

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 547.8, 678.13, 678.678/.679

ЯЩЕНКО

Владимир Сергеевич

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИФЕНИЛЕН-
1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКИСЛОТ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.03 – органическая химия

Минск, 2016

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Научный руководитель: **Ольховик Вячеслав Константинович,**
кандидат химических наук, заведующий лабораторией полисопряженных органических соединений Института химии новых материалов НАН Беларуси

Официальные оппоненты: **Жабинский Владимир Николаевич,**
доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории химии стероидов Института биоорганической химии НАН Беларуси

Книжников Валерий Алексеевич,
доктор химических наук, заведующий лабораторией производных аминокислот Института физико-органической химии НАН Беларуси

Оппонирующая организация: Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Защита состоится «17» января 2017 г. в 13.00 на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.21.01 в Государственном научном учреждении «Институт биоорганической химии НАН Беларуси» по адресу: 220141, г. Минск, ул. Академика Купревича, 5/2 в зале заседаний Ученого Совета, e-mail: babitskaya@iboch.bas-net.by, тел. (017) 267-85-53.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке им. Я. Коласа НАН Беларуси.

Автореферат разослан « 15 » декабря 2016 г.
Ученый секретарь
совета по защите диссертаций Д 01.21.01
кандидат химических наук

С.В. Бабицкая

ВВЕДЕНИЕ

Полиоксадиазолы – линейные гетероциклические полимеры (ПОД-полимеры), содержащие в основной цепи макромолекулы 1,3,4-оксадиазольный цикл. Как и большинство гетероциклических полимеров, ПОД-полимеры демонстрируют высокую механическую прочность, термостабильность и огнестойкость, устойчивы к гидролизу, обладают оптическими свойствами. Они нашли применение в качестве материала для различных изделий, эксплуатирующихся в условиях высокой температуры. В мире налажен промышленный выпуск термостойких полиоксадиазольных волокон, которые выдерживают длительную эксплуатацию при температуре 230 – 250°C и выше. Волокна этого вида не плавятся и обладают высокой термической и термоокислительной стойкостью, температура их термической деструкции выше 470 – 480°C. Также полиоксадиазольные полимеры обладают способностью карбонизоваться с высоким выходом углеродного волокна. ПОД-полимеры находят применение в качестве высокопрочного термостойкого армирующего материала, для фильтрации газовых сред, термоизоляции, отделки интерьера транспортных средств, профессиональной и экологической защиты и др.

В настоящее время особое внимание уделяется синтезу, модификации и исследованию свойств новых уникальных сополимеров на основе поли(1,3,4-оксадиазолов), обладающих специфическими свойствами, что позволяет существенно расширить области их применения. Так, в последние годы активно исследуется применение ПОД-полимеров в качестве материала для изготовления термически стабильных протонпроводящих мембран для топливных элементов или эмиссионных слоев в OLED электрооптических устройствах.

В данной работе предложен оригинальный подход к использованию лабильных мономеров (бифенил-4,4'-дикарбоновой и 4,4'-оксидибензойной кислот) в синтезе высокопрочных термо- и огнестойких сополимеров поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола, в том числе обладающих ионообменными свойствами.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Отдельные этапы диссертационной работы выполнялись в рамках следующих научных программ и исследовательских проектов:

1. ГПНИ «Химические технологии и материалы», («Полимеры и композиты»), задание 2.15, «Синтез и исследование полимерных композиций на основе производных канифоли и ароматических дикарбоновых кислот для создания

новых полиоксадиазольных сополимеров, ориентантов жидких кристаллов и основ флексографических красок» (№ гос. регистрации 20112009, 2011-2013 гг.);

2. ГПНИ «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал» («Полимеры и композиты»), задание 2.54, «Синтез и исследование новых полимеров ряда полиарилден-1,3,4-оксадиазолов для создания новых высокопрочных термостойких материалов и волокон на их основе» (№ гос. регистрации 20141734, 2014-2015гг.);

3. НИР по гранту НАН Беларуси «Синтез и свойства новых сополимеров полифенилен-1,3,4-оксадиазола на основе ароматических дикислот» (№ гос. регистрации 2014-26-162 02.02.2014 – 30.12.2014);

4. НИР по гранту НАН Беларуси «Синтез и свойства новых сополимеров полифенилен-1,3,4-оксадиазола на основе ароматических дикислот» (№ гос. регистрации 2015-26-080 01.02.2015 – 30.10.2015).

Проведенные исследования соответствуют Перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011-2015 годы, утвержденных постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 №585 (разделу 2, подразделу 2.1: направленный синтез новых функциональных химических соединений и исследование зависимостей «структура–свойства», супрамолекулярные, гибридные и молекулярно-организованные вещества и материалы на их основе, процессы полимеризации, структура и физико-химические свойства синтетических и природных полимеров; разделу 8, подразделу 8.2: поверхностные явления, процессы контактного взаимодействия, трения и смазки материалов, новые композиционные полимерные и металлополимерные материалы, модифицированные полимеры, эластомерные композиты, многокомпонентные аддитивы для современных и перспективных полимерных материалов, клеи и расплавы).

Цель и задачи исследования. Цель исследования – получение на основе ароматических и гетероциклических дикарбоновых кислот новых высокопрочных термо- и огнестойких, в том числе обладающих ионообменными свойствами, сополимеров поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

- разработать метод использования лабильных в олеуме 4,4'-оксидибензойной и бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот в качестве мономеров для получения поли(1,3,4-оксадиазолов);
- разработать методы синтеза ароматических дикарбоновых кислот, содержащих протогенные группы, для получения ионообменных сополимеров поли(1,3,4-оксадиазола);

– разработать методы синтеза сополимеров поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола, содержащих в макромолекулярной цепи протогенные фрагменты, установить структуру и исследовать физико-химические и механические свойства полученных сополимеров;

– разработать методы синтеза сополимеров поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола, содержащих 5,5-диоксидибензотиофениленовый фрагмент, и исследовать физико-механические характеристики полученных сополимеров.

Научная новизна:

1. Установлено, что в реакции 4,4'-оксидибензойной кислоты с сильными серосодержащими электрофилами происходит образование 10,10-диоксофеноксатиинового гетероцикла: установлен механизм образования феноксатиинового гетероцикла и разработан метод синтеза, который позволяет получать 4- и 4,6-замещенные производные 10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты с высокими выходами.

2. Показано, что в мягких условиях взаимодействие метилового эфира 4-нитро-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты с аминами и O-, S-, C-нуклеофилами происходит с раскрытием феноксатиинового цикла, при этом нуклеофильное замещение протекает исключительно по 4а положению феноксатиинового ядра. Разработан и предложен эффективный метод получения гетерофункциональных производных 3,3'-сульфонилдобензойной кислоты, имеющих amino-, алкиламино-, гидроксид и др. заместители в труднодоступном для синтеза вицинальном положении к сульфоновой группе.

3. Впервые получены сополимеры поли(1,3,4-оксадиазола), содержащие боковые протогенные сульфогруппы, синтез которых выполнен прямой сополиконденсацией терефталевой, 4,4'-оксидибензойной кислот и сульфата гидразина в олеуме. Варьированием условий проведения поликонденсации, получены сополимеры поли(1,3,4-оксадиазола), содержащие в макромолекулярной цепи фениленовые, 4-сульфо-10,10-диоксофеноксатииновые и/или 4,4'-оксибис(3-сульфофенильные) фрагменты. Введение в макромолекулу сополимера сульфированных фрагментов позволяет получать материалы, обладающие высокой ионообменной емкостью (1,5 ммоль/г), водопоглощением (110%), при сохранении уникальной прочности и термостойкости, присущей поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазолам.

4. Разработан одностадийный метод синтеза новых сополимеров поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола нерегулярного строения, полимерная цепь которых содержит 5,5-диоксидибензотиофениленовый фрагмент. Показано, что введение в макромолекулу сополимера 10-17 мас.% структурных фрагментов диоксидибензотиофенилена позволяет улучшить термостойкость волокон и пленок на их

основе, а также приводит к 30 %-му увеличению прочности на разрыв и снижению модуля упругости более чем в 5 раз.

Положения, выносимые на защиту:

1. Образование феноксатиинового гетероцикла в реакции 4,4'-оксидибензойной кислоты с сильными серосодержащими электрофилами и новый метод синтеза 4- и 4,6-замещенных производных 10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты.

2. Новый селективный метод получения гетерофункциональных диарилсульфонов реакцией диметилового эфира 4-нитро-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты с аминами, O-, S- и C-нуклеофилами.

3. «One-pot» метод синтеза ионообменных полиарилен-1,3,4-оксадиазолов, который позволяет, используя особенности взаимодействия 4,4'-оксидибензойной кислоты с олеумом, в одну стадию получать сополимеры поли(1,3,4-оксадиазола), содержащие в макромолекулярной цепи *n*-фениленовые, 4-сульфо-10,10-диоксофеноксатииновые и/или 4,4'-оксибис(3-сульфофенильные) фрагменты.

4. «One-pot» метод синтеза сополимеров поли(1,3,4-оксадиазола) нерегулярного строения, полимерная цепь которых содержит 5,5-диоксодибензотиофениленовый фрагмент, обладающих повышенными прочностными характеристиками, термостойкостью и высокой эластичностью.

