

СИНТЕЗ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА НА ОСНОВЕ 3,3-БИС-(4-БРОМФЕНИЛ)ФТАЛИДА

© 2024 г. Т. А. Янгиров^{a,*}, Н. Г. Гилева^a, А. А. Фатыхов^a, Е. С. Мещерякова^b,
Л. М. Халилов^b, В. А. Крайкин^a

^a Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
Россия, 450054 Уфа, просп. Октября, 71

^b Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук,
Россия, 450075, Уфа, просп. Октября, 141

*e-mail: tagiryangirov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.05.2023 г.

После доработки 11.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Ацилированием бромбензола 3-хлор-3-(4-бромфенил)фталидом синтезирован 3,3-бис-(4-бромфенил)фталид. Данное соединение было использовано в качестве мономера для синтеза полидифениленфталида поликонденсацией по реакции Ni(0)-катализируемого сочетания. Представленные результаты открывают новый подход для получения полиариленфталидов.

Ключевые слова: 3,3-бис-(4-бромфенил)фталид, полидифениленфталид, мономеры, реакция сочетания, катализ

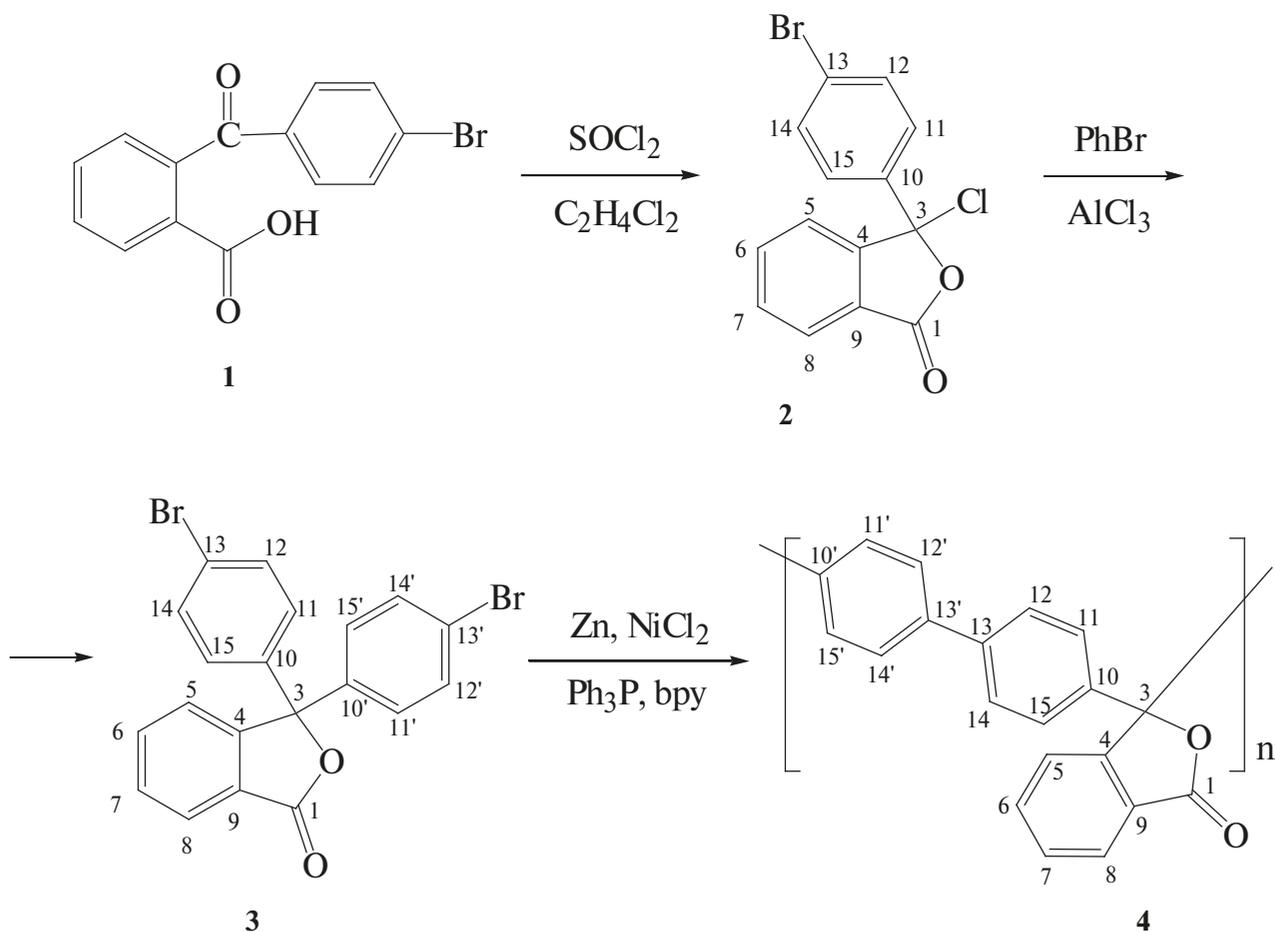
DOI: 10.31857/S0514749224040086, **EDN:** RZAAYP

