

УДК 541.64:542.954

## НОВЫЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХИНОКСАЛ-2,3-ДИИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ В ОСНОВНЫХ ЦЕПЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ

© 2003 г. А. Л. Русанов, Н. М. Беломоина, М. Л. Кештов, А. Р. Хохлов

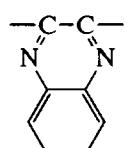
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 20.03.2003 г.  
Принята в печать 29.04.2003 г.

Описан синтез нового бис-( $\alpha$ -дикетона) – 2,3-бис-[4-фенилглиоксалил]-*n*-фениленхиноксалина на основе хлораля. Взаимодействие этого мономера с различными бис-(*o*-фенилендиамины) приводит к образованию новых полифенилхиноксалинов, содержащих хиноксал-2,3-диильные фрагменты. Полученные полимеры сочетают улучшенную растворимость в органических растворителях с повышенными температурами стеклования.

Создание ароматических конденсационных полимеров, сочетающих высокие термические характеристики с растворимостью в органических растворителях является одной из актуальных проблем химии полигетероариленов [1, 2]. Значительный интерес, в частности, представляют полимеры, сочетающие высокие температуры размягчения (стеклования) с растворимостью. Наибольшие успехи в этой области связаны с созданием так называемых кардовых полимеров [3], содержащих петлеобразные фрагменты и характеризующиеся наличием общего атома углерода, входящего в состав “петли” и основной макромолекуларной цепи. Развитие химии конденсационных мономеров и полимеров привело к появлению структур, весьма близких к “кардовым” и отличающихся от них наличием двух общих атомов углерода, входящих как в заместители, так и в основные цепи макромолекул. К подобным структурам в первую очередь относятся соединения, включающие хиноксал-2,3-диильные группы



На основе мономеров, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы, были получены полиамииды

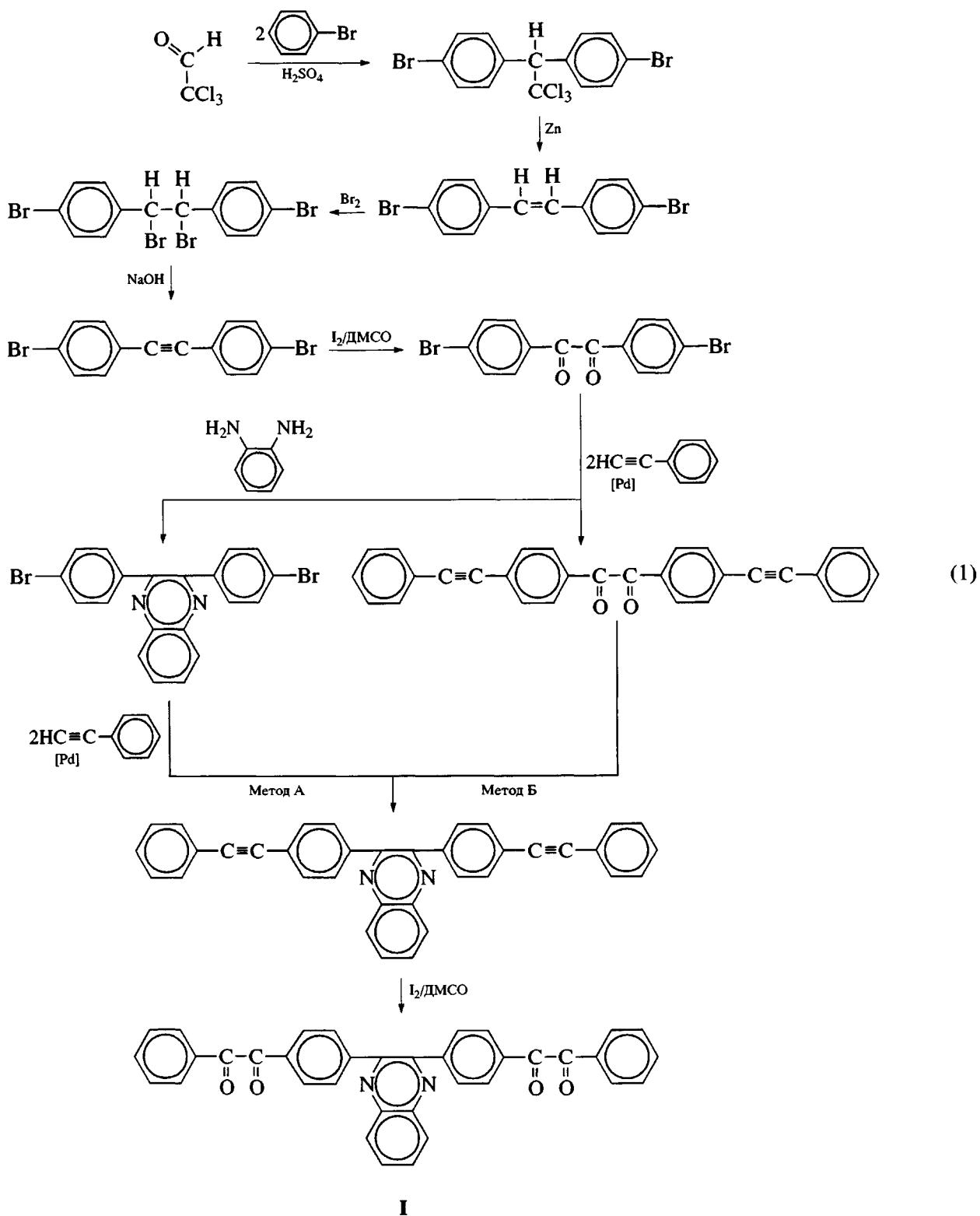
E-mail: bel@ineos.ac.ru (Беломоина Наталия Михайловна).

