-формилфеноксифеноксифенокси)бензальдегид (4) — [12], 1,2,3,4-тетрафтор-3,6-бис[4-(проп-2-ен-1-илокси)феноксифенокси]бензол (6) — [6], а 2,3,5,6-тетрафтор-1,

4-бис(4-метилфенокси)бензол (8) синтезировали в соответствии с методикой [9]. Хлористый ацетил, 4-фторбензоил хлорид, AlCl_3 , NaBH_4 , *мета*-хлорпербензойная кислота, *N*-бромсукцинимид, NaN_3 , (Acros Organics) применяли без дополнительной очистки. Перекись бензоила (Acros Organics) перед применением перекристаллизовывали из смеси $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$. Дихлорметан, дихлорэтан, тетрахлорметан, гексан, декан, этанол, этилацетат, диэтиловый эфир и диметилформамид очищали известными методами.

1-[4-[4-(4-Ацетилфенокси)-2,3,5,6-тетрафторфенокси]фенил]этан-1-он (2). К суспензии 1 г (7.5 ммоль) AlCl_3 в 10 мл дихлорэтана при охлаждении льдом прикапывали 0.49 г (6.28 ммоль) хлористого ацетила. После этого в реакционную смесь вносили 1 г (2.99 ммоль) соединения 1 и поднимали температуру реакции до 45 °С. При указанной температуре реакцию вели 6 ч. После окончания реакции смесь высаждали в воду со льдом, добавляли 10 мл концентрированной HCl и перемешивали 30 мин. Выпавший продукт отфильтровывали, промывали водой, гексаном и перекристаллизовывали из декана. Выход 60 %. $T_{\text{пл}}$ 184–186 °С. ^1H ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 2.59 (с, 6H, $-\text{CH}_3$), 7.39 (д, 4H, $J=8.7$ Гц, Ph), 8.04 (д, 4H, $J=8.7$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: -155.15 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 995, 1007 (C–F), 1211 (Ph–O–Ph), 1360 (CH_3), 1499, 1597 (Ph), 1680 (C=O).

(4-Фторфенил)(4-{2,3,5,6-тетрафтор-4-[4-(4-фторбензоил)фенокси]фенокси}фенил)метанол (3). Этот мономер получали аналогично соединению 2 с использованием 4-фторбензоил хлорида вместо ацетилхлорида как ацилирующего агента. Выход 50 %. $T_{\text{пл}} = 234\text{--}236$ °С. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7.12 (д, 4H, $J=8.3$ Гц, Ph), 7.19 (т, 4H, $J=8.3$ Гц, Ph), 7.85 (д, 8H, $J=7.8$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: -154.24 (с, 4F, Ph), -106.91 (с, 2F, Ph). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 991, 1015 (C–F), 1219 (Ph–O–Ph), 1516, 1603 (Ph), 1651 (C=O).

(4-{2,3,5,6-Тetraфтор-4-[4-(гидроксиметил)фенокси]фенокси}фенил)метанол (5). К раствору 1 г (2.56 ммоль) соединения 4 в 10 мл этанола порциями вносили 0.24 г (6.41 ммоль) NaBH_4 при охлаждении реакционной смеси ледяной водой. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч, затем добавляли 1 *N* раствор HCl до прекращения выделения водо-

рода. Продукт экстрагировали этилацетатом. Органический слой промывали водным раствором соли, водой, сушили над MgSO_4 . После удаления этилацетата получали диол 5 в виде порошка. Выход 85 %. $T_{\text{пл}}$ 174–176 °С. ^1H ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 4.48 (д, 4H, $J=5.5$ Гц, $-\text{CH}_2-$), 4.48 (т, 2H, $J=5.5$ Гц, $-\text{OH}$), 7.16 (д, 4H, $J=8.8$ Гц, Ph), 7.33 (д, 4H, $J=8.2$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: -154.43 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 999 (C–F), 1219 (Ph–O–Ph), 1508, 1607 (Ph), 2880–3060 (CH), 3150–3600 (OH).