ВВЕДЕНИЕ

Ароматические полимеры класса полиариленфталидов представляют интерес в качестве конструкционных материалов благодаря ценным физико-механическим свойствам и высокой термостабильности [1, 2]. Помимо этого, полиариленфталиды, способные в субмикронных пленках переходить в электропроводящее состояние, могут использоваться при создании микро- и нанoeлектронных устройств [3]. Среди полиариленфталидов наиболее широко исследован полидифениленфталид, у которого были обнаружены такие необычные свойства как огромное магнетосопротивление [4], обратимое электронное переключение [5], анизотропия проводимости [6]. Сообщается о наличии у полидифениленфталида перспективных оптических свойств, обусловленных фото- и электролюминесценцией [7, 8].

Традиционно полиариленфталиды получают на основе псевдохлорангидридов *o*-кетокарбоновых кислот поликонденсацией по реакции Фриделя–Крафтса [1]. Основным мономером в синтезе полидифениленфталида в настоящее время является псевдохлорангидрид 2-(4-фенилбензоил)бензойной кислоты [9, 10]. Протекание полимеробразующей реакции может сопровождаться побочными процессами [11], такими как разветвление вследствие конденсации хлорангидридных групп по ароматическому фрагменту основной цепи, гидролиз концевых хлорангидридных групп, образование эфирных концевых групп (при выделении мономера в спирт). При увеличении температуры, продолжительности синтеза, концентрации мономеров и катализатора содержание побочных структур в полимере увеличивается. В этих случаях наблюдается перегруппировка дифенилфталидных звеньев

Схема



полимерной цепи в антроновые структуры, а также происходит обрыв цепи в результате внутримолекулярного дегидрохлорирования псевдохлорангидридных концевых групп с последующим превращением в антрахиноновые группы [11, 12].

Образующиеся концевые и серединные дефектные структуры оказывают существенное влияние на физико-химические свойства полимеров. Так, было показано, что разветвления макромолекул, антроновые и антрахиноновые звенья снижают термостабильность полиариленфталидов [13, 14]. Кроме того, антрахиноновые группы, придавая полимерам желто-коричневую окраску, ухудшают их оптические и фотолуминесцентные характеристики [14, 15].

В настоящей работе синтез полидифениленфталита был осуществлен с использованием метода, в основе которого лежит реакция гомосочета-

ния галогензамещенных аренов, катализируемая комплексом $\text{Ni}(0)$. Поликонденсация по реакции $\text{Ni}(0)$ -катализируемого сочетания, разработанная для синтеза ароматических полимеров [16, 17], исключает протекание указанных выше побочных процессов, приводящих к образованию дефектных структур в полимерной цепи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее мы провели димеризацию 3-метокси-3-(4-бромарил)фталидов под действием комплекса $\text{Ni}(0)$, который образуется *in situ* при восстановлении NiCl_2 цинковым порошком в присутствии 2,2'-бипиридина и трифенилфосфина [18].

С целью реализации данного подхода применительно к синтезу полидифениленфталита нами в качестве мономера был использован 3,3-бис-(4-бромфенил)фталид (**3**). Мономер **3**

получали ацилированием бромбензола 3-хлор-3-(4-бромфенил)фталидом (**2**) в присутствии хлористого алюминия. Предварительно была синтезирована 2-(4-бромбензоил)бензойная кислота (**1**), которую затем трансформировали в соединение **2** нагреванием в смеси хлористого тионила и дихлорэтана (см. схему).