[4–6], полиииды [6–8], простые полиэфиры [9], полибензимиазолы [8]. Во всех случаях введение хиноксал-2,3-диильных фрагментов в полимеры сопровождалось возрастанием температуры их размягчения и улучшением растворимости полимеров.

Эти результаты предопределили интерес к введению хиноксал-2,3-диильных заместителей в полифенилхиноксалины (ПФХ) [10, 11] – полимеры, характеризующиеся высокой термо- и хемостойкостью, однако, сравнительно низкими температурами размягчения [12]. Использование для синтеза ПФХ 2,3-ди(3,4-диаминофенил)хиноксалина привело к получению полимеров, сочетающих высокие температуры деструкции и размягчения с хорошей растворимостью в хлороформе и *m*-крезоле [10, 11].

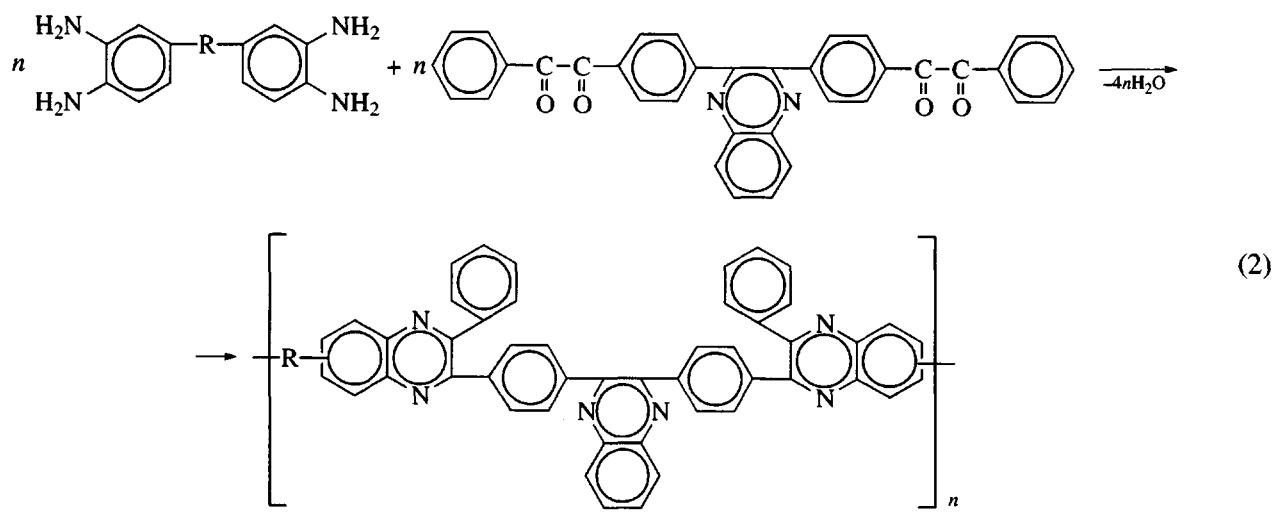
В продолжение исследований [10, 11] нами была предпринята попытка синтеза ПФХ на основе бис-( $\alpha$ -дикетона), содержащего хиноксал-2,3-диильные группы – 2,3-бис-[4-фенилглиоксалил]-*n*-фениленхиноксалина (I).

