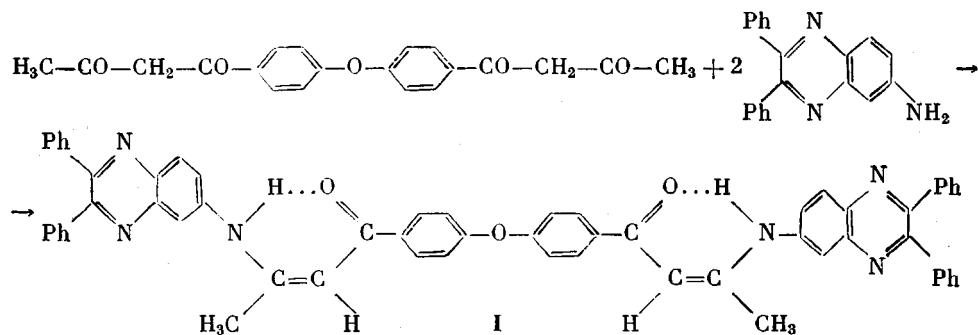


УДК 541.64:542.954

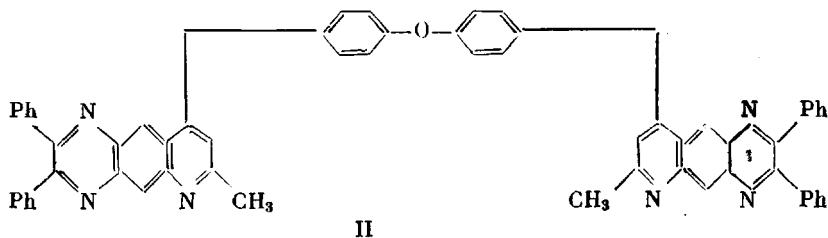
ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛИАНИЛОФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М.,
Кельтенова Р. Т.

Среди гетероциклов, используемых для получения полигетероариленов, особое внимание привлекает хинолиновый цикл, резко выделяющийся среди прочих своей высокой термостойкостью [1], в связи с чем неоднократно предпринимали попытки синтеза полихинолинов [2, 3] и исследование реакции их образования [4, 5]. Продолжая начатые ранее исследования структуры и свойств полианилофенилхиноксалинов (ПАНФХ) [6], изучали реакцию их циклизации как удобного способа синтеза полигетероариленов, включающих хинолиновые фрагменты в гетероциклах. Реакция циклизации предварительно была исследована на модельном соединении, полученном взаимодействием 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с 2,3-дифенил-7-аминохиноксалином