Строение продукта **3** подтверждено данными элементного анализа, а также ИК- и ЯМР-спектроскопии. Окончательное доказательство его молекулярной структуры выполнено с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) (рис. 1). Монокристаллы соединения **3** были получены кристаллизацией из смеси хлороформа и метанола (2:1). Диэдральные углы между плоскостями фталидного цикла и фениленовых групп составляют $99.77(8)^\circ$ и $76.41(9)^\circ$.

Поликонденсация мономера **3** по реакции сочетания в присутствии никелевого катализатора привела практически с количественным выходом к целевому полидифениленфталиду **4** с молекулярной массой $M_w = 4.5 \times 10^3$ ($M_w/M_n = 1.57$). Полимер **4**, выделенный из реакционной смеси, имел слегка желтоватую окраску, которая сохранялась после переосаждения. Однако в ходе дробного осаждения полимера в системе ДМФА– CHCl_3 с выходом 20% была выделена фракция, не имеющая окраски. При добавлении хлороформа к раствору исходного полимера в ДМФА вначале начинает осаждаться окрашенная фракция. Бесцветная фракция сохраняется в хлороформном растворе в течение 1 суток, затем образуется студенистый осадок. Сигналы в спектре ЯМР ^{13}C очищенного полимера **4** соответствуют углеродным атомам фталидных групп и дифенильных фрагментов основной цепи [19] и подтверждают структуру полидифениленфталита. Спектр окрашенной фракции полимера, помимо сигналов, характерных для полидифениленфталита, содержит также ряд пиков (в области ~ 130 и ~ 145 м.д.), соответствующих побочным структурам, которые не удалось идентифицировать.

Следует отметить, что в отличие от синтезированного нами полимера **4**, полидифениленфталит, получаемый традиционным способом по реакции Фриделя–Крафтса, хорошо растворим в хлороформе. Растворимость полимеров, по-

строенных из одинаковых мономерных звеньев, может различаться в зависимости от степени регулярности. Так, полимеры, содержащие даже небольшие (ниже пределов обнаружения физическими методами) последовательности звеньев одинаковой конфигурации, склонны к кристаллизации и застудневанию из растворов вследствие появления кристаллических узлов и образования пространственной сетки макромолекул [20]. Можно заключить, что полидифениленфталит **4**, получаемый Ni(0)-катализируемой поликонденсацией 3,3-бис-(4-бромфенил)фталита (**3**), имеющего несимметричное расположение диэдральных углов между плоскостями фталидного и фенильных фрагментов, содержит в основной цепи участки со стереорегулярным расположением фталидных групп. Этим он отличается от атактического полидифениленфталита, синтезируемого по реакции электрофильного замещения из псевдохлорангидрида 2-(4-фенилбензоил)бензойной кислоты через образование промежуточного карбокатиона, имеющего плоское строение.

Полимер **4** хорошо растворяется в концентрированной серной кислоте, в которой образует интенсивно окрашенный раствор фиолетово-синего цвета, характерного для ионизированной формы полидифениленфталита [21].

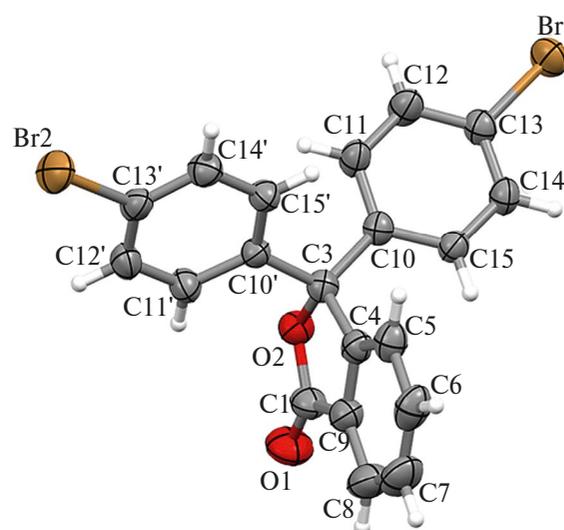


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **3** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$) по данным РСА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 2-(4-бромбензоил)бензойной кислоты (**1**) осуществляли по методике из литературы [22].