2-(4-{2,3,5,6-Тetraфтор-4-[4-(оксиран-2-илметокси)фенокси]фенокси}феноксиметил)оксиран (7). 1.21 г *мета*-хлорпербензойной кислоты (4.93 ммоль) растворяли в 10 мл CH_2Cl_2 и к охлажденному до 0 °С раствору по каплям добавляли 1 г соединения 6 в 5 мл CH_2Cl_2 . Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Выпавший во время реакции осадок отфильтровывали, а раствор промывали 80 мл 30 %-м водным раствором NaOH для полного удаления 3-хлорбензойной кислоты. Водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (15 мл), затем органические слои CH_2Cl_2 объединяли и промывали водным раствором соли, сушили над MgSO_4 . Полученный после упаривания CH_2Cl_2 продукт растворяли в этилацетате и высаждали в холодный диэтиловый эфир. Мономер 7 в виде белого порошка отфильтровывали и сушили. Выход 65 %. $T_{\text{пл}}$ 149–152 °С. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2.75 (дд, 2H, $J=5.0, 2.7$ Гц, $-\text{CHCH}_2\text{O}-$ эпокси), 2.90 (т, 2H, $J=4.4$ Гц, $-\text{CHCH}_2\text{O}-$ эпокси), 3.32–3.35 (м, 2H, $-\text{CHCH}_2\text{O}-$ эпокси), 3.92 (дд, 2H, $J=6.0, 11.0$ Гц, $-\text{OCH}_2-$), 4.20 (дд, 2H, $J=2.7, 11.0$ Гц, $-\text{OCH}_2-$), 6.88 (д, 4H, $J=8.8$ Гц, Ph), 6.94 (д, 4H, $J=8.8$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: -154.82 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 870 (оксиран), 993, 1005 (C–F), 1245 (Ph–O–Ph), 1495, 1599 (Ph), 2835–3100 (CH).

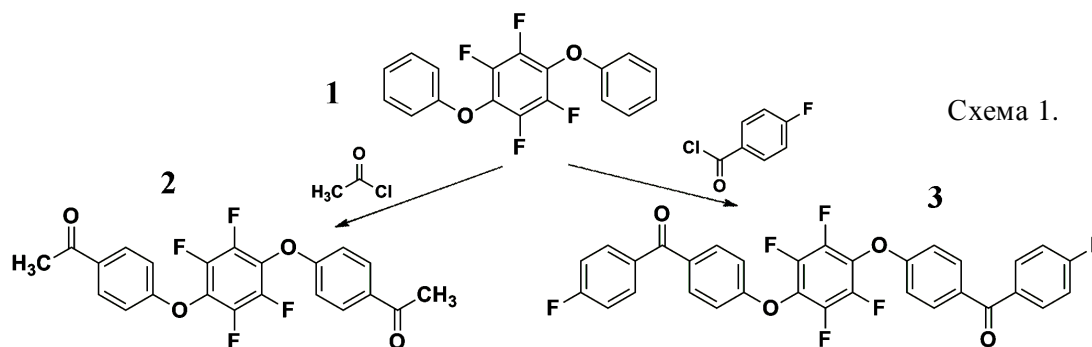
1,4-бис[4-(Бромметил)фенокси]-2,3,5,6-тетрафторбензол (9). К раствору 7.8 г (21.5 ммоль) соединения 8 и 0.1 г (0.43 ммоль) перекиси бензоила в 92 мл CCl_4 при кипячении порциями вносили 8.4 г (47.3 ммоль) *N*-бромсукцинимид. После чего реакционную смесь кипятили еще 8 ч. Затем образующийся сукцинимид и выпавший при охлаждении продукт 9 отфильтровывали. Полученный осадок хорошо промывали водой для удаления сукцинимид. Конечный продукт перекристаллизовывали из небольшого количе-

ства диметилформаида. Выход 60 %. $T_{пл}$ 206–208 °С. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 4.75 (с, 4Н, –CH $_2$ –), 7.23 (д, 4Н, $J=7.8$ Гц, Ph), 7.50 (д, 4Н, $J=8.3$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: –154.71 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν , см $^{-1}$: 843 (C–Br), 988, 1001 (C–F), 1223 (Ph–O–Ph), 1499, 1603 (Ph), 2850–3100 (CH).

