

УДК 541.64:543.954

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ МЕТОДОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

© 2004 г. А. Л. Русанов*, Н. М. Беломоина*, Д. С. Тугуши**, Д. Ю. Лихачев***

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

** Тбилисский государственный университет
380028 Тбилиси, ул. И. Чавчавадзе, 3

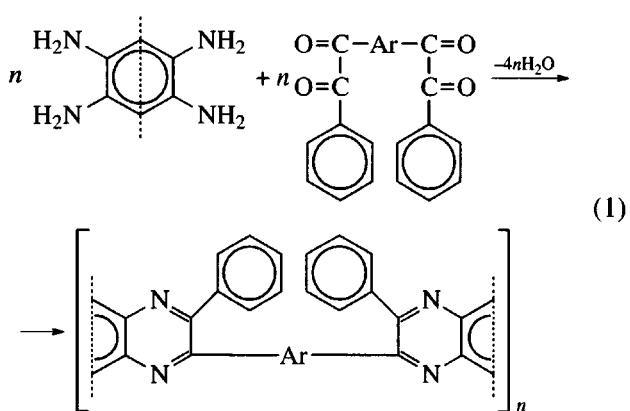
*** Институт исследования материалов при национальном автономном Университете Мексики
04510, Мексико-Сити, Внешнее кольцо, Мексика

Поступила в редакцию 30.10.2003 г.

Принята в печать 14.01.2004 г.

Реакция восстановительной полигетероциклизации использована для получения полифенилхиноксалинов на основе моноядерных ароматических динитродиаминов и 1,4-бис-фенилглиоксалилбензола. Показано, что синтезированные полифенилхиноксалины сочетают растворимость в *m*-крезоле с высокими тепло- и термостойкостью.

Полифенилхиноксалины (**ПФХ**) являются продуктами взаимодействия ароматических *бис*- α -дикетонов с *бис*-*o*-фенилендиаминами:



ПФХ относятся к числу наиболее перспективных полигетероариленов, что связано с выдающимися тепло-, термо- и хемостойкостью этих полимеров [1–3], сочетающихся с возможностью достижения в процессе их синтеза высоких молекулярных масс. ПФХ используют в качестве связующих для композиционных материалов, адгезивов, покрытий [4]; значительный интерес представляет их применение в качестве межслойных диэлектриков в микроэлектронике [5], а также в качестве электронотранспортных материалов для органических светоиспускающих диодов [6].

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

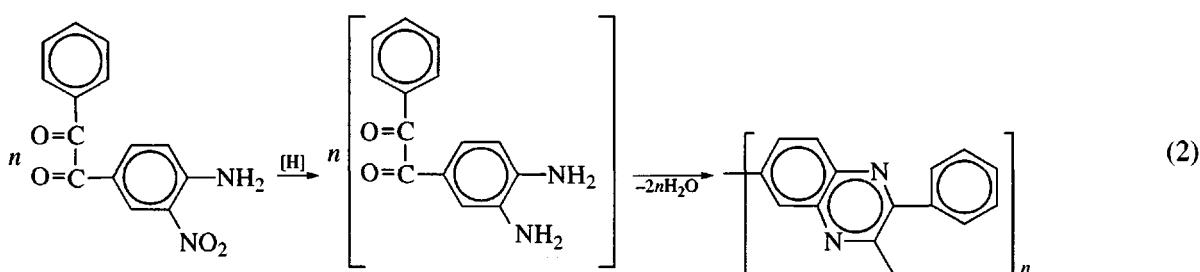
Прогресс в области химии и технологии ПФХ лимитируется необходимостью использования для их получения легко окисляющихся и токсичных *бис*-*o*-фенилендиаминов. Устранение этого недостатка может быть достигнуто за счет использования для синтеза ПФХ реакции восстановительной полигетероциклизации [7–10], ранее использованной для получения различных полигетероариленов.