3-Хлор-3-(4-бромфенил)фталид (2) [23]. К 7.0 г (23.0 ммоль) кислоты **1** прибавляли 15 мл 1,2-дихлорэтана и 7 мл хлористого тионила, затем реакционную смесь нагревали до 80°C в течение 8 ч. Дихлорэтан и избыток SOCl_2 отгоняли, остаток сушили в вакууме при 90°C до постоянной массы. Выход 7.4 г (99%). Вязкая масса желтоватого цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3071; 1790 (C=O); 1577; 1468; 1396; 1285; 1227; 1103; 1074; 1013; 988; 889; 818; 785; 752; 694; 540; 488. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.52 д (2H, H^{12} , H^{14} , J 8.8 Гц); 7.55 д (2H, H^{11} , H^{15} , J 8.8 Гц); 7.62 т (1H, H^7 , J 7.9 Гц); 7.65 д (1H, H^5 , J 7.9 Гц); 7.77 т (1H, H^6 , J 7.9 Гц); 7.92 д (1H, H^8 , J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 99.14 (C^3); 123.27 (C^5); 123.44 (C^{13}); 124.38 (C^9); 126.01 (C^8); 127.54 (C^{11} , C^{15}); 131.00 (C^7); 131.96 (C^{12} , C^{14}); 135.58 (C^6); 137.31 (C^{10}); 150.77 (C^4); 166.68 (C^1). Найдено, %: C 52.15; H 2.39; Cl+Br 35.69. Вычислено, %: C 51.97; H 2.49; Cl+Br 35.65.

3,3-бис-(4-Бромфенил)фталид (3). В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механической мешалкой, помещали 7.25 г (22.4 ммоль) соединения **2** и 45 мл бромбензола. Смесь нагревали до 50°C в токе аргона и небольшими порциями при постоянном перемешивании вносили 7.5 г (56.2 ммоль) хлористого алюминия, после чего перемешивание продолжали в течение 12 ч. По окончании синтеза реакционную смесь выливали в охлажденную воду со льдом и перемешивали. Избыток бромбензола отгоняли с водяным паром. Остаток растворяли в CH_2Cl_2 , раствор встряхивали с 5%-ным водным раствором NaOH, затем с водой до нейтральной реакции, сушили над CaCl_2 и упаривали. Продукт очищали перекристаллизацией с активированным углем из смеси бензол–этанол (1:3) и сушили в вакууме при 120°C до постоянной массы. Выход 7.6 г (76%). Бесцветные кристаллы, т.пл. 185–186.5°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3092; 1763 (C=O); 1597; 1483; 1396; 1283; 1254; 1225; 1207; 1078; 1011; 978; 930; 694; 820; 758; 716; 505. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.20 д (4H, $\text{H}^{11,11'}$, $\text{H}^{15,15'}$, J 8.5 Гц); 7.47 д (4H, $\text{H}^{12,12'}$, $\text{H}^{14,14'}$, J 8.5 Гц); 7.54 д (1H, H^5 , J 7.6 Гц); 7.59 т (1H, H^7 , J 7.6 Гц); 7.73 т (1H, H^6 , J 7.6 Гц); 7.96 д (1H, H^8 , J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 90.49 (C^3); 123.17 ($\text{C}^{13,13'}$); 123.92 (C^5); 125.35 (C^9); 126.37 (C^8); 128.76

($\text{C}^{11,11'}$, $\text{C}^{15,15'}$); 129.87 (C^7); 131.82 ($\text{C}^{12,12'}$, $\text{C}^{14,14'}$); 134.54 (C^6); 139.52 ($\text{C}^{10,10'}$); 151.00 (C^4); 169.12 (C^1). Масс-спектр, m/z : 442.9267 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 54.16; H 2.65; Br 36.18. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 54.09; H 2.72; Br 35.98. M 441.9205.