Личный вклад соискателя ученой степени заключается в выполнении экспериментальной части работы по синтезу, разработке методик, установлению закономерностей протекания реакций и структур полученных продуктов с помощью спектральных данных, а также анализ литературных данных. Обсуждение и обобщение результатов, постановка задач и подготовка материалов для научных публикаций проводилось совместно с научным руководителем к.х.н. В.К. Ольховиком. Нитрование диметилового эфира 4,4'-оксидибензойной кислоты проводилось совместно с к.х.н. А.А. Папом. Синтез производных арилсульфонов проводился совместно с к.х.н. Д.А. Василевским. Анализ УФ и ИК спектров выполнен в соавторстве с м.н.с. В.С. Безрученко.

Апробация результатов диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, были представлены на Международной научно-технической конференции полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2013) (Гомель, Беларусь, 2013), XI межд. конференции «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2014), XXVIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной хи-

мии» (РЕАКТИВ-2014) (Уфа, Россия, 2014), III Республиканской научно-технической конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель, Беларусь, 2014), Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2015) (Гомель, Беларусь, 2015), XXIX Научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Реактив-2015) (Новосибирск, Россия, 2015).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты работы опубликованы в 10 научных работах, в том числе 4 статьях (2.5 авт. листа), соответствующих п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, 6 тезисах докладов научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, трех глав, заключения, библиографического списка и приложения. Полный объем диссертации составляет 121 стр., в том числе 28 рисунков (на 25 стр.), 30 схем (на 26 стр.), 11 таблиц (на 10 стр.). Библиографический список (14 стр.), содержит 168 наименований использованных источников и 10 публикаций соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Синтез поли(1,3,4-оксадиазолов) (обзор литературы).

Обобщены литературные данные по методам синтеза, свойствам и областям применения полиарилен-1,3,4-оксадиазолов.

Глава 2. Синтез и свойства новых сополимеров полифенилен-1,3,4-оксадиазолов на основе ароматических дикислот (обсуждение результатов).

Данное исследование посвящено разработке методов использования лабильных в олеуме 4,4'-оксидибензойной и бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот в качестве мономеров в синтезе термо- и огнестойких сополимеров поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола.

2.1. Синтез производных 10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты на основе 4,4'-оксидибензойной кислоты.

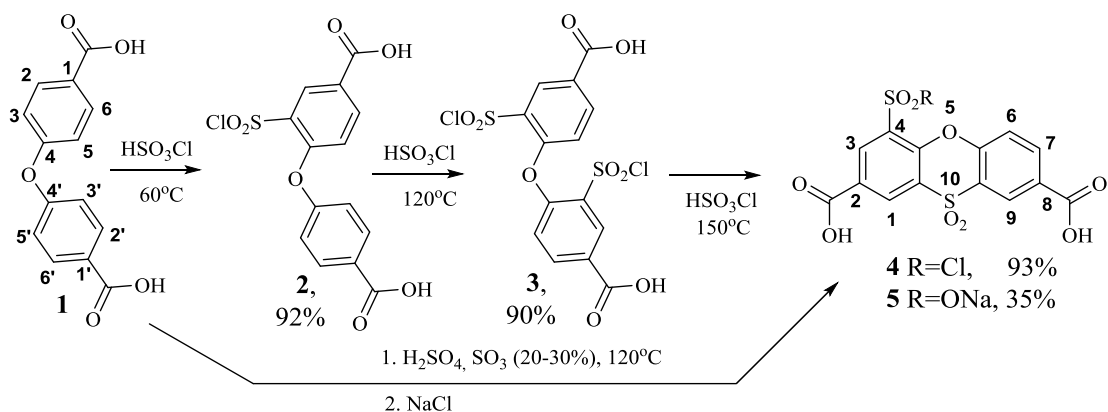
Описаны методы синтеза производных феноксатиин-2,8-дикарбоновой и 3,3'-сульфонилдibenзойной кислот исходя из коммерчески доступной 4,4'-оксидибензойной кислоты, которые в дальнейшем могли бы использоваться в реакции получения ПОД-полимеров. Кроме того, производные феноксатиина и диарилсульфоны с различными функциональными группами являются широко

распространенными фармакофорами и привлекают пристальное внимание исследователей, занятых созданием новых лекарственных препаратов.

2.1.1. Взаимодействие 4,4'-оксидибензойной кислоты с серосодержащими электрофилами.

Согласованное влияние *n*-карбоксильной группы и второго оксиарильного фрагмента в 4,4'-оксидибензойной кислоте (**ОДБК**) определяет направление протекания электрофильного замещения и формирование гетероцикла прямой реакцией с сильными серосодержащими электрофилами, например, олеумом.

При нагревании 4,4'-оксидибензойной кислоты (**1**) в олеуме при 120°C основным продуктом реакции является 10,10-диоксо-4-сульфофеноксатиин-2,8-дикарбоновая кислота, которую удалось получить только в виде натриевой соли **5** с выходом 30-40%. Невысокий выход обусловлен растворимостью натриевой соли сульфокислоты **5** в воде, что затрудняет ее выделение из реакционной массы:

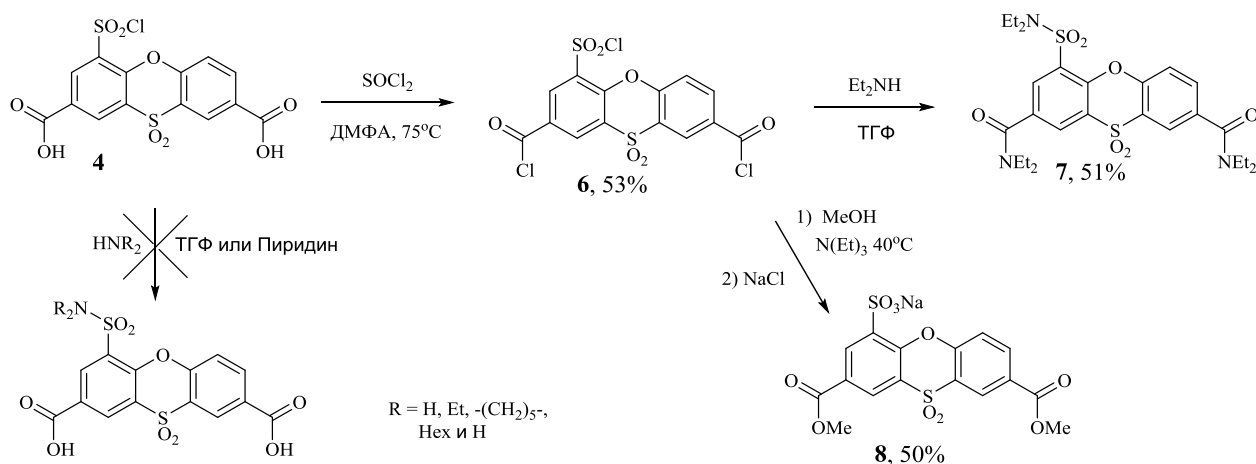


При взаимодействии соединения **1** с хлорсульфоновой кислотой как менее активного серосодержащего электрофила в условиях контроля температуры реакционной среды первоначально происходит последовательное замещение атомов водорода в положении С-3, С-3', а последующая циклизация с образованием 10,10-диоксофеноксатиинового цикла наблюдается только при нагревании выше 120°C. В зависимости от температуры реакция с хлорсульфоновой кислотой протекает с высокой региоизбирательностью. Так, образование моносульфохлорида **2**, практически не содержащего примеси дизамещенного продукта **3**, происходит при температурах 60 – 70°C. При увеличении температуры до 120°C происходит электрофильное замещение атома водорода во втором бензольном кольце с образованием 2,2'-дихлорсульфонил-4,4'-оксидибензойной кислоты (**3**), а повышение температуры реакции до 150°C приводит к формированию шестичленного гетероцикла 10,10-диоксофеноксатиина. Выход 4-хлорсульфонил-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты (**4**) достигает 90%. Все полученные сульфохлориды достаточно устойчивы, нерастворимы в воде, что облегчает их выделение.

Таким образом, был разработан новый метод формирования 10,10-диоксофеноксатиинового гетероцикла реакцией 4,4'-оксидибензойной кислоты с сильными серосодержащими электрофилами (олеум или хлорсульфоновая кислота).