В отличие от синтеза полибензимидазолов или полибензоксазолов с применением реакции восстановительной полигетероциклизации [7–10] ПФХ не могут быть получены по схеме так называемой истинной восстановительной полигетероциклизации. Последняя предполагает синтез на первой стадии высокомолекулярных полимеров, содержащих нитрозаместители в *ортого*-положениях к амидным или сложноэфирным связям основных цепей макромолекул с последующим восстановлением/циклизацией реакционных фрагментов полимеров. Как следствие, применительно к ПФХ реакцию восстановительной полигетероциклизации можно осуществлять восстановлением *o*-нитроанилиновых фрагментов до *o*-фенилендиаминных и их конденсации *in situ* с α -дикарбонильными соединениями.

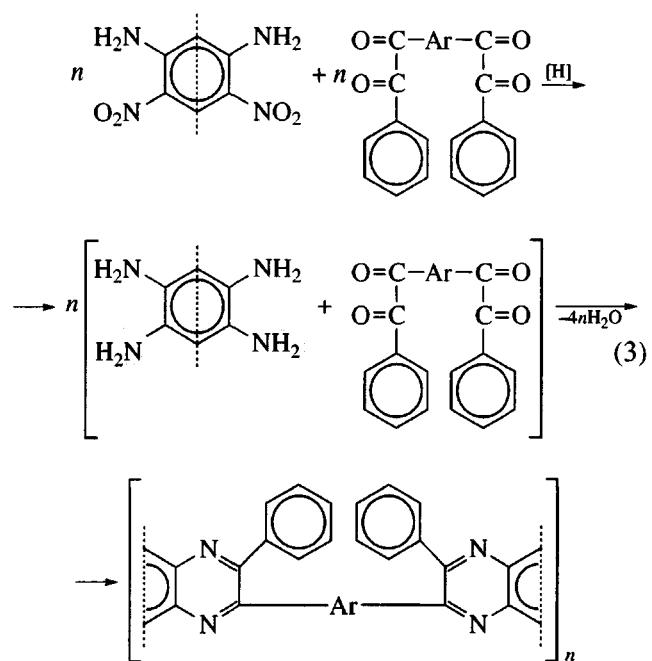
В периодической литературе имеются немногочисленные публикации о применении реакции восстановительной полигетероциклизации

ции для получения поли-3-фенилхиноксалина [11, 12] путем гомоконденсации *in situ* 3,4-диа-

минобензила, синтезированного восстановле-
нием 3-нитро-4-аминобензила согласно схеме



Значительно более широкий структурный набор ПФХ может быть получен реакцией восстановительной полигетероциклизации с использованием ароматических динитродиаминов и *бис-α*-дикетонов



Сравнение схем (1) и (3) свидетельствует о том, что применение реакции восстановительной полигетероциклизации для синтеза ПФХ позволяет заменить *бис-α*-фенилендиамины на значительно более доступные, устойчивые к окислению и менее токсичные ароматические динитродиамины. Эта замена выглядит особенно привлекательной при использовании моноядерных диаминов – производных бензола и пиридина

(в схеме (3) = ,), по-
скольку *бис-α*-фенилендиамины этих типов в ви-

де свободных оснований легко окисляются, а ПФХ на основе указанных мономеров обладают наиболее высокими температурами стеклования.

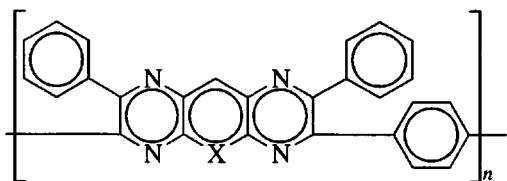
1,5-Диамино-2,4-динитробензол был получен и очищен согласно работе [13], а 2,6-диамино-3,5-динитропиридин – согласно [14]. В качестве сомономера ароматических динитродиаминов использовали 1,4-*бис*-фенилглиоксалилбензол, синтез и очистку которого осуществляли по методике [15].