1,4-бис[4-(Азидометил) фенокси]-2,3,5,6-тетрафторбензол (10). Смесь 1 г (1.9 ммоль) соединения 9 и 0.26 г (4 ммоль) NaN $_3$ в 7.1 мл диметил-

ствляли функционализацией непосредственно 2,3,5,6-тетрафтор-1,4-дифеноксибензола (1) или его производных.

Разработанный нами способ синтеза новых мономеров, содержащих ацетильные и фторбензолметаноновые фрагменты соответственно (соединения 2 и 3), основывается на реакции ацилирования соединения 1 ацетилхлоридом или 4-фторбензоилхлоридом по Фриделю–Крафтсу (см. схему 1).



формаида перемешивали при 90 °С в течение 20 ч. Затем раствор охлаждали и высаждали в воду и экстрагировали диэтиловым эфиром. Органический слой промывали водным раствором соли, водой, сушили над MgSO $_4$. После отгонки диэтилового эфира получали диазид 6 в виде порошка. Выход 55 %. $T_{пл}$ 83–85 °С. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 4.47 (с, 4Н, –CH $_2$ –), 7.27 (д, 4Н, $J=8.3$ Гц, Ph), 7.43 (д, 4Н, $J=8.3$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР (CDCl $_3$), δ , м.д.: –155.07 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν , см $^{-1}$: 986, 1016 (C–F), 1217 (Ph–O–Ph), 1504, 1608 (Ph), 2127 (N $_3$), 2850–3050 (CH).

Спектры ^1H (500 МГц) ЯМР сняты на спектрометре Bruker Avance DRX 500, а спектры ^{19}F ЯМР (188.14 МГц) — на Bruker 200 в CDCl $_3$ или ДМСО- d_6 . Химические сдвиги ^1H ЯМР спектров приведены относительно остаточного сигнала хлороформа в CDCl $_3$ ($\delta=7.25$) или диметилсульфоксида в ДМСО- d_6 ($\delta=2.49$), сдвиги ^{19}F ЯМР спектров — относительно CFCl $_3$ или гексафторбензола. ИК-спектры синтезированных соединений регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием Tensor 37 в области поглощения 600–4000 см $^{-1}$ в таблетках KBr.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез новых бифункциональных мономеров, содержащих фрагмент тетрафтор-1,4-дифеноксибензола и различные типы реакционноспособных групп, осуще-

Таким образом синтезированы диэтанон 2 и 4-дифторкетон 3. Отметим, что диэтанон 2 получен нами и классическим способом, а именно взаимодействием гексафторбензола с двойным избытком 4-оксиацетофенона в среде диметилформаида в присутствии K $_2$ CO $_3$ по аналогии с методикой [7]. Однако выход мономера 2 в этом случае не превышал 30 %.

Дигидроксилсодержащий мономер 5 получен восстановлением фторированного диальдегида 4 с использованием NaBH $_4$. Окислением диаллильного производного тетрафтор-1,4-дифеноксибензола (соединение 6) *мета*-хлорпербензойной кислотой синтезирован фторированный диэпоксид 7 (схема 2).

Дитолилоксипроизводное ГФБ (соединение 8) было использовано в реакции с *N*-бромсукцинимидом для получения мономера 9, содержащего бромметиленовые группы (схема 3). Отметим, что во время бромирования соединения 8 наряду с образующимся мономером 9 из раствора выпадает и бромсукцинимид. Последний отделяли от целевого продукта экстракцией водой. В результате последующего взаимодействия синтезированного соединения 9 с азидом натрия получен диазидсодержащий мономер 10.