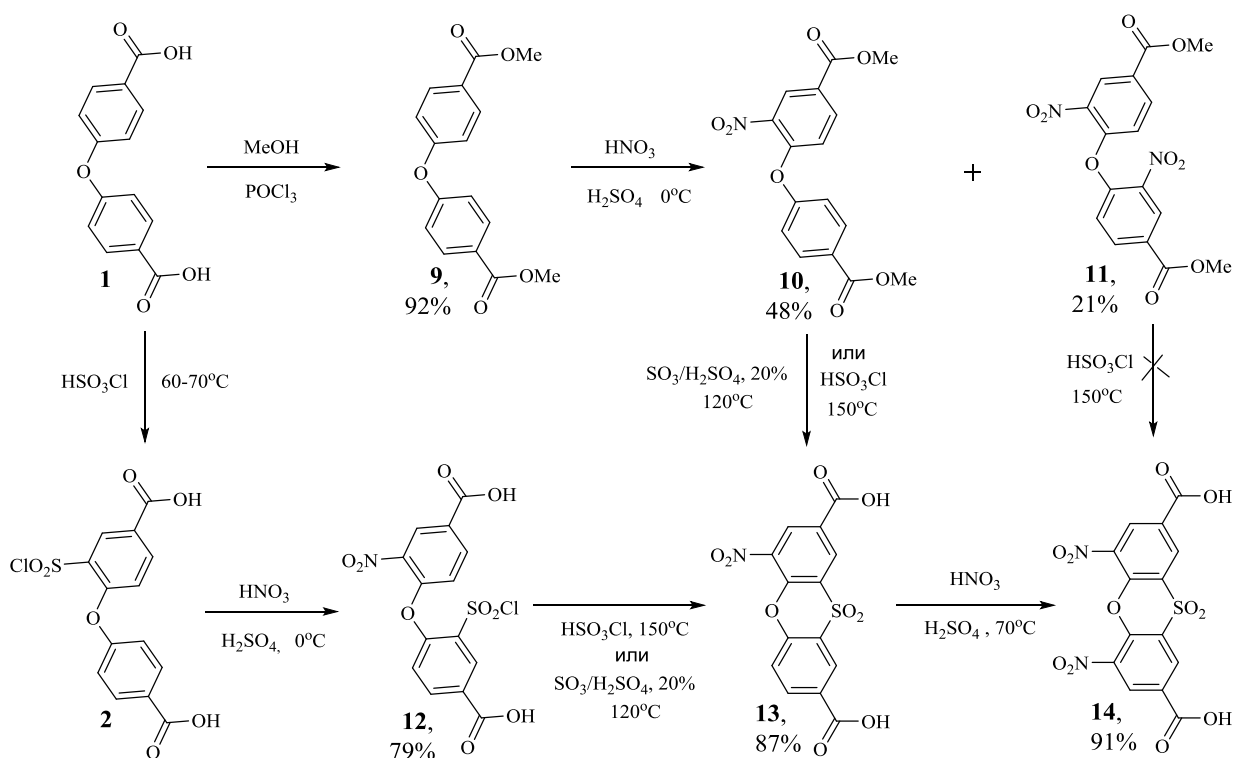
2.1.2. Синтез 4- и 4,6-замещенных производных 10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты.

Было показано, что сульфамиды 10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты крайне нестабильны, вероятно, из-за наличия в молекуле трех сильных электроноакцепторных групп (O-Ar, CO₂OH, SO₂). Различные вариации реакции сульфохлорида **4** с первичными и вторичными аминами давали после обработки только растворимый в воде продукт – соответствующую сульфокислоту. Однако трихлорангидрид соединения **6** количественно взаимодействует с аминами, например, диэтиламино в ТГФ, с образованием триамида **7**, стабильность которого может объяснить только замена карбоксильных групп менее электроноакцепторными карбамидными:



Для синтеза 4-нитро- и 4,6-динитро-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновых кислот использовали аналогичный подход: формирование гетероцикла прямой реакцией нитропроизводных 4,4'-оксидибензойной кислоты с олеумом и хлорсульфоновой кислотой. В данном случае дезактивирующее влияние нитрогруппы на одно из колец в соединении **10** препятствует сульфированию замещенного ароматического кольца, а также позволяет без осложнений проводить формирование феноксатиинового цикла и получить 4-нитро-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновую кислоту (**13**) с выходом более 85%. Однако процесс нитрования как самой кислоты **1**, так и ее метилового эфира **9** протекает с низкой региоселективностью, давая смесь моно- и динитропроизводных практически со статистическим распределением. Невысокий выход и необходимость их хроматографического разделения существенно снижает синтетическую ценность такого подхода. Поэтому для получения целевого продукта **13** использовалась другая последовательность превращений. За счет дезактивирующего влияния суль-

фохлоридной группы в соединении **2**, нитрование протекает по наименее замещенному кольцу, давая нитропроизводное **12** с выходом 79%. Дальнейшую внутримолекулярную циклизацию сульфохлорида **12** проводили кипячением в хлорсульфоновой кислоте или нагреванием в олеуме при температуре 120-130°C. Выход целевого продукта **13** в обоих случаях составлял 85%. Данная последовательность превращений может быть выполнена без выделения промежуточного 2-нитропроизводного **12**. После проведения нитрования реакционная смесь была разбавлена олеумом и выдержана при 120°C в течение 2-3 часов. Суммарный выход целевого продукта **13** составил 69%:

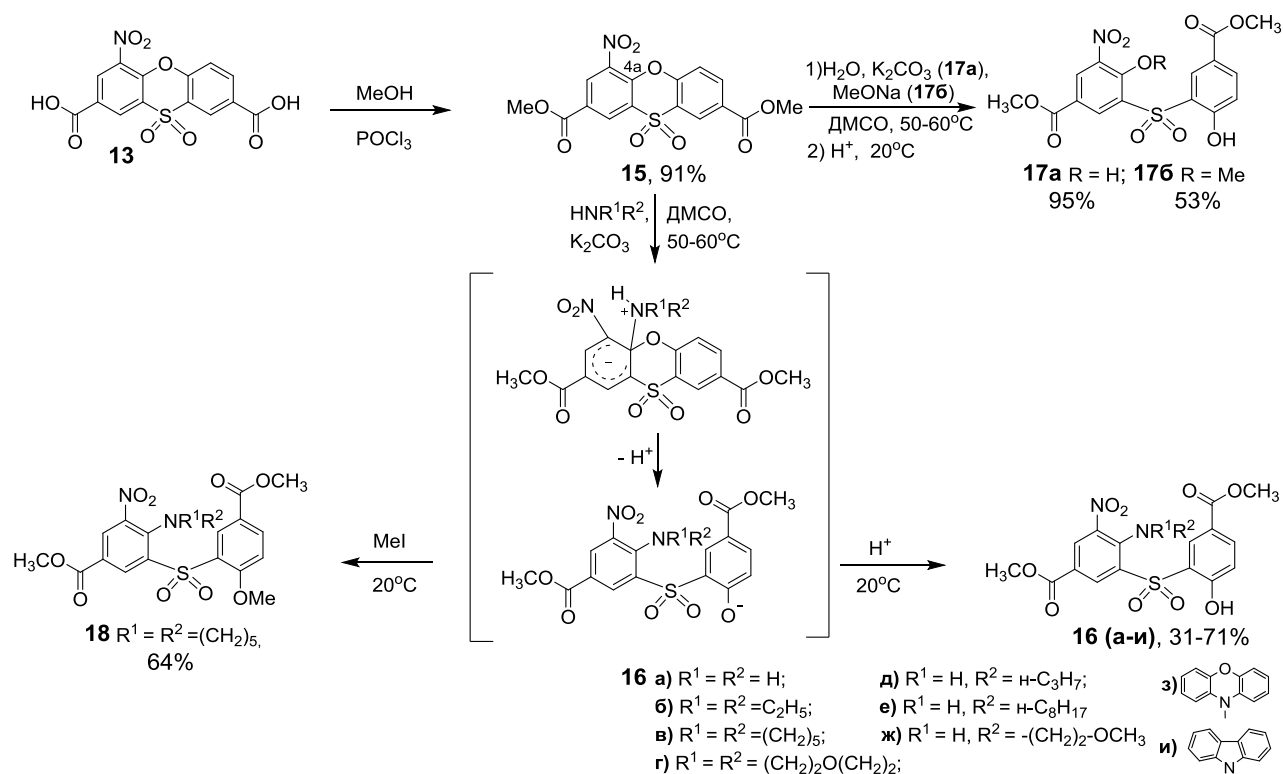


В отличие от соединения **10**, реакция динитропроизводного **11** с олеумом и хлорсульфоновой кислотой не приводит к образованию феноксатиинового цикла. Синтез соответствующей 4,6-динитро-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты (**14**) с выходом 91% был осуществлен нитрованием непосредственно нитрофеноксатиина **13**.

Таким образом, предложен метод синтеза 4- и 4,6-замещенных производных 10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты реакцией коммерчески доступной 4,4'-оксидибензойной кислоты с сильными серосодержащими электрофилами. Проведение нитрования промежуточной 4-(4-карбоксифенокси)-3-(хлорсульфонил)бензойной кислоты с последующей внутримолекулярной циклизацией позволило получить 4-нитро- и 4,6-динитро-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновые кислоты с высоким выходом. Последние могут представлять интерес в качестве удобных интермедиатов в синтезе биологически активных соединений и электроактивных люминофоров.

2.1.3. Реакции диметилового эфира 4-нитро-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты с нуклеофильными реагентами.