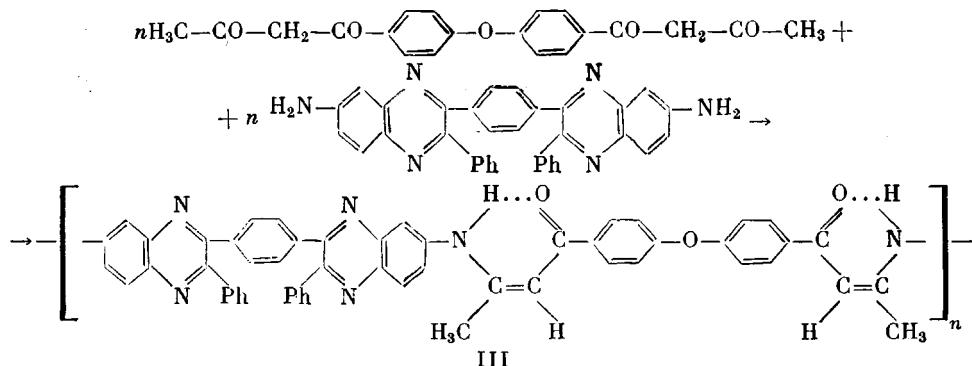


Строение соединения I подтверждено данными элементного анализа и ПМР-спектрами. В спектре ПМР модельного соединения I наблюдаются синглеты с $\delta=2,45$ и $6,02$ м.д., а также мультиплет в области $\delta=-7-8,2$ м.д., характеризующие $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}$ и ароматические протоны соответственно. Уширенный сигнал с $\delta=13,48$ м.д. относится к протону в группе $\text{N}-\text{H}$, участвующему в образовании внутримолекулярной водородной связи. Циклизацию соединения I проводили в *m*-крезоле при $170-200^\circ$ с катализатором P_2O_5 . Выделенному продукту циклизации на основании данных элементного анализа, ИК- и ПМР-спектров может быть присдана структура



При переходе соединения I в II в спектре ПМР наблюдаются существенные изменения; исчезают сигналы с $\delta=2,45$, $6,02$ и $13,48$ м.д. и появля-

ляется синглет с $\delta=3,45$ м.д., который может быть отнесен к протонам группы $-\text{CH}_3$ в триазаантраценовом цикле; в области $\delta=7-8,2$ м.д. наблюдаются структурные изменения мультиплета. Этому заключению не противоречит ИК-спектр продукта II, который отличается от ИК-спектра соединения I значительным понижением интенсивности полосы поглощения в области 1595 cm^{-1} , характеризующей валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$ квазиароматического цикла, и исчезновением полосы поглощения в области $3400-3500\text{ cm}^{-1}$, характеризующей валентные колебания группы $\text{N}-\text{H}$, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи. Взаимодействием $1,4\text{-бис-(2'-фенил-7'-аминохиноксалил-3')}$ бензола с $4,4'\text{-бис-(ацетоацетил)дифенилоксидом}$ синтезирован ПАНФХ структуры



Его строение подтверждено данными элементного анализа и идентичностью ПМР-спектра со спектром модельного соединения I. Циклизация ПАНФХ III в *m*-крезоле в присутствии P_2O_5 при $170-200^\circ$ сопровождается интрамолекулярной циклодегидратацией и приводит к образованию разнозвенного полимера, содержащего в макроцепях циклизованные и незациклизованные фрагменты, о чем свидетельствует сравнение спектров ПМР полимера со спектрами модельных соединений. В спектре ПМР конечного полимера присутствуют сигналы с $\delta=2,45, 3,45, 6,02$ и $13,48$ м.д. Отмеченные спектральные изменения позволяют сделать вывод о частичной (до 30–35%) циклизации исходного ПАНФХ. На циклизацию также указывает повышение температуры размягчения конечного полимера на 30° по сравнению с исходным ПАНФХ при сохранении растворимости в хлороформе и других органических растворителях; причем глубина циклизации зависит от температуры и продолжительности реакции.

По данным ТГА, на воздухе исходный и конечный полимеры теряют 10% первоначального веса при 450° , их температуры размягчения составляют 215 и 245° соответственно. По данным рентгенографии, полимеры аморфны, что, по-видимому, по аналогии с полифенилхиноксалинами, можно связать с их разнозвенностью, обусловленной как различным изомерным составом фенилхиноксалиновых звеньев, так и неполнотой циклизации [7, 8].

Частично циклизованный полимер обладает термореактивными свойствами из-за наличия в квазиароматическом цикле групп $\text{C}=\text{O}$ и $>\text{NH}$, способных к структурированию, и его термообработка при температуре 270° в вакууме позволяет повысить теплостойкость на 80° ; однако термообработанный полимер не плавится и не растворяется в органических растворителях, кислотах и щелочах.

2,3-Дифенил-7-аминохиноксалин получали взаимодействием 16,0 г (0,076 моля) бензила, 16,8 г (0,087 моля) солянокислого 1,2,4-триамиnobензола в смеси 100 мл хлороформа, 20 мл метанола и 50 мл триэтиламина в токе аргона при 25° в течении

30 ч. Реакционный раствор выливали в 10-кратный избыток петролейного эфира; из образовавшегося осадка амин извлекали бензолом и очищали кристаллизацией из смеси бензола: гексан=3:1; т. пл. 176–177°, выход 87%.