Вследствие плохой растворимости соединения 9 в большинстве органических растворите-

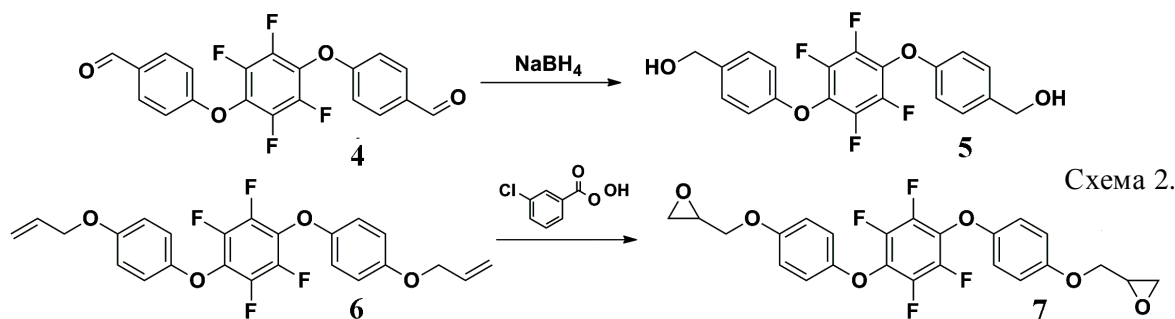


Схема 2.

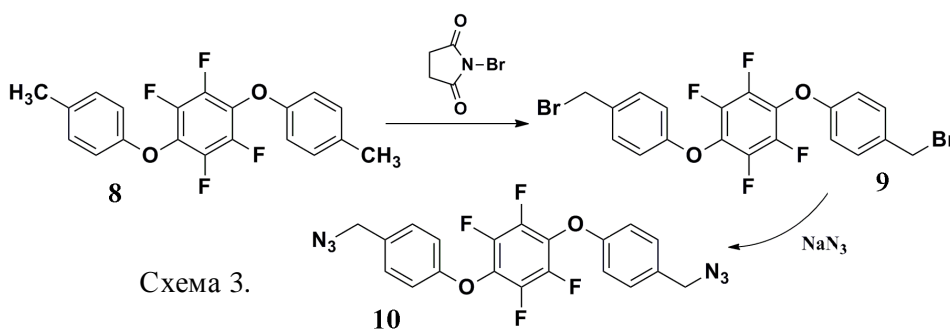


Схема 3.

пы, но есть полосы поглощения, характерные как для $-\text{CH}_2$ -групп (2800–2950 cm^{-1}), так и для OH -групп (3150–3600 cm^{-1}). О наличии оксиановых колец в мономере 7 говорит присутствие в его ИК-спектре полос поглощения при 870 и 1260 cm^{-1} и отсутствие полосы при 927

лей и особенно в их смесях с водой получить дигидроксилсодержащий мономер 5 общепринятым щелочным гидролизом в водном растворе диметилсульфоксида или диоксана не удалось.

Строение полученных мономеров доказано с помощью ИК-, ^1H и ^{19}F ЯМР спектроскопии. Об образовании мономеров 2 и 3 свидетельствует появление полос в их ИК-спектрах при 1680 и 1651 cm^{-1} соответственно, характерных для $\text{C}=\text{O}$ -групп (рис. 1). В ИК-спектре мономера 5 нет полосы, отвечающей $\text{C}=\text{O}$ -связи альдегидной груп-

cm^{-1} , отвечающей колебаниям винильной группы аллильного фрагмента соединения 6. Интенсивная полоса поглощения в ИК-спектре диазида 10 при 2127 cm^{-1} , в сравнении с ИК-спектром мономера 9, свидетельствует о том, что в его структуре есть азидные группы (рис. 1).

Химические сдвиги в ^1H ЯМР спектрах мономеров 2, 3, 5, 7, 9 и 10 соответствуют предложенным структурам (рис. 2, для примера приведены спектры мономеров 2, 3 и 7).