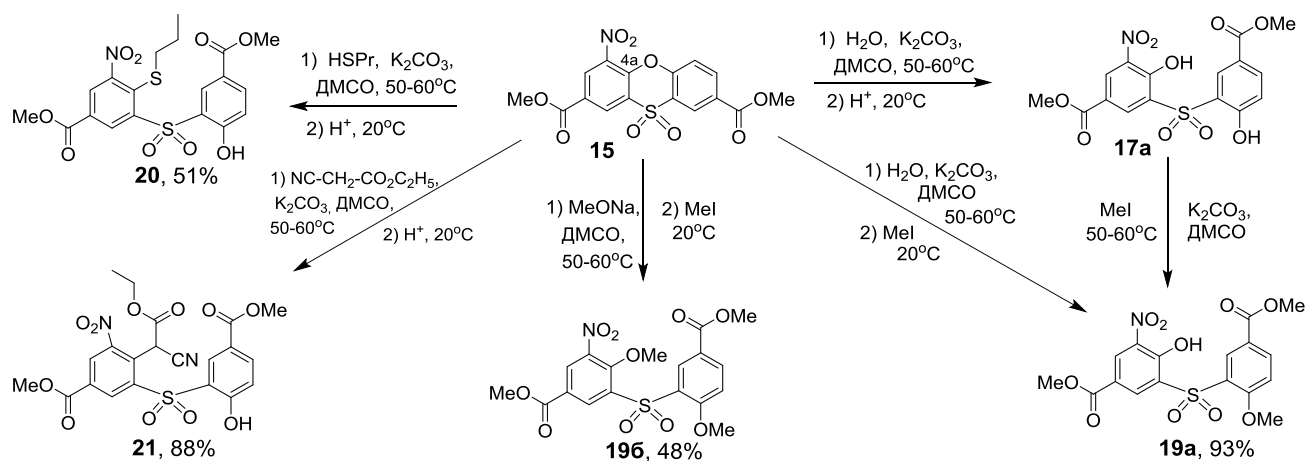
Ожидалось, что согласованное влияние сразу трех электроноакцепторных групп в одном из циклов соединения **13** вызовет значительную активацию 4а положения феноксатиина к *inco*-атаке нуклеофилами, а в качестве нуклеофуга, вместо нитрогруппы будет выступать фенольная группа. Таким образом, реакция будет протекать с раскрытием цикла, давая гетерофункциональные производные 3,3'-сульфонилдibenзойной кислоты. Взаимодействие диметилового эфира **15** с пиперидином в среде апротонного растворителя – ДМСО – в присутствии карбоната калия при 50 – 60°C протекает с раскрытием феноксатиинового цикла и образованием производного 3,3'-сульфонилдibenзойной кислоты **16в** с выходом 63%. Направление нуклеофильной атаки исключительно по положению 4а феноксатиина обусловлено активирующим действием двух *орто*- и одной *пара*-электроноакцепторных групп. Причем лимитирующей стадией процесса является депротонирование под действием основания, образующегося с амином σ -комплекса, которое в протонных растворителях идет гораздо медленнее. Так, при замене ДМСО бутанолом не наблюдалось образования диарилсульфона:



Поскольку промежуточным продуктом при раскрытии гетероцикла является фенолят-анион, это позволило синтезировать алкоксипроизводные метилового эфира 3,3'-сульфонилдibenзойной кислоты в одну стадию, без выделения соответствующих гидроксипроизводных. Так, метоксипроизводное **18** было получено с количественным выходом 64% дополнительной обработкой реакционной смеси метил йодидом после окончания реакции.

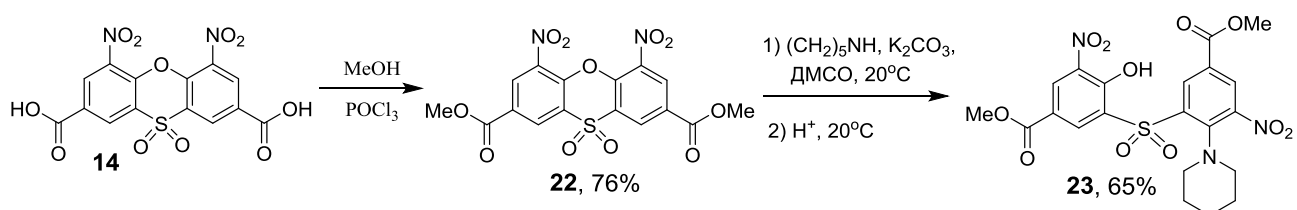
Диэфир **15** легко вступает во взаимодействие с другими первичными и вторичными алифатическими аминами, а также аммиаком с образованием соответствующих 4-аминопроизводных **16а-и**, выход которых зависит от природы реагирующего амина и в случае первичных и стерически незатрудненных аминов достигает 65%. Вторичные амины с объёмными (разветвленными) заместителями реагируют с меньшими выходами, которые в случае соединений **16з** и **16и** не превышали 34%. Реакция оказалась весьма чувствительна к присутствию воды, наличие которой в реакционной смеси приводит к снижению выхода целевых продуктов и образованию соединения **17а** – продукта, образующегося в результате конкурирующей реакции с гидроксид-анионом. Непосредственное взаимодействие нитрофеноксатиина **15** с водой в присутствии карбоната калия в ДМСО протекает практически с количественным выходом. Аналогичный продукт **17б** получен при взаимодействии соединения **15** с метилатом натрия, что показывает его высокую реакционную способность и по отношению к О-анионам, как минимум алкокси ряда.

Весьма интересным фактом оказалась различная реакционная способность гидроксильных групп в соединении **17а**. При раскрытии водой феноксатиинового гетероцикла в диэфире **15**, по аналогии с алкилированием фенольного гидроксида при получении соединения **18**, обработка реакционной смеси галогеналкилом не приводит к соответствующему диэфиру, а образуется исключительно монометиловый эфир **19а**. Причем алкилировалась только гидроксильная группа наименее замещенного фенильного ядра. Аналогичный результат был получен при попытке прямого метилирования дигидроксипроизводного **17а**. Вероятно, согласованное влияние все тех же трех электроноакцепторных заместителей делает нуклеофильность кислорода гидроксильной группы в положении 4 настолько низкой, что становится невозможным проведение О-алкилирования обычными методами. Получить диметиловый эфир **19б** удалось только раскрытием феноксатиинового цикла **15** метилатом натрия с последующей обработкой метил йодидом:



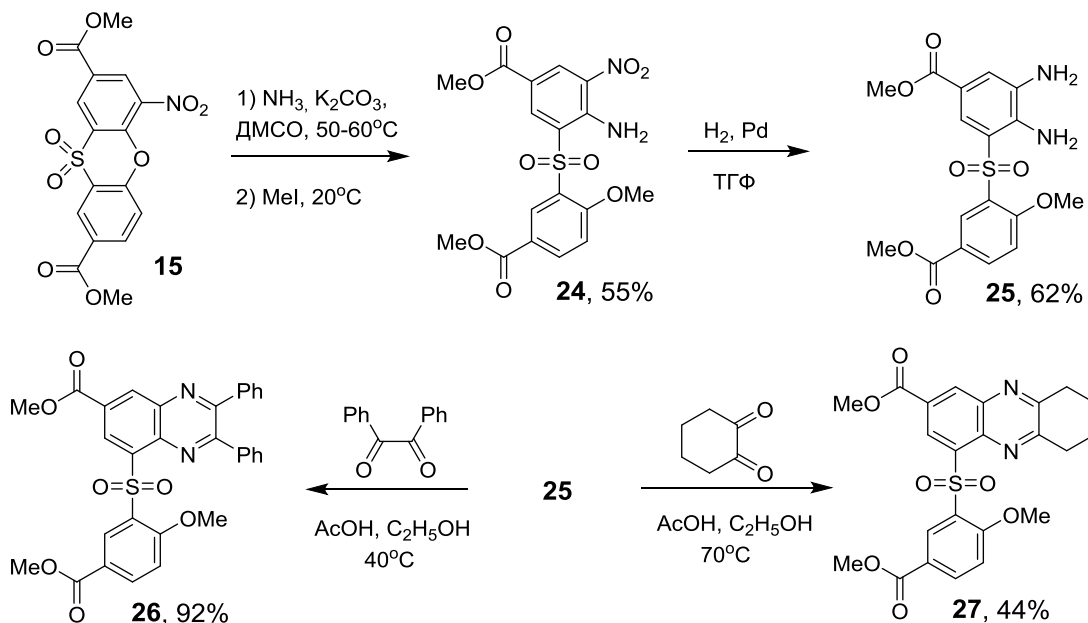
Исключительная активность 4а положения нитрофеноксатиина **15** проявляется и в реакциях с «мягкими» S- и C-нуклеофилами. Например, с 1-пропилмеркаптаном получен диарилсульфон **20** с выходом 51%. Взаимодействие с сильными C-N кислотами, такой как этиловый эфир цианоуксусной кислоты, протекает в аналогичных условиях с образованием новой C-C связи. Выход соединения **21** составил 88%.

Симметричный диметилловый эфир динитропроизводного **22** вступал в реакцию ароматического нуклеофильного замещения с раскрытием феноксатиинового цикла. Установлено, что соединение **22** проявляет повышенную, по сравнению с моонитропроизводным **15**, реакционную способность, и взаимодействие с пиперидином протекает быстрее и в более мягких условиях:



С большой долей вероятности можно предположить, что диэфир **22** будет аналогично реагировать с O-, S- и C-нуклеофилами с образованием соответствующих динитропроизводных 3,3'-сульфонилдипензойной кислоты.

Высокий синтетический потенциал обнаруженного превращения демонстрирует синтез новых производных хиноксалина и феназина, содержащих в своей структуре дополнительный арилсульфоновый фрагмент: Первоначально было синтезировано метоксиаминопроизводное **24** реакцией диэфира **15** с аммиаком и последующей обработкой метил йодидом. Необходимое *орто*-диаминопроизводное **25** с суммарным выходом 34% было получено каталитическим гидрированием нитрата **24**. Конденсация диамина **25** с дифенилэтандионом и



циклогексан-1,2-дионом в смеси этилового спирта и уксусной кислоты при повышенной температуре позволила получить производное хиносколина **26** и тетрагидрофеназина **27** с выходом 92% и 44% соответственно.

Таким образом, предложен нетривиальный и достаточно простой метод синтеза производных 3,3'-сульфонилдипбензойной кислоты, образующихся при взаимодействии эфиров нитропроизводных 10,10-диоксо-10λ⁶-феноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты с аминами, O-, S- и C-нуклеофилами. Обнаруженное превращение позволяет, используя простые реакции и доступные исходные соединения и реагенты, получать разнообразные гетерофункциональные диарилсульфоны, в том числе содержащие гетероциклический фрагмент, которые могут представлять интерес в качестве потенциальных медицинских субстанций с биологической активностью.