Полидифениленфталид (4). В реактор с термостатирующей рубашкой, подключенный к аргонной линии и к вакуумной системе, загружали 2.50 г (5.62 ммоль) мономера **3**, 1.31 г (20 ммоль) цинкового порошка, 0.0365 г (0.28 ммоль) хлорида никеля (II), 0.0439 г (0.28 ммоль) 2,2'-бипиридина и 2.2 г (8.4 ммоль) трифенилфосфина. Реактор трижды вакуумировали и заполняли сухим аргоном. С помощью шприца в реактор вводили 7.5 мл ДМФА, через который предварительно в течение 30 мин пропускали сухой аргон. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при 80°C в течение 12 ч, затем разбавляли 15 мл ДМФА, отфильтровывали от остатков цинковой пыли и осаждали в избытке метанола. Полимер отфильтровывали и сушили. Выход 1.55 г (97%). Продукт очищали переосаждением в метанол из раствора в ДМФА. Для дополнительной очистки осуществляли дробное осаждение полимера из 15%-ного раствора в ДМФА хлороформом. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3032; 2360; 1772 (C=O); 1598; 1494; 1463; 1386; 1286; 1253; 1228; 1104; 1084; 972; 930; 821; 798; 758; 693; 542. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.44 уш.с (4H, $\text{H}^{12,12'}$, $\text{H}^{14,14'}$); 7.52 уш.с (5H, H^5 , $\text{H}^{11,11'}$, $\text{H}^{15,15'}$); 7.65 уш.с (1H, H^7); 7.72 уш.с (1H, H^6); 7.96 уш.с (1H, H^8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 91.22 (C^3); 124.15 (C^5); 125.49 (C^9); 126.12 (C^8); 127.21 ($\text{C}^{12,12'}$, $\text{C}^{14,14'}$); 127.63 ($\text{C}^{11,11'}$, $\text{C}^{15,15'}$); 129.57 (C^7); 134.37 (C^6); 140.10 ($\text{C}^{10,10'}$); 140.46 ($\text{C}^{13,13'}$); 151.70 (C^4); 169.53 (C^1). Найдено, %: C 84.36; H 4.23. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 84.49; H 4.25.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance III (Германия) при 500 и 126 МГц соответственно, в CDCl_3 . ИК-спектры записывали на приборе Shimadzu IR Prestige-21 (Япония). Масс-спектры получали на хромато-масс-спектрометре высокого разрешения Agilent 6530 Q-TOF LC/MS (США) с ионизацией электроспреем. Данные элементного анализа получены на CHNS-анализаторе Euro EA 3000 (Италия). Молекулярную массу полимера **4** измеряли методом гель-проникающей хроматографии с ка-

либровкой по полистиролу на жидкостном хроматографе Маэстро ВЭЖХ Interlab (Россия), температура разделения 30°C, элюент – ТГФ.

РСА выполняли на автоматическом четырехкрупном дифрактометре Agilent XCalibur (Gemini, Eos) (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ω -сканирование, $2\theta_{\text{макс}} = 62^\circ$, $T = 293\text{K}$). Структуры расшифрованы и уточнены в рамках программ SHELXT [24] и SHELXL [25].

Кристаллы соединения **3** моноклинные, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ (M 444.12). При 293K a 14.5913(10), b 8.0483(6), c 14.1950(7) Å; α 90, β 92.494(6), γ 90 град, V 1665.41(19) Å³, пространственная группа $P2_1/c$, Z 4, $d_{\text{выч.}}$ 1.771 г/см³, μ 4.876 мм⁻¹. Измерены интенсивности 41538 отражений (8435 независимых, R_{int} 0.0835). Окончательные значения факторов расходимости wR_2 0.2248, R_1 0.1310 для всех отражений, wR_2 0.1834, R_1 0.0638 для отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Кристаллографические данные структуры **3** депонированы в Кембриджской базе кристаллографических данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>; номер депонента CCDC2279926).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый метод синтеза полидифениленфталида, основанный на поликонденсации 3,3-бис-(4-бромфенил)фталида по реакции Ni(0)-катализируемого гомосочетания. Предлагаемый метод открывает новый маршрут к получению полимеров класса полиарилениленфталидов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Регистрацию ЯМР, ИК, масс-спектров и элементный анализ осуществляли на оборудовании ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН. Рентгеноструктурный анализ выполняли на оборудовании ИНК УФИЦ РАН в рамках РЦКП “Агидель” УФИЦ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Госзадания (номер государственной регистрации 122031400279–9, FMRS-2022–0049).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Янгиров Тагир Айратович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7267-9716>

Гилева Наталья Георгиевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3552-7067>

Фатыхов Ахнэф Амирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7839-7402>

Мещерякова Екатерина Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9401-8153>

Халилов Леонард Мухибович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2095-9097>