Основной проблемой синтеза ПФХ с применением реакции восстановительной полигетероциклизации является селективность восстановления нитрогрупп при неизменности *α*-дикетонных фрагментов. Базируясь на нашем опыте в области реакции восстановительной полигетероциклизации [7–10], а также данных по восстановительной циклизации карбонилсодержащих нитросоединений [16, 17], в качестве основного метода синтеза ПФХ с применением реакции восстановительной полигетероциклизации был выбран процесс, осуществляемый в смеси *m*-крезола с уксусной кислотой (3 : 1) с использованием восстановленного железа. Синтез ПФХ осуществляли при 140°C в течение 10 ч, получая целевые ПФХ с количественными выходами.

ИК-спектральный анализ синтезированных ПФХ свидетельствовал об отсутствии в полимерах максимумов поглощения, характерных для нитрогрупп (1350 и 1530 cm^{-1}), а также для кетонных (1720 cm^{-1}) и первичных аминогрупп (3300–3500 cm^{-1}), что свидетельствует о значительной завершенности структуры и довольно высоких молекулярных массах ПФХ.

Оба синтезированных полимера растворялись в *m*-крезоле; приведенная вязкость их растворов в *m*-крезоле составляла 0.45–0.60 дL/g, температу-

Некоторые характеристики ПФХ общей формулы



$-X-$	$\eta_{\text{прив}} (m\text{-крезол}, 25^\circ\text{C}), \text{дл/г}$	$T_{10\%}^*, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{размгч}}, ^\circ\text{C}$
	0.60	550	370
	0.45	550	390

* ДТГА, воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин.

ры размягчения находились в интервале 370–390°C, а температуры потери 10% массы составляли 550°C (таблица).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hergenrother P.M. // J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem. 1971. V. 6. № 1. P. 1.
2. Кронгауз Е.С. // Успехи химии. 1977. Т.46. № 1. С.112.
3. Рusanov A.L., Tugushi D.S., Korshak B.B. Успехи химии полигетероариленов. Тбилиси: ТГУ, 1988.
4. Luise R.R. Applications of High-temperature Polymers. Gainsville: CRC Press, 1996.
5. Рusanov A.L., Стадник Т.А., Мюллен К. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 760.
6. Jomdke M., Strohriegel P., Berleb S., Werner E., Brutting W. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6434.
7. Коршак В.В., Рusanov A.L., Тугущи Д.С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 12. С. 2250.
8. Korshak V.V., Rusanov A.L., Tugushi D.S. // Polymer. 1984. V. 25. № 5. P. 1539.
9. Rusanov A.L., Tugushi D.S. // Polyimides and Other High-temperature Polymers / Ed. by Abadie M.-J.-M., Sillion B. Amsterdam: Elsevier, 1991.
10. Rusanov A.L., Komarova L.G., Tugushi D.S. // Recent Progress in Polycondensation. Trivandrum: Scientific Research Flash, 2002. P. 49.
11. Fang T. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 371.
12. Fang T. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 2. P. 444.
13. Vogel N.A., Marvel C.S. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 153. P. 511.
14. Gerber A.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 7. P. 1713.
15. Савченко Т.И., Ковалик В.М., Филимонов В.Д., Беломоина Н.М., Рusanov A.L., Коган А.С., Ткаченко А.С. Пат. 2058292 Россия // Б. И. 1996. № 11.
16. Blakley D.S.W., Currie D.W., Smith D.M., Watson M.A., McNab M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1984. P. 367.
17. Kolpe G.A., Raucher S. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2066.

Synthesis of Polyphenylquinoxalines Using the Reductive Polyheterocyclization Reaction

A. L. Rusanov*, N. M. Belomoina*, D. S. Tugushi**, and D. Yu. Likhachev***

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

**Tbilisi State University,
ul. I. Chavchavadze 3, Tbilisi, 380028 Georgia

***Material Research Institute, UNAM, Circuito Exterior s/n,
C.U. Aldo Postal 70-360, Coyocam, Mexico City, 04510 Mexico

Abstract—The reductive polyheterocyclization reaction was applied for preparing polyphenylquinoxalines based on mononuclear aromatic dinitrodiamines and 1,4-bis(phenylglyoxalyl)benzene. Polyphenylquinoxalines thus synthesized combine solubility in *m*-cresol with high heat resistance and thermal stability.