2.2. Синтез сополимеров полифенилен-1,3,4-оксадиазола на основе 4,4'-оксидибензойной и бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот.

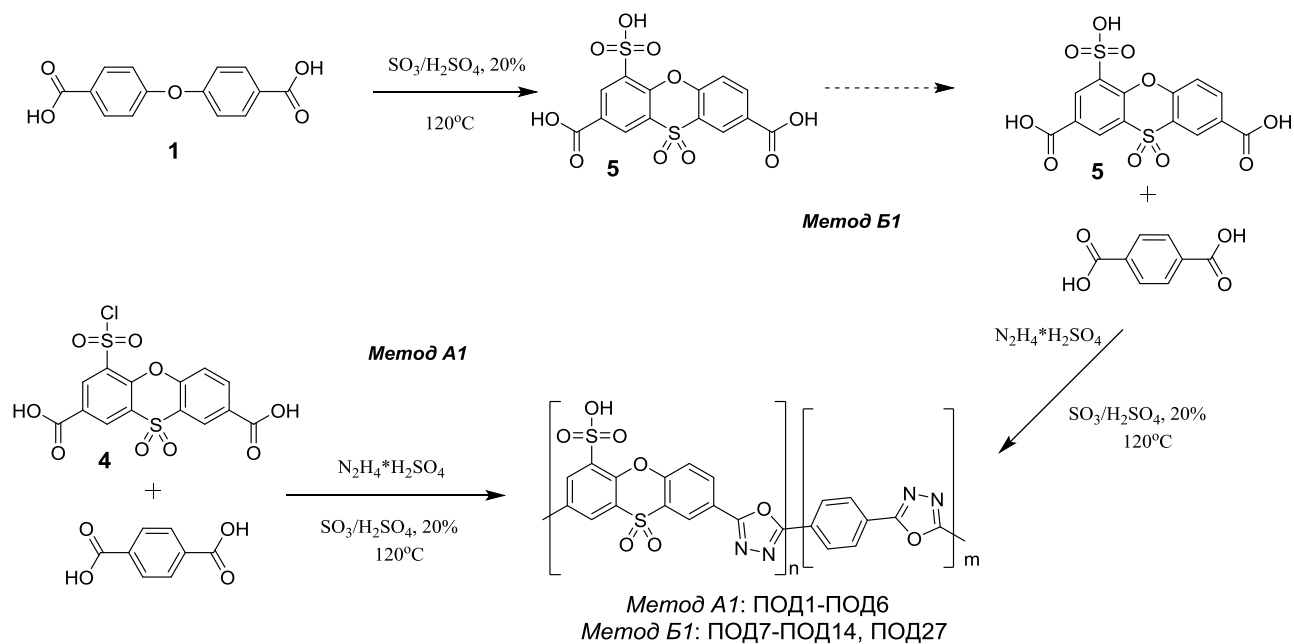
Быстро развивающееся направление экологичной энергетики на основе твердополимерных топливных элементов привело к интенсификации смежных исследований, направленных на получение эффективных полимерных протон-проводящих мембран – полимерных электролитов, в которых протогенные группы ковалентно связаны с макромолекулами полимера.

2.2.1. Синтез сополимеров полифенилен-1,3,4-оксадиазола на основе 4,4'-оксидибензойной кислоты.

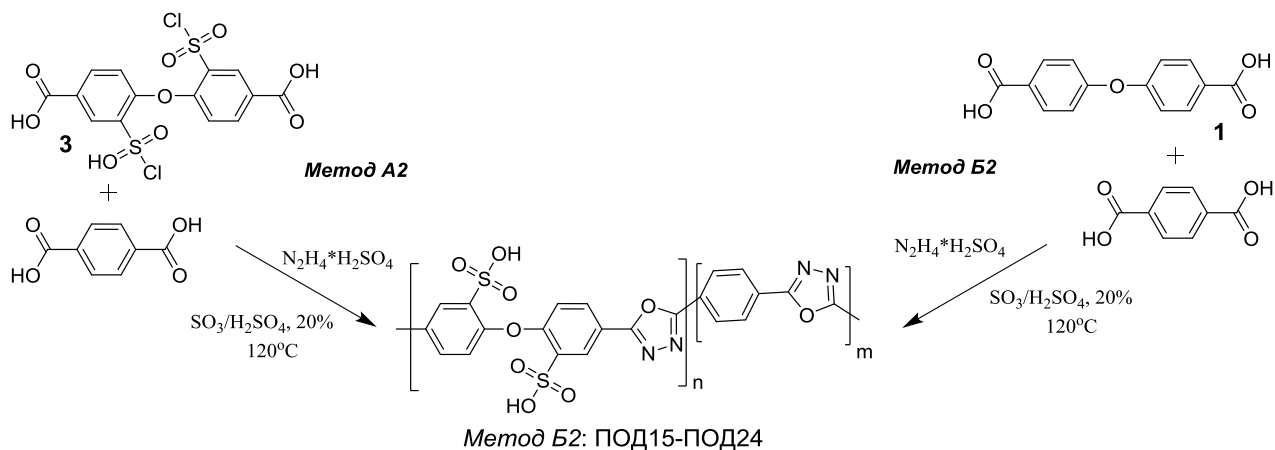
Детальное изучение особенностей взаимодействия 4,4'-оксидибензойной кислоты (**ОДБК**) с сильными серосодержащими электрофилами позволило разработать «one-pot» метод синтеза полимерных электролитов – сульфированных полиарилен-1,3,4-оксадиазолов.

Синтез сополимеров **ПОД1-ПОД14**, содержащих в макромолекулярной цепи фрагмент 4-сульфо-10,10-диоксофеноксатиина (**СДОФ**) был осуществлен двумя методами (*A1* и *B1*). Метод *A1* заключался в поликонденсации сульфохлорида **4** и терефталевой кислоты (**ТФК**) (с различным соотношением их в мономерной смеси) с гидразин сульфатом (**ГС**) в олеуме при 120°C. По Методу *A1* получены сополимеры **ПОД1-ПОД6**. По одностадийному методу *B1* получены сополимеры **ПОД7-ПОД14**. Необходимое сульфопроизводное феноксатиина **5** синтезировали прогреванием **ОДБК (1)** в олеуме при температуре 120°C. В полученный олеумный раствор после охлаждения добавляли **ТФК** и гидразин сульфат и проводили реакцию их поликонденсации при 120°C.

Образцы **ПОД1-ПОД14** представляли собой нерегулярные сополимеры с различной, от 2,5 до 70, массовой долей **СДОФ** звеньев. Идентичность состава полученных сополимеров была доказана методами ИК, ЯМР-спектроскопии и данными элементного анализа.



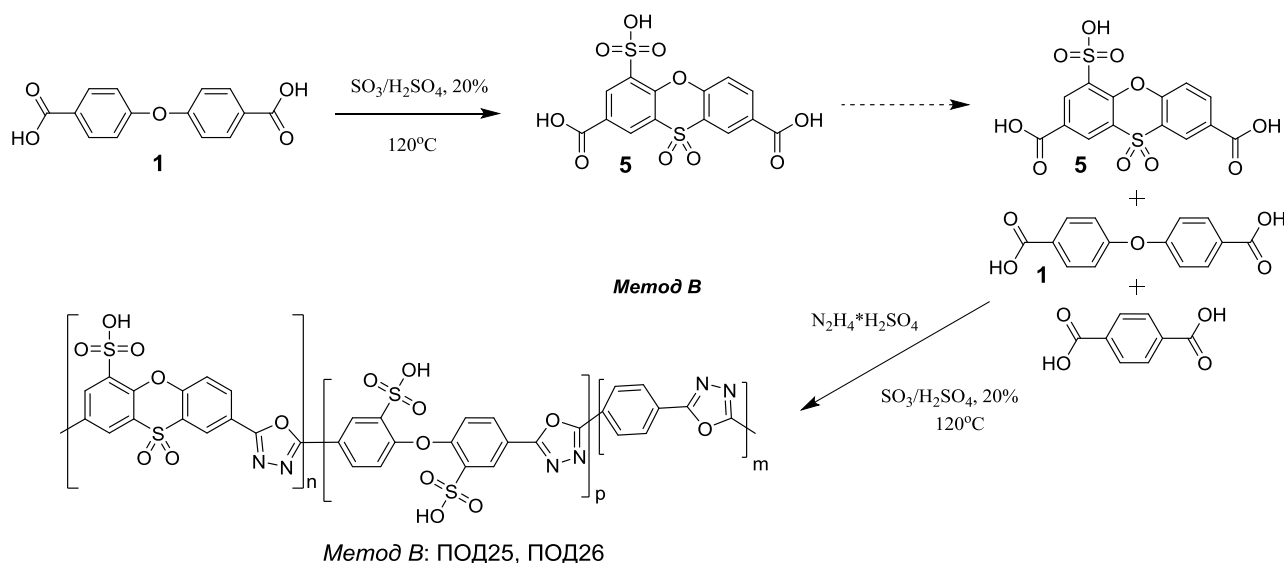
В случае проведения поликонденсации ТФК и ОДБК с ГС по *методу B2*, когда раствор ингредиентов в олеуме плавно нагревали до 120°C , наблюдается образование сополимеров, содержащих только 4,4'-оксибис(3-сульфофенильный) (ОБСФ) фрагмент. Вероятно, процесс образования олигомерных и полимерных гидразидов и сульфирование ОДБК протекает параллельно при более низких температурах, чем необходимо для формирования феноксатиинового цикла. Первоначально образуется полигидриид, уже содержащий в своей структуре ОБСФ звенья. Последующее повышение температуры приводит к формированию только оксадиазольного цикла, а циклизация в СДОФ фрагмент не происходит в силу стерических затруднений в полимерной макромолекуле. Этим методом были синтезированы 9 сополимеров **ПОД15-ПОД23** нерегулярного строения с массовой долей звеньев ОБСФ от 5 до 90. Массовое соотношение углерода и серы в элементном анализе говорит о полном встраивании сульфированного фрагмента в макромолекулу полимера. Образование именно сополимера 4,4'-оксибис(3-сульфобензойной) кислоты подтверждается данными ИК и ПМР-спектроскопии:



Введение СДОФ и ОБСФ фрагментов в полимерную цепь оказывает существенное влияние на физико-химические и механические свойства сополимеров. Для сополимеров **ПОД1-ПОД6** с ростом содержания феноксатиинового фрагмента наблюдается более чем двукратное снижение модуля упругости ($E=1,6$ ГПа для **ПОД5**) и улучшение прочностных характеристик по сравнению с гомополимером на основе ТФК. Наилучший результат получен для пленок с 50%-ным содержанием СДОФ фрагмента (**ПОД5**), однако синтез такого сополимера требует очень длительного времени. В случае сополимеров **ПОД15-ПОД23** введение более 30% ОБСФ фрагмента в макромолекулярную цепь приводит к получению хрупких пленок. Введение фрагментов СДОФ или ОБСФ практически не влияет на термостойкость ПОД-сополимеров, а огнестойкость всех синтезированных образцов линейно возрастает с увеличением количества сульфосодержащих звеньев в ПОД-полимерах.

С увеличением содержания как СДОФ, так и ОБСФ звеньев в полимерной цепи ПОД-сополимеров наблюдается ее пропорциональный рост ионообменной емкости (**ИЕС**), которая может достигать 2 ммоль/г (**ПОД6**), что позволяет рассматривать их как перспективный материал для протонпроводящих мембран. Однако, достижение такого значения ИЕС (2 ммоль/г) введением только СДОФ фрагмента затрудняется значительным замедлением реакции и необходимостью использования больших избытков ГС и олеума. В случае ОБСФ-сополимеров высокие показатели ИЕС достигаются лишь при содержании ОБСФ-фрагмента выше 30%, когда физико-механические характеристики полимера не позволяют сформировать прочную пленку.

Введение в макромолекулу сополимера обоих типов сульфированных фрагментов позволило получить термостойкий материал, сочетающий в себе высокие физико-механические и ионообменные характеристики. Для этого был разработан «one-pot» метод синтеза, позволяющий в одну стадию получать



ПОД-сополимер, содержащий заданное количество СДОФ и ОБСФ фрагментов (*метод В*). Синтез трехкомпонентных сополимеров, содержащих в макромолекулярной цепи *n*-фениленовый, СДОФ и ОБСФ фрагменты, проводили поэтапно, без выделения промежуточных продуктов, совмещая *методы Б1* и *Б2*.

Получена серия сополимеров **ПОД24-ПОД27**, в которых одинаковое содержание протогенных сульфогрупп в макромолекуле (1,5 ммоль/г) достигается различной комбинацией СДОФ и ОБСФ фрагментов.

Все пленки показали высокие прочностные характеристики (табл. 1), а образцы, содержащие СДОФ фрагмент, обладали повышенной эластичностью. Оптимальный баланс прочности и эластичности достигался при равномольном соотношении СДОФ и ОБСФ фрагментов в макромолекулярной цепи. Термостабильность новых ПОД-сополимеров, о чем свидетельствуют данные ТГА, практически не отличается от гомополимера на основе ТФК, и, следовательно, определяется прочностью оксадиазольного цикла в полимерной цепи.

Для всех образцов доступность сульфогрупп для обмена выше 90%, а в случае **ПОД25** практически равна теоретическому значению (табл. 1). Кроме того, введение в состав полимера СДОФ фрагмента, вероятно, приводит к формированию разветвленной системы ионных каналов, обеспечивающей повышенную доступность протогенных групп. Косвенным подтверждением этого является значительное увеличение водопоглощения и равновесного содержания воды в пленках СДОФ-сополимеров и, как уже отмечено, рост ИЕС.

Таблица.1 – Физико-химические и механические характеристики ПОД24-ПОД27.

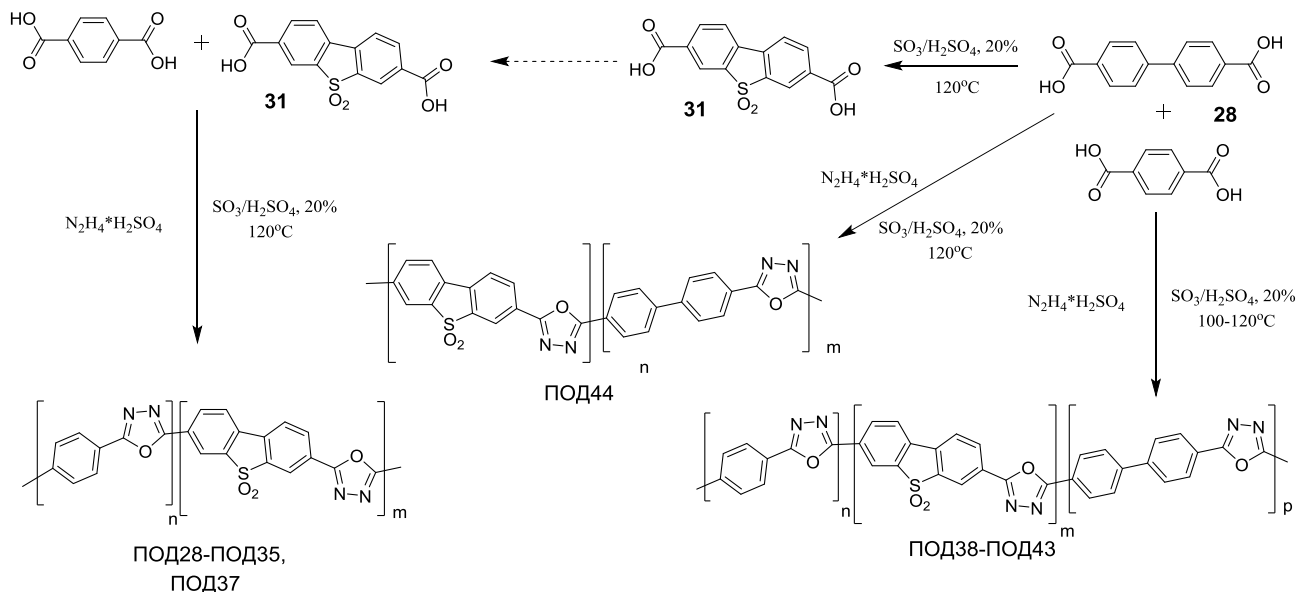
Характеристики	ПОД24	ПОД25	ПОД26	ПОД27	
СДОФ,мас. %	0	20	40	60	
ОБСФ,мас. %	30	20	10	0	
Прочность на разрыв, Мпа	58,8	55,1	53,1	32,1	
Относительное удлинение, %	2,8	9,0	5,6	1,5	
Модуль упругости, Гпа	2,1	0,6	0,9	0,2	
[η], дл/г (конц. H ₂ SO ₄ , 25°C)	2,3	2,5	2,2	1,0	
ИЕС *, ммоль/г	1,39	1,49	1,37	1,38	
Содержание воды, мас. %	18,2	19,8	21,1	22,0	
Водопоглощение	мас. %	78,6	112,4	108,0	111,5
	[H ₂ O/-SO ₃ H]	29,1	41,6	40,0	41,3

* Вычислено 1,5 ммоль/г

Таким образом, предложенный «one-pot» метод синтеза сульфированных полиарилен-1,3,4-оксадиазолов позволяет, используя взаимодействие 4,4'-оксидибензойной кислоты с олеумом, получать ПОД-сополимеры, содержащие в макромолекулярной цепи наряду с *n*-фениленовыми, либо 4-сульфо-10,10-диоксофеноксатиинового, либо 4,4'-оксибис(3-сульфофенильные) фрагменты, либо их тройную комбинацию в четко контролируемых соотношениях.

2.2.2. Синтез сополимеров полифенилен-1,3,4-оксадиазола на основе бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты.

Исследования ПОД-сополимеров, содержащих в макромолекулярной цепи 5,5-диоксидибензотиофениленовый (ДБТ) фрагмент, проводилось на десяти образцах (ПОД0, ПОД28–ПОД36), два из которых, ПОД0 и ПОД36, были гомополимеры на основе ТФК и ДБТ соответственно. Синтез ПОД-сополимеров проводили поликонденсацией 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (31), ТФК и ГС в олеуме при температуре 120°C:



Образование сополимеров подтверждалось данными элементного анализа и ИК, ЯМР-спектроскопии. Введение в макромолекулу сополимера 10-17% структурных фрагментов 5,5-диоксидибензотиофенилена позволяет добиться 30%-го увеличения прочности на разрыв (53,9 МПа, ПОД32) и пятикратного уменьшение модуля упругости (1,5 ГПа, ПОД32) по сравнению с гомополимером ПОД0.