Крайкин Владимир Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8826-8885>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Салазкин С. Н. *Высокомолекулярная химия*. Сер. Б. **2004**, 46, 1244–1269 [Salazkin S. N. *Polym. Sci., Ser. B*. **2004**, 46, 203–223.]
- Салазкин С. Н., Шапошникова В. В., Мачуленко Л. М., Гилева Н. Г., Крайкин В. А., Лачинов А. Н. *Высокомолекулярная химия*. Сер. А. **2008**, 50, 399–417. [Salazkin S. N., Shaposhnikova V. V., Machulenko L. M., Gileva N. G., Kraikin V. A., Lachinov A. N. *Polym. Sci., Ser. A*. **2008**, 50, 243–259.] doi 10.1007/s11498-008-3002-y
- Yusupov A. R., Gadiev R. M., Lachinov A. N., Kornilov V. M., Kalimullina L. R., Galiev A. F., Kian M., Salazkin S. N. *Synth. Met.* **2021**, 274, 116733. doi 10.1016/j.synthmet.2021.116733
- Лачинов А. А., Карамов Д. Д., Лачинов А. Н. *ФТТ*. **2021**, 55, 147–151 [Lachinov A. A., Karamov D. D., Lachinov A. N. *Semiconductors*. **2021**, 55, 202–206.] doi 10.1134/S1063782621020184
- Галиев А. Ф., Лачинов А. А., Карамов Д. Д., Лачинов А. Н., Юсупов А. Р., Кян М. Ф. *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* **2021**, 68–74. [Galiev A. F., Lachinov A. A., Karamov D. D., Lachinov A. N., Yusupov A. R., Kian M. F. *J. Synch. Investig.* **2021**, 15, 601–606.] doi 10.1134/S1027451021030253
- Шалыгина Е. Е., Харламова А. М., Макаров А. В., Каминская Т. П., Шалыгин А. Н. *ФТТ*. **2018**, 60, 1693–1698. [Shalygina E. E., Kharlamova A. M., Makarov A. V., Kaminskaya T. P., Shalygin A. N. *Phys. Solid. State*. **2018**, 60, 1737–1743.] doi 10.1134/S1063783418090287
- Антипин В. А., Мамыкин Д. А., Лачинов А. Н., Ковалев А. А., Остахов С. С., Салазкин С. Н., Казakov В. П. *Хим. высоких энергий*. **2010**, 44, 340–344. [Antipin V. A., Mamykin D. A., Lachinov A. N., Kovalev A. A., Ostakhov S. S., Salazkin S. N., Kazakov V. P. *High Energy Chem.* **2010**, 44, 311–315.] doi 10.1134/S0018143910040090