Найдено, %: С 80,71; Н 5,03; N 13,78. C₂₀H₁₅N₃. Вычислено, %: С 80,79; Н 5,08; N 14,13.

Модельное соединение I синтезировали реакцией 7,42 г (0,025 моля) 2,3-дифенил-7-аминохиноксалина с 3,38 г (0,01 моля) 4,4'-бис-(ацитоацетил)дифенилоксида в 20 мл *m*-крезола при 160° в токе аргона в течение 15 ч. Целевой продукт осаждали в ацетон. Выход 84,5%. Очищали кристаллизацией из смеси хлороформа: гексан=2:1; т. пл. 279–281°.

Найдено, %: С 80,33; Н 4,98; N 9,28. C₆₀H₄₄N₆O₃. Вычислено %: С 80,33; Н 4,94; N – 9,37.

Циклизацию модельного соединения I проводили в количестве 3 г (0,0033 моля) при 140–200° в течение 40–100 ч в присутствии комплекса, полученного нагреванием в течение 3 ч при перемешивании и 110° из 2,9 г P₂O₅ и 7,2 мл *m*-крезола. Охлажденный реакционный раствор обрабатывали 300 мл раствора триэтиламина в этиловом спирте (1:4) и образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход целевого продукта 92%. Очистку вещества проводили на колонке с силакагелем: растворитель – хлороформ, элюент – ацетон, т. пл. 191–193°.

Найдено, %: С 82,94; Н 4,59; N 9,70. C₆₀H₄₀N₆O. Вычислено, %: С 83,67; Н 4,60; N 9,70.

ПАНФХ III получали по методике [6]. Выход полимера количественный. η_{пр}=0,5 дL/g (*m*-крезол, 25°).

Найдено, %: С 78,15; Н 4,98; N 10,09. C₅₄H₃₈N₆O₃. Вычислено, %: С 79,19; Н 4,75; N 10,26.

Циклизацию ПАНФХ осуществляли аналогично циклизации модельного соединения I. Выход полимера 90%. Очищали переосаждением из хлороформа в ацетон и сушили в вакууме при 100°. η_{пр}=0,4 дL/g (*m*-крезол, 25°).

Найдено, %: С 79,49; Н 4,95; N 8,87. C₅₄H₃₄N₆O. Вычислено, %: С 82,84; Н 4,38; N 10,74.

Спектры ПМР и CDCl₃ получены на спектрометре WP-200-Sy фирмы «Bruker» с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего эталона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirsch S. S., Lilyquist M. L. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 3, p. 305.
2. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Травникова А. П. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 3, с. 171.
3. Stille J. K. Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 870.
4. Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Травникова А. П. Химия гетероциклических соединений. Академия Наук БССР, Минск, 1969, № 2, с. 301.
5. Wolf J. J., Stille J. K. Macromolecules, 1976, v. 9, № 3, p. 693.
6. Кронгауз Е. С., Веломоина Н. М., Кельтенова Р. Т., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 4, с. 771.
7. Урман Я. Т., Забельников Н. С., Алексеев С. Г., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2236.
8. Коршак В. В. Разновидность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 302.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

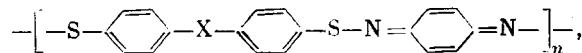
Поступила в редакцию
26.IV.1986

УДК 541.64:537.311

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕНТИХИНОДИИМИДОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А.,
Антипов Б. Г., Шандицев В. А.

В работах [1, 2] были описаны синтез и свойства ряда новых полимеров – полиарилентиохинодиимидов (I) формулы



где X=O, S или просто химическая связь C_{ap}—C_{ap}. Принимая во внимание данные о высокопроводящих комплексах полифениленсульфита [3] и