На ОАО «СветлогорскХимволокно» синтезирована опытно-промышленная партия сополимера и получены образцы волокна. Нить, полученная формованием из раствора ПОД-сополимера с фактическим содержанием ДБТ-фрагмента около 10%, характеризовалась существенным увеличением ее термостойкости (на 24%). Физико-механические показатели были выше контроля: фактическая линейная плотность опытной нити на 10%, разрывная нагрузка на 16%, разрывное удлинение на 12%, удельная разрывная нагрузка на 6%. Показатель кислородного индекса на отмытых от нанесенного замасливателя нитях, выше 1,1 %.

Для изучения возможности использования бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты (БФДК) в «one-pot» методе синтеза ПОД-сополимеров с включенным в макромолекулу фрагментом ДБТ были изучены два подхода и получена серия

ПОД-сополимеров (**ПОД37** и **ПОД38-ПОД43**). В случае **ПОД37** поликонденсацию проводили после предварительного прогрева БФДК (**28**) в олеуме (аналогично *методу Б1*, раздел 2.2.1), а в случае **ПОД38-ПОД43** поликонденсацию проводили без предварительного прогрева БФДК в олеуме (аналогично *методу Б2*, раздел 2.2.1). Данные ЯМР-, ИК спектроскопии и элементного анализа сополимера **ПОД-37** свидетельствует о полном превращении БФДК в 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновую кислоту после прогрева в олеуме и идентичности полученных сополимеров **ПОД32** и **ПОД37**. В случае **ПОД38** наблюдается лишь частичное образование ДБТ фрагмента, в тоже время БФДК встраивается в СП практически полностью. Установлено, что при синтезе **ПОД38** реакция поликонденсации (увеличение вязкости реакционного раствора) начинается при более низкой температуре (95°C). По сравнению с **ПОД37** сополимер **ПОД38**, содержащий дополнительный бифенильный фрагмент, характеризуется меньшей эластичностью (модуль упругости в два раза больше, 2,7 ГПа) при тех же прочностных характеристиках (54,1 МПа).

С целью минимизации процесса образования ДБТ в реакции поликонденсации, синтез гомополимера на основе БФДК (**ПОД44**) проводили при 100°C вместо стандартных условий (120°C). Однако элементный анализ **ПОД44** показал, что и в этих условиях степень «сульфирования» БФДК составляет 61%, что свидетельствует о прохождении сложно контролируемой конверсии БФДК в ДБТ во время поликонденсации.

Таким образом, варьируя условия проведения сополимеризации ТФК, БФДК и сульфата гидразина в олеуме, был реализован «one-pot» метод синтеза новых сополимеров поли-*пара*-фенилен-1,3,4-оксадиазола нерегулярного строения, полимерная цепь которых может содержать как дополнительный 5,5-диоксодибензотиофениленовый, так и комбинацию *n*-фениленового, дибензотиофениленового и бифенильного фрагментов. Показано, что введение в макромолекулу сополимера 10-17 мас.% структурных фрагментов диоксодибензотиофенилена позволяет улучшить термостойкость волокон и пленок на их основе, а также приводит к 30 %-ному увеличению прочности на разрыв и снижению модуля упругости более чем в 5 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты

1. Показано, что при взаимодействии 4,4'-оксидибензойной кислоты с хлорсульфоновой кислотой или олеумом происходит образование феноксатиинового цикла путем первоначального замещения водорода в положении С-3 и С-3', с последующей внутримолекулярной циклизацией в 4-хлорсульфонил(сульфо)-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновую кислоту. Разработан метод синтеза 4-нитро- и 4,6-динитро-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновых кислот реакцией 4,4'-оксидибензойной кислоты с сильными серосодержащими электрофилами [2, 6, 7].

2. Разработан нетривиальный метод синтеза производных 3,3'-сульфонилдibenзойной кислоты, образующихся при взаимодействии эфиров 4-нитро-10,10-диоксо-10λ⁶-феноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты с аминами, О- и S-нуклеофилами. Обнаруженное превращение нитрофеноксатиина позволяет, используя простые реакции и доступные исходные соединения и реагенты, получать разнообразные гетерофункциональные диарилсульфоны, в том числе содержащие гетероциклический фрагмент в труднодоступном для синтеза вицинальном положении к сульфоновой группе [3, 10].

3. Разработан «one-pot» метод синтеза сульфированных полиарилен-1,3,4-оксадиазолов, который позволяет, используя взаимодействие 4,4'-оксидибензойной кислоты с олеумом, в одну стадию получать ПОД-сополимеры, содержащие в макромолекулярной цепи наряду с *n*-фениленовыми, 4-сульфо-10,10-диоксофеноксатииновые и/или 4,4'-оксибис(3-сульфопенильные) фрагменты. Введение в макромолекулу сополимера сульфированных фрагментов позволяет получать материалы, обладающие высокими значениями ИЕС (1,5 ммоль/г), водопоглощения (110%) при сохранении механической прочности и термостойкости, присущей поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазолам [4, 8, 9].

4. Разработан одностадийный метод синтеза новых сополимеров поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола нерегулярного строения, полимерная цепь которых содержит 5,5-диоксодибензотиофениленовый фрагмент. Синтез полимеров осуществлялся прямой сополимеризацией терефталевой, бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот и гидразин сульфата в олеуме. Показано, что введение в макромолекулу сополимера 10-17% структурных фрагментов 5,5-диоксодибензотиофенилена позволяет улучшить огнестойкость пленок на их основе, а также добиться 30%-го увеличения прочности на разрыв и уменьшения модуля упругости по сравнению с гомополимером на основе терефталевой кислоты [1, 5].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Новые сополимеры ряда полиарилен-1,3,4-оксадиазолов демонстрируют сочетание прочности, термо- и огнестойкости с высоким водопоглощением (110%) и ионообменной емкостью ($>1,5$ ммоль/г). Предложенные «one-pot» методы синтеза позволяют получать новые полимеры в одну технологическую стадию и полностью адаптированы к условиям производства на ОАО «Светлогорск-Химволокно». Также сульфированные сополимеры и пленки на их основе могут представлять интерес в качестве протонпроводящих мембран для твердополимерных топливных элементов.

Разработанные новые эффективные методы формирования 10,10-диоксофеноксатиинового цикла могут быть использованы для получения целого ряда труднодоступных производных феноксатиина. Наличие карбоксильных групп в положениях С-2, С-8 молекулы 10,10-диоксофеноксатиина делает возможным наращивание боковых цепей и получение целого ряда соединений, содержащих линейные поли- π -сопряженные системы, представляющих интерес как новые красители, электроактивные, в том числе электролюминесцентные, материалы. Введение дополнительных электронодонорных групп в циклическую часть молекулы скажется на их фотофизических свойствах.

Предложенный метод синтеза производных 3,3'-сульфонилдипбензойной кислоты позволяет, используя простые превращения и доступные исходные соединения и реагенты, получать разнообразные гетерофункциональные диарилсульфоны, в том числе содержащие гетероциклический фрагмент. Данные соединения могут представлять интерес для исследования их в качестве потенциальных медицинских препаратов с биологической активностью.

Список публикаций соискателя

Статьи в научных журналах:

1. Новые высокопрочные термостойкие сополимеры поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола / В. С. Ященко, Д. А. Василевский, В. С. Безрученко, В.Н. Докучаев, В.К. Ольховик // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2014. – Т. 56, № 3. – С. 277–283.; New high-tensile thermally stable copolymers of poly-(*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazole) / V. S. Yashchenko, D. A. Vasilevskii, V. S. Bezruchenko, V. N. Dokuchaev, V. K. Ol'khovik // Polymer Science Series B. – 2014. – Vol. 56, № 3. – P. 307-313.

2. Синтез производных 10,10-диоксо-10 λ^6 -феноксатиина реакцией 4,4'-оксидипбензойной кислоты с серосодержащими электрофилами / В. С. Ященко, А. А. Пап, Г. В. Калечиц, А. В. Макей, В.К. Ольховик // Химия

гетероциклических соединений. – 2014. – №10. – С. 1596–1603.; Synthesis of 10,10-dioxo-10 λ^6 -phenoxathiin derivatives by reaction of 4,4'-oxydibenzoic acid with sulfur-containing electrophiles / V. S. Yashchenko, A. A. Pap, G. V. Kalechits, A. V. Makey, V. K. Ol'khovik // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2015. – Vol. 50, № 10. – P. 1471-1477.

3. Василевский, Д. А. Синтез гетерофункциональных 3,3'-сульфонилдibenзойной кислоты / Д. А. Василевский, В. С. Ященко, В. К. Ольховик // Химия гетероциклических соединений. – 2016. – Т. 52, № 2. – С. 128–132.; Vasilevskii, D. A., Synthesis of heterofunctional 3,3'-sulfonyldibenzoic acid derivatives / D. A. Vasilevskii, V. S. Yashchenko, V. K. Ol'khovik // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2016. – Vol. 52, № 2. – P. 128-132.

4. «One-pot» метод синтеза сульфированных поли-1,3,4-оксадиазолов на основе 4,4'-оксидибензойной кислоты / В. С. Ященко, А. А. Пап, Ю. В. Матвеев, В.К. Ольховик // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2016. – Т. 58, № 5. – С. 375–386. One-pot method for the synthesis of sulfonated poly(1,3,4-oxadiazoles) based on 4,4'-oxydibenzoic acid / V. S. Yashchenko, A. A. Pap, Yu. V. Matveenko, V. K. Ol'khovik // Polymer Science Series B. – 2016. – Vol. 58, № 5. – P. 529-540.

Тезисы докладов:

5. Новые сополимеры полифенилен-1,3,4-оксадиазола [Электронный ресурс] / В. С. Ященко, Д. А. Василевский, В. Г. Петушок, В. К. Ольховик // Международная научно-техническая конференции полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2013), Гомель, Беларусь 24-27 июня 2013 г. USB-Flash.

6. Ященко, В. С. Простой метод синтеза производных 10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты [Электронный ресурс] / В. С. Ященко // XI межд. конференция «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 22-25 апреля 2014 г. USB-Flash.

7. Ященко, В. С. Изучение реакции 4,4'-оксидибензойной кислоты с серо-содержащими электрофилами / В. С. Ященко, А. В. Макей, В. К. Ольховик // «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (РЕАКТИВ-2015): матер. XXVIII Международной научно-технической конференции, Уфа, Россия 23-25 сентября 2014 г. // Реактив, редкол.: У. Б. Имашев [и др.]. – Уфа, 2014. – С. 79–81.

8. Ященко, В.С. Синтез ионообменного сополимера полифенилен-1,3,4-оксадиазола / В. С. Ященко, В. К. Ольховик // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: тез. докл. III Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, Гомель, Беларусь, 4-6 ноября 2014 г. // ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2014. – С. 80–82.

9. Яценко, В.С. Синтез сульфированных поли-1,3,4-оксадиазолов [Электронный ресурс] / В. С. Яценко, В. К. Ольховик // Международная научно-техническая конференции полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2015), Гомель, Беларусь 23-26 июня 2015 г. USB-Flash.

10. Василевский, Д. А. Синтез гетерофункциональных производных 3,3`-сульфонилдibenзойной кислоты / Д. А. Василевский, В. С. Яценко, В. К. Ольховик // «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (РЕАКТИВ-2015): тез. докл. XXIX Международной научно-технической конференции, Новосибирск, Россия 28 сентября -2 октября 2015 г. // НИОХ СО РАН. – Новосибирск, 2015. – С. 43.



Ященко Владимир Сергеевич

Синтез и свойства новых полифенилен-1,3,4-оксадиазолов на основе ароматических дикислот

Ключевые слова. *Полиоксадиазол, поликонденсация, сополимер, термостойкость, ионообменные мембраны, сульфирование, 4,4'-оксидибензойная кислота, феноксатиин, диарилсульфоны, ароматические дикарбоновые кислоты, ароматическое нуклеофильное и электрофильное замещение.*

Цель работы. Получение на основе ароматических и гетероциклических дикарбоновых кислот новых высокопрочных термо- и огнестойких, в том числе обладающих ионообменными свойствами, сополимеров поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола.

Объекты исследования: 4,4'-оксидибензойная и бифенил-4,4'-дикарбоновая кислоты.

Предмет исследования: синтез производных феноксатиин-2,8-дикарбоновой и 3,3'-сульфонилдibenзойной кислот, методы синтеза сополимеров поли-1,3,4-оксадиазолов.

Методы исследования. Современные методы органического синтеза, УФ-, ИК-, ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный и термогравиметрический анализ, вискозиметрия.

Полученные результаты и их новизна. Разработаны новые методы синтеза производных феноксатиин-2,8-дикарбоновой и 3,3'-сульфонилдibenзойной кислот из коммерчески доступной 4,4'-оксидибензойной кислоты. Предложенный нетривиальный подход позволяет получать с препаративными выходами 2,4,6,8-замещенные 10,10-диоксофеноксатиины и, на их основе, разнообразные гетерофункциональные производные диарилсульфонов, имеющих амино-, алкокси, тио- и другие заместители в труднодоступном для синтеза вицинальном положении к сульфоновой группе.

На основе обнаруженных закономерностей взаимодействия 4,4'-оксидибензойной и 4,4'-бифенилдикарбоновой кислот с олеумом, предложены «one-pot» методы синтеза новых сополимеров поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола, содержащих гетероциклические фрагменты. Показано, что введение их в макромолекулярную цепь позволяет улучшить физико-механические и огнестойкие свойства получаемых полимеров, а также придать им ионообменные свойства.

Область применения. Химия высокомолекулярных и гетероциклических соединений.

Яшчанка Уладзімір Сяргеевіч

**Сінтэз і ўласцівасці новых поліфенілен-
1,3,4-оксадыазолаў на аснове араматычных дыксілот**

Ключавыя словы. *Поліоксадыазол, полікандэнсацыя, супалімер, тэрмастойкасць, іонаабменныя мембраны, сульфіраванне, 4,4'-оксідыбензойная кіслата, феноксатыін, дыярылсульфоны, араматычныя дыкарбонавыя кіслоты, араматычнае нуклеафільнае і электрафільнае замяшчэнне.*

Мэта работы. Атрыманне на аснове араматычных і гетэрацыклічных дыкарбонавых кіслот новых высокатрывалых тэрма- і вогнеўстойлівых, у тым ліку валодаючых іонаабменнымі ўласцівасцямі, супалімераў полі-*n*-фенілен-1,3,4-оксадыазола.

Аб'екты даследавання. 4,4'-Оксідыбензойнай і біфеніл-4,4'-дыкарбонавай кіслот.

Прадмет даследавання. Сінтэз вытворных феноксатыін-2,8-дыкарбонавай і 3,3'-сульфанілдыбензойнай кіслот, метады сінтэзу супалімераў полі-1,3,4-оксадыазолаў.

Метады даследавання. Сучасныя метады арганічнага сінтэзу, УФ-, ІК-, ¹H і ¹³C ЯМР-спектраскапія, масс-спектраметрыя, элементны і тэрмагравіметрычны аналіз, вісказіметрыя.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Распрацаваны новыя метады сінтэзу вытворных феноксатыін-2,8-дыкарбонавай і 3,3'-сульфанілдыбензойнай кіслот з камерцыйна даступнай 4,4'-оксідыбензойнай кіслаты. Прапанаваны нетрывіяльны падыход дазваляе атрымліваць з прэпаратыўнымі выходамі 2,4,6,8-замешчаныя 10,10-дыоксафеноксатыіны і, на іх аснове, разнастайныя гетэрафункцыянальныя вытворныя дыярылсульфонаў, якія маюць аміна-, алкокі, ціа- і інш. замяшчальнікі ў цяжкадаступным для сінтэзу віцынальным становішчы да сульфонавай групы.

На падставе выяўленых заканамернасцяў узаемадзеяння 4,4'-оксідыбензойнай і 4,4'-біфенілдыкарбонавай кіслот з олеумам, прапанаваны «one-pot» метады сінтэзу новых супалімераў полі-*n*-фенілен-1,3,4-оксадыазола, якія змяшчаюць гетэрацыклічныя фрагменты. Паказана, што ўвядзенне іх у макрамалекулярны ланцуг дазваляе палепшыць фізіка-механічныя і вогнеўстойлівыя ўласцівасці палімераў, якія атрымліваюцца, а таксама прыдаць ім іонаабменныя ўласцівасці.

Вобласць ужывання. Хімія высокамалекулярных і гетэрацыклічных злучэнняў.

SUMMARY

Yashchenko Vladimir

Synthesis and properties of new polyphenylene-1,3,4-oxadiazoles based on aromatic diacids

Keywords. Polyoxadiazole, polycondensation, copolymer, heat resistance, ion exchange membrane, sulfonation, 4,4'-oxydibenzoic acid, phenoxathiin, diaryl-sulfones, aromatic dicarboxylic acids, aromatic nucleophilic and electrophilic substitution.

The aim of the research. On the basis of aromatic and heterocyclic dicarboxylic acids new high-strength, heat and flame resistant, including possessing ion-exchange properties of copolymers poly-*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazol.

The object of the research. 4,4'-oxydibenzoic and biphenyl-4,4'-dicarboxylic acids.

The subject of the research. The synthesis of derivatives of phenoxathiin-2,8-dicarboxylic and 3,3'-sulfonyldibenzoic acids, methods of synthesis of copolymers of poly-1,3,4-oxadiazoles.

Methods of investigation. Modern methods of organic synthesis, UV-, IR-, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, mass-spectrometry, elemental and thermogravimetric analysis, viscosimetry.

Obtained results and their novelty. Developed new methods of synthesis of derivatives of phenoxathiin-2,8-dicarboxylic and 3,3'-sulfonyldibenzoic acids from commercially available 4,4'-oxydibenzoic acid. The proposed non-trivial approach allows to obtain preparative outputs 2,4,6,8-substituted 10,10-dioxophenoxathiin and, on their basis, a variety of heterofunctional derivatives of diarylsulfon having amino, alkoxy, thio and other substituents in the inaccessible for the synthesis of vicinal position to the sulfonic group.

On the basis of the revealed regularities of interaction of 4,4'-oxydibenzoic and biphenyl-4,4'-dicarboxylic acids with oleum, the proposed "one-pot" methods for the synthesis of new copolymers, poly-*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazol containing heterocyclic fragments. It is shown that the introduction into macromolecular chain allows to improve the physico-mechanical and flame retardant properties of the resulting polymers, and also to give them ion exchange properties.

Application area. Chemistry macromolecular and heterocyclic compounds.