Мономер I был получен путем последовательных превращений 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-бромуфенил)метана – продукта взаимодействия хлораля [13] с двукратным мольным количеством бромбензола [14, 15]:



Строение мономера I и промежуточных продуктов было подтверждено данными элементного анализа (табл. 1), спектроскопии ИК и ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C.

Синтез ПФХ на основе 2,3-бис-[*n*-фенилен]хиноксалина был осуществлен взаимодействием этого мономера с различными бис-(*o*-фенилендиамины) согласно схеме

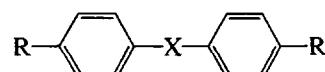


( $R = -, O, CH_2, SO_2$ ).

Синтез ПФХ осуществляли в *m*-крезоле при 120°C в течение 8 ч. Реакции протекали гомогенно и приводили к получению целевых полимеров,

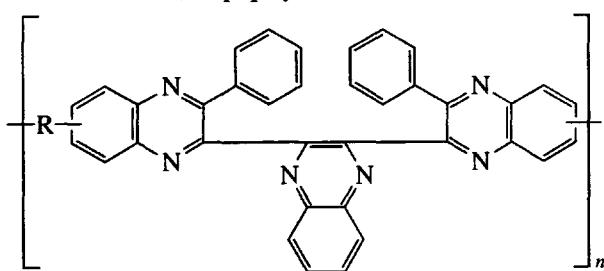
строение которых было подтверждено данными спектроскопии ИК, ЯМР  $^1H$  и ЯМР  $^{13}C$ . В частности, в спектрах ЯМР  $^1H$  полимера на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана в области 4.43 м.д. наблюдается синглет, соответствующий

**Таблица 1.** Некоторые характеристики мономера и промежуточных продуктов общего формулы



$-\text{X}-$	$-\text{R}-$	Температура плавления, °C	Выход, %	Элементный анализ (найдено/вычислено), %	
				C	H
$-\text{C}=\text{C}-$ $\text{O} \quad \text{O}$	$-\text{Br}$	224–226	82	$\frac{46.25}{46.40}$	$\frac{2.22}{2.24}$
$-\text{C}=\text{C}-$ $\text{N} \quad \text{N}$ $\text{---} \quad \text{---}$ $\text{---} \quad \text{---}$	$-\text{Br}$	197–199	88	$\frac{55.02}{54.58}$	$\frac{2.87}{2.74}$
$-\text{C}=\text{C}-$ $\text{O} \quad \text{O}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$	182–184	91	$\frac{86.48}{86.95}$	$\frac{5.12}{5.31}$
$-\text{C}=\text{C}-$ $\text{N} \quad \text{N}$ $\text{---} \quad \text{---}$ $\text{---} \quad \text{---}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$	209–210	20 (метод А) 96 (метод Б)	$\frac{89.68}{89.59}$	$\frac{4.65}{4.59}$
$-\text{C}=\text{C}-$ $\text{N} \quad \text{N}$ $\text{---} \quad \text{---}$ $\text{---} \quad \text{---}$	$-\text{C}=\text{C}-\text{Ph}$	205–207	87	$\frac{79.15}{79.10}$	$\frac{4.17}{4.05}$

**Таблица 2.** Некоторые характеристики полифенилхиноксалинов общей формулы



$-R-$	$[\eta]_{\text{пр}},$ $(m\text{-крезол},$ $25^\circ\text{C}), \text{дл/г}$	$T_{\text{размягч.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%} (\text{TGA},$ $\Delta T = 4.5 \text{ град/мин}),$ $^\circ\text{C}$
$-\text{CH}_2-$	0.52	305	490
$-\text{O}-$	0.48	315	530
$-\text{SO}_2-$	0.38	335	520
$-$	0.51	355	550

метиленовой группе, а отношение площадей пиков, относящихся к алифатической и ароматической частям, соответствует предлагаемой структуре. В углеродных спектрах того же полимера в области 42 м.д. наблюдается синглет, отвечающий метиленовой группе, а в области 200 м.д. отсутствуют сигналы, характерные для  $\alpha$ -дикетоновых фрагментов.