8. Антипин В.А., Лачинов А.Н., Мамыкин Д.А., Ковалев А.А., Остахов С.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Казаков В.П. *Хим. высоких энергий*. **2010**, *44*, 345–347. [Antipin V.A., Lachinov A.N., Mamykin D.A., Kovalev A.A., Ostakhov S.S., Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Kazakov V.P. *High Energy Chem.* **2010**, *44*, 316–319.] doi 10.1134/S0018143910040107
9. Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. *Высокомол. соед. Сер. А*. **1984**, *26*, 1212–1217. [Zolotukhin M.G., Kovardakov V.A., Salazkin S.N., Rafikov S.R. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1984**, *26*, 1355–1361.] doi 10.1016/0032–3950(84)90047–9
10. Zolotukhin M.G., Kozlov V.G., Sorokina Y.L., Sedova E.A., Nefedjev K.V., Gileva N.G. *Angew. Makromol. Chem.* **1993**, *212*, 1–12. doi 10.1002/apmc.1993.052120101
11. Салазкин С.Н., Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Рафиков С.Р., Дубровина Л.В., Гладкова Е.А., Павлова С.-С.А. *Высокомол. соед. Сер. А*. **1987**, *29*, 1431–1436. [Salazkin S.N., Zolotukhin M.G., Kovardakov V.A., Rafikov S.R., Dubrovina L.V., Gladkova Ye.A., Pavlova S.-S.A. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1987**, *29*, 1572–1578.] doi 10.1016/0032–3950(87)90419–9
12. Ковардаков В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1983**, 941–943. [Kovardakov V.A., Zolotukhin M.G., Salazkin S.N., Rafikov S.R. *Russ. Chem. Bull.* **1983**, *32*, 853–855.] doi 10.1007/BF00953497
13. Крайкин В.А., Кузнецов С.И., Фаттахов Р.К., Мусина З.Н., Салазкин С.Н. *Высокомол. соед. Сер. А*. **2002**, *44*, 1380–1389. [Kraikin V.A., Kuznetsov S.I., Fattakhov R.K., Musina Z.N., Salazkin S.N. *Polym. Sci., Ser. A*. **2002**, *44*, 883–891.]
14. Мусина З.Н., Крайкин В.А., Гилева Н.Г., Ильясова Л.Т., Фатыхов А.А., Кузнецов С.И., Салазкин С.Н. *Высокомол. соед. Сер. А*. **2005**, *47*, 205–212. [Musina Z.N., Kraikin V.A., Gileva N.G., Ilyasova L.T., Fatykhov A.A., Kuznetsov S.I., Salazkin S.N. *Polym. Sci., Ser. A*. **2005**, *47*, 84–89.]
15. Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н. *Высокомол. соед. Сер. А*. **2001**, *43*, 1399–1406. [Kraikin V.A., Kovardakov V.A., Salazkin S.N. *Polym. Sci., Ser. A*. **2001**, *43*, 885–891.]
16. Colon I., Kwiatkowski G. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **1990**, *28*, 367–383. doi 10.1002/pola.1990.080280212
17. Ueda M., Ichikawa F. *Macromolecules*. **1990**, *23*, 926–930. doi 10.1021/ma00206a003
18. Янгиров Т.А., Гилева Н.Г., Фатыхов А.А., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Крайкин В.А. *ЖОРХ*. **2022**, *58*, 1000–1006. [Yangirov T.A., Gileva N.G., Fatykhov A.A., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kraikin V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2022**, *58*, 1254–1259.] doi 10.1134/S1070428022090093
19. Zolotukhin M.G., Panasenko A.A., Sultanova V.S., Sedova E.A., Spirikhin L.V., Khalilov L.M., Salazkin S.N., Rafikov S.R. *Makromol. Chem.* **1985**, *186*, 1747–1753. doi 10.1002/macp.1985.021860902
20. Папков С.П. *Равновесие фаз в системе полимер – растворитель*. М.: Химия, **1981**, 80–97.
21. Крайкин В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. *Высокомол. соед. Сер. А*. **1985**, *27*, 422–427. [Kraikin V.A., Zolotukhin M.G., Salazkin S.N., Rafikov S.R. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1985**, *27*, 474–480.] doi 10.1016/0032–3950(85)90032–2
22. Bayer E., Hayat S., Atta-ur-Rahman, Choudhary M.I., Khan K.M., Shah S.T.A., Imran-ul-Haq M., Anwar M.U., Voelter W. *Arzneimittelforschung*. **2005**, *55*, 588–597. doi 10.1055/s-0031–1296909
23. Bhatt M.V., Kamath K.M., Ravindranathan M. *J. Chem. Soc. C*. **1971**, 3344–3347. doi 10.1039/J39710003344
24. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A*. **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053273314026370
25. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. C*. **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218

Synthesis of Polydiphenylenephthalide from 3,3-Bis-(4-bromophenyl)phthalide

T. A. Yangirov^{a, *}, N. G. Gileva^a, A. A. Fatykhov^a, E. S. Meshcheryakova^b,
L. M. Khalilov^b, and V. A. Kraikin^a

^a*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences,
prosp. Oktyabrya, 71, Ufa, 450054 Russia*

^b*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences,
prosp. Oktyabrya, 141, Ufa, 450075 Russia*

**e-mail: tagiryangirov@gmail.com*

The acylation of bromobenzene with 3-(4-bromophenyl)-3-chlorophthalide gave 3,3-bis(4-bromophenyl)-phthalide which was used as a monomer to obtain poly(diphenylenephthalide) {poly(3-oxo-1H2-benzofuran-1,1-diyl[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)} by polycondensation via the Ni(0)-catalyzed coupling. The described reaction provides a new synthetic approach to poly(arylenephthalides).

Keywords: 3,3-bis-(4-bromophenyl)phthalide, polydiphenylenephthalide, monomers, coupling reaction, catalysis