Нахождение реакции ацилирования соединения 1 указывает химический сдвиг в спектре мономера 2 в сильном поле при 2.59 м.д., отвечающий метильным протонам ацетильного фрагмента, а в спектре соединения 3 — дополнительные ароматические сигналы, соответствующие фторбензолметановому фрагменту (рис. 2). В ^1H ЯМР спектрах мономеров 5 (рис. 2) и 9 появляется новый химический сдвиг при 4.48 и 4.75 м.д., отвечающий метиленовым протонам, при этом отсутствуют химические сдвиги, характерные для протонов альдегидных групп соединения 4 и метильных протонов соединения 8. Также в ^1H ЯМР спектре мономера 5 находится триплет (5.18 м.д.), указывающий на наличие OH -групп. Исчезновение протонов, соответствующих $\text{CH}=\text{CH}_2$ -группе соединения 6, наряду с

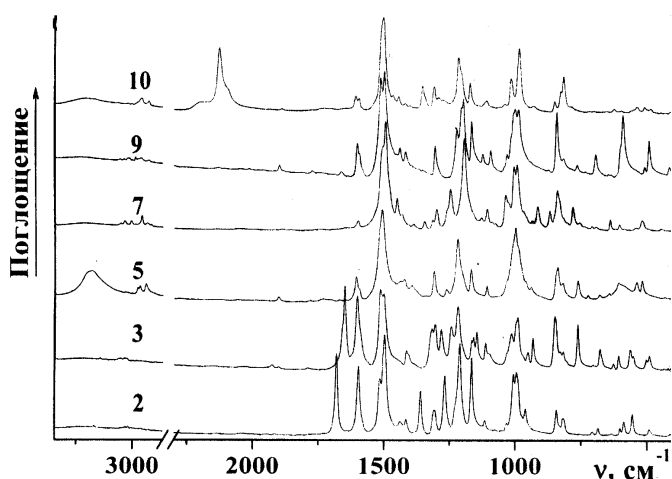


Рис. 1. ИК-спектры фторсодержащих мономеров 2, 3, 5, 7, 9 и 10.