Синтезированные ПФХ, содержащие хиноксал-2,3-диильные группировки, растворяются в N-метилпирролидоне, ДМФА, m-крезоле, ДМСО, ТГФ, хлороформе и толуоле, т.е. обладают лучшей растворимостью по сравнению с обычными ПФХ.

Некоторые характеристики синтезированных ПФХ приведены в табл. 2. Ограниченные вязкостные характеристики ( $\eta = 0.49$ – $0.58$  дл/г) синтезированных ПФХ объясняются, вероятно, низкой реакционной способностью бис-( $\alpha$ -дикетона) I, связанной со слабым активирующим действием хиноксал-2,3-диильной группы [16].

Термические характеристики ПФХ исследованы с помощью ТМА и ТГА. Температуры стеклования этих полимеров находятся в интервале 305–355°C и в зависимости от “мостиковых” групп, вводимых через ароматические бис-(o-фенилендиамины), образуют без мостика  $> -\text{SO}_2- > -\text{O}- > -\text{CH}_2-$ . Как видно из табл. 2, введение хиноксал-2,3-ди-

ильных заместителей в полимерную цепь увеличивает температуру размягчения на ~30°C по сравнению с аналогичными ПФХ, содержащими карбонильные заместители [12, 17].

Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что введение в ПФХ хиноксал-2,3-диильных заместителей приводит к увеличению температур стеклования и улучшению растворимости полимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Рusanov A.L. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 3.
2. Рusanov A.L. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1571.
3. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S. // J. Macromol. Sci. C. 1974. V. 11 № 1. P. 45.
4. Akutsu F., Hayashi H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 6. P. 407.
5. Akutsu F., Matsuo K.I., Naruchi K., Miura M. // Polym. Commun. 1989. V. 30. P. 182.
6. Akutsu F., Injiki M., Araki K., Kasashima Y., Naruchi K., Miura M. // Polym. J. 1997. V. 29. № 6. P. 529.
7. Akutsu F., Kuze S., Matsuo K.I., Naruchi K., Miura M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1990. V. 11. № 12. P. 673.
8. Вахтангисвили Л.В., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Тугуши Д.С., Рusanov A.L. // Сообщ. АН ГРССР. 1989. Т. 136. № 1. С. 69.
9. Вахтангисвили Л.В., Лекае Т.В., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Рusanov A.L., Зиновьев С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 790.
10. Вахтангисвили Л.В., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Рusanov A.L., Раубах Х., Фальк Б. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 7. С. 540.
11. Belomoina N.M., Vakhtangishvili L.V., Krongauz E.S., Rusanov A.L. // Polyimides and other High Temperature Polymers / Ed. by Abadie M.J.M., Sillion B. Amsterdam; London; New York; Tokyo: Elsevier, 1991. P. 143.
12. Hergenrother P.M. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Mark H. F. New York: Wiley, 1988. P. 55.

13. Rusanov A.L. // *Prog. Polym. Sci.* 1994. V. 19. P. 589.
14. Кештров М.Л., Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Бегретов М.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2353.
15. Кештров М.Л., Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 10. С. 1889.
16. Русанов А.Л., Саркисян Г.Б., Кештров М.Л. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 27.
17. Кронгауз Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.

## New Poly(phenylquinoxalines) Containing Quinoxal-2,3-diyl Moieties in the Backbone

**A. L. Rusanov, N. M. Belomoina, M. L. Keshtov, and A. R. Khokhlov**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—A new bis( $\alpha$ -ketone), 2,3-bis[(4-phenylglyoxalyl)-*p*-phenylene]quinoxaline, based on chloral was synthesized. The interaction of this monomer with various bis(*o*-phenylenediamines) yielded new poly(phenylquinoxalines) containing quinoxal-2,3-diyl moieties. The resulting polymers showed improved solubility in organic solvents in combination with increased glass transition temperatures.