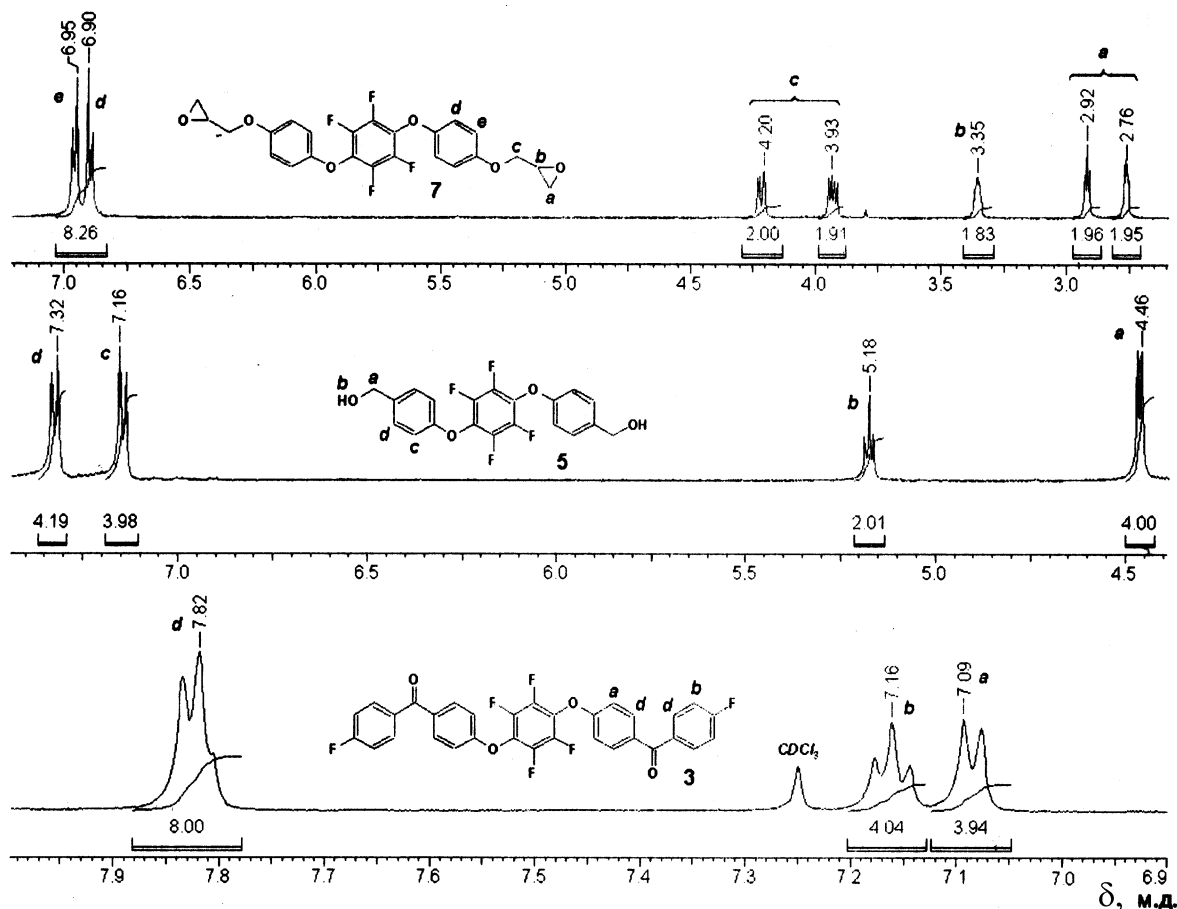


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры фторсодержащих мономеров 3, 5 и 7.

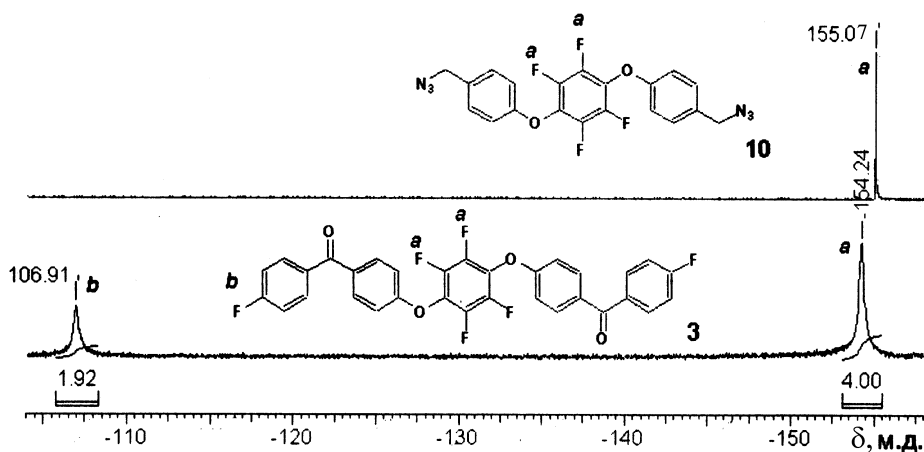


Рис. 3. ^{19}F ЯМР-спектры фторсодержащих мономеров 3 и 10.

возникновением ряда химических сдвигов в сильном поле, присущих оксирановому циклу, свидетельствует об образовании диэпоксида 7 (рис. 2). При получении диазида 10 химический сдвиг,

характерный для метиленовых протонов, смещается в более сильное поле (4.47 м.д.), в сравнении с мономером 9. В ^1H ЯМР спектрах всех синтезированных мономеров присутствуют химические

сдвиги, характерные для ароматических протонов (см. экспериментальную часть).

Синтезированные в работе соединения 2, 5, 7, 9 и 10 в спектрах ^{19}F ЯМР имеют один синглет от четырех эквивалентных атомов фтора тетрафторбензольного фрагмента (рис. 3, для примера приведен спектр мономера 10). Тогда как в спектре ^{19}F ЯМР дифторкетона 3, помимо синглета, отвечающего атомам фтора тетрафторбензольного кольца, содержится еще один синглет, соответствующий двум концевым ароматическим атомам фтора (рис. 3).

Полученные соединения являются порошками белого цвета и в основном хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, тетрагидрофуране, N-метилпирролидоне, ацетоне, хлороформе и др. Исключением является мономер 9, который не растворим в хлорированных растворителях и ограничено растворяется в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диметилацетамиде при подогреве.

Все синтезированные соединения представляют интерес в полимерной химии как мономеры для получения на их основе фторированных в ядро полиазометинов и полихинолинов (мономер 2), простых и сложных полиэфиров (мономеры 3, 5, 9), полиуретанов (мономер 5), полиэпоксидов (мономер 7), различных полимеров с триазольными циклами (мономер 10), а также других классов полимеров. Полученные соединения могут быть использованы в качестве исходных для синтеза мономеров с другими функциональными группами и фрагментами, а наличие в их составе нефторированных фениленоксидных фрагментов открывает возможности дополнительной их функционализации.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методи синтезу нових біфункціональних ароматичних фторованих в ядро мономерів, які містять фрагмент тетрафтор-1,4-діфеноксібензолу та ацетильні, фторфенілметанонові, гідрок-

сильні, епоксидні, бромметиленові та азидні групи. Будову отриманих мономерів підтверджено методами ^1H ЯМР, ^{19}F ЯМР та ІЧ-спектроскопії.

SUMMARY. The methods of synthesis of new bi-functional aromatic core-fluorinated monomers containing tetrafluoro-1,4-diphenoxybenzene fragment and acetyl, fluorophenylmethanone, hydroxyl, epoxide, brommethyl and azide groups were developed. The structure of the synthesized compounds was determined by IR, ^1H NMR and ^{19}F NMR spectrometry techniques.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shevchenko V.V., Tkachenko I.M., Shekera O.V. // Polym. Sci. Ser. B. -2010. -**52**, № 7–8. -P. 408–430.
2. Maier G. // Prog. Polym. Sci. -2001. -**26**, № 1. -P. 365.
3. Tkachenko I.M., Shekera O.V., Shevchenko V.V. // Polym. Sci. Ser. B. -2013. -**55**, № 5–6. -P. 336–343.
4. Zhao Z., Ma X., Zhang A., Song N. // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -2011. -**49**, № 11. -P. 2423–2433.
5. Crouch D.J., Skabara P.J., Heeney M. et al. // Chem. Commun. -2005. -№ 11. -P. 1465–1467.
6. Tkachenko I., Shekera O., Bliznyuk V., Shevchenko V. // J. Fluor. Chem. -2013. -**149**, № 1. -P. 36–41.
7. Каменева Т.М., Маличенко Б.Ф., Шелудько Е.В. и др. // Журн. орган. химии. -1989. -**25**, № 3. -С. 576–582.
8. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Шекера О.В. // Полимер. журн. -2010. -**32**, № 4. -С. 355–361.
9. Маличенко Б.Ф., Виленская Л.Н., Воронина О.М. // Журн. орган. химии. -1971. -7, № 9. -С. 1924–1926.
10. Бородин А.Е., Маличенко Б.Ф. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1978. -№ 8. -С. 710–712.
11. Misra A.C., Tesoro G., Hougham G., Pendharkar S.M. // Polymer. -1992. -**33**, № 5. -P. 1078–1082.
12. Шелудько Є.В., Цупіна О. М., Голод Л.П., Роженко А.Б. // Доп. АН УРСР. -1991. -№ 7. -С. 107–111.
13. Crivello J.V. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. -1995. -**381**. -P. 51–58.
14. Шелудько Е.В., Ковтун Г.А., Цукрук В.В. та інші. // Доп. НАН України. -1999. -№ 12. -С. 156–160.
15. Kolchina E.F., Gerasimova T.N. // Russ. Chem.Bull. -1993. -**42**, № 6. -P. 1055–1059.
16. Wall L.A., Pummer W.J., Fearn J.E., Antonucci J.M. // J. Res. Natl. Bur. Std. -1963. -**67A**, № 5. -P. 481–491.

Поступила 23.06.2014

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев