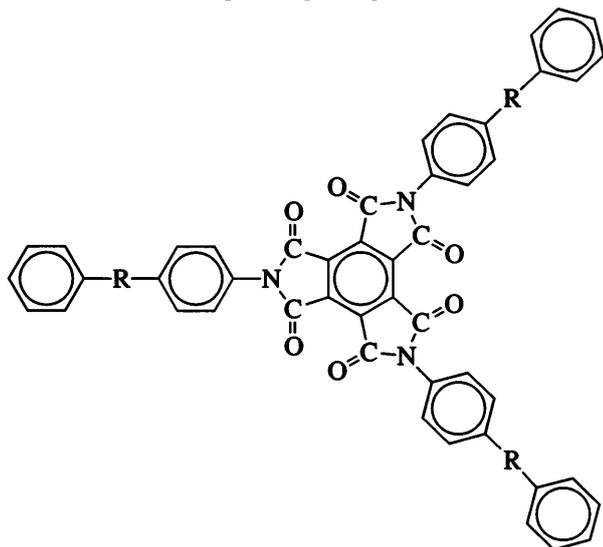
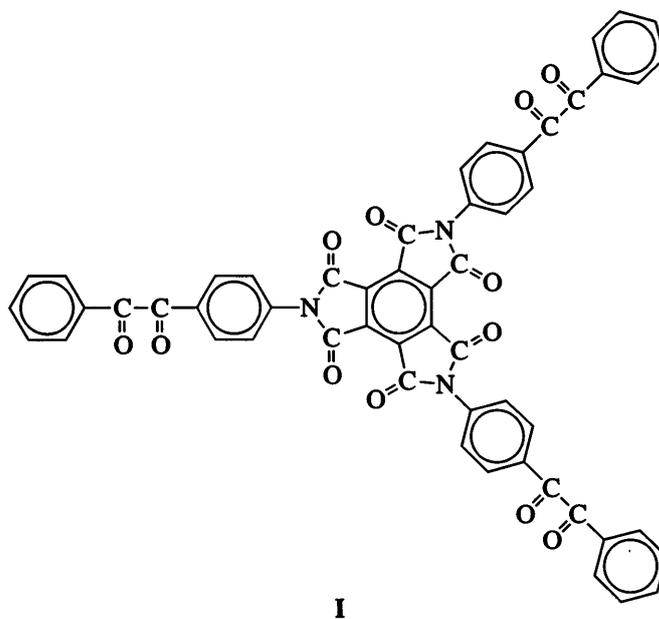


Таблица 1. Некоторые характеристики соединений общей формулы



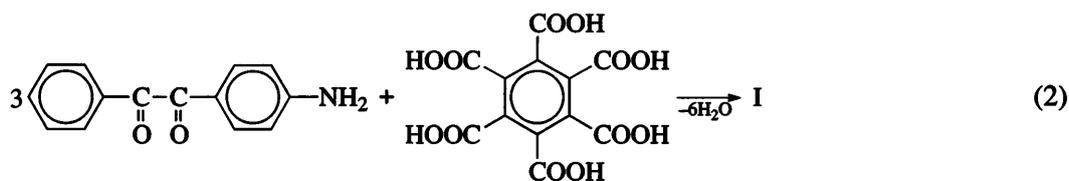
-R-	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Элементный анализ, % найдено/вычислено		
			C	H	N
$\begin{array}{c} \text{---C---C---} \\ \text{ } \\ \text{O O} \end{array}$	204–206	88	$\frac{71.65}{71.29}$	$\frac{3.25}{2.99}$	$\frac{4.69}{4.62}$
	282–284	75	$\frac{76.18}{76.78}$	$\frac{3.62}{3.50}$	$\frac{11.19}{11.19}$

В рамках развития этих работ мы осуществили синтез *трис- α -дикетона* – *N,N,N''-трис(4-бензил)меллитимида*



и терморезистивных ПФХ на его основе.

Синтез гексакетона I осуществляли взаимодействием меллитовой кислоты [11] с трехкратным мольным количеством 4-аминобензила [12] (взятого с 20%-ным избытком) в соответствии со схемой

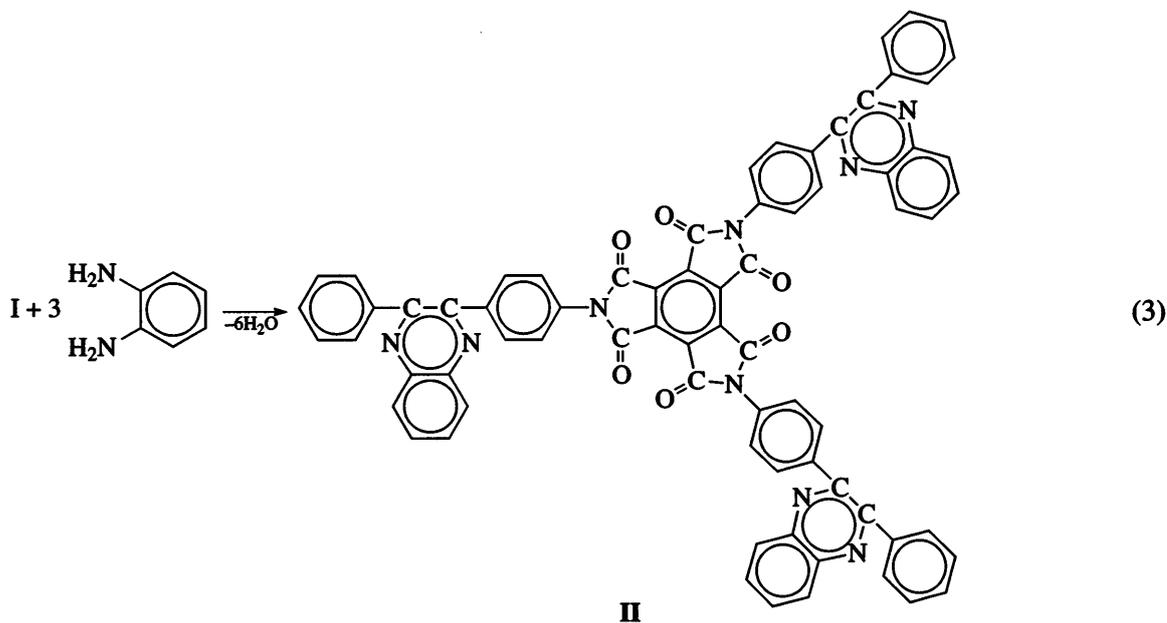


в среде *m*-крезола с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора при 140–150°C в течение 60 ч. Вероятно, меллитовая кислота до вступления в реакцию с 4-аминобензилом дегидратируется с образованием ее трисангирида.

Строение продукта, полученного с выходом 88%, было подтверждено данными элементного анализа (табл. 1) и спектроскопии ИК и ЯМР ¹³C. В частности, в ИК-спектре содержатся максимумы поглощения в областях 720, 1380, 1720 и 1780 см⁻¹, характерные для отдельных фрагментов пятичленных имидных циклов, а также в области 1680 см⁻¹, относящиеся к α-дикетонным

группам [13]. Характерной особенностью спектра ЯМР ¹³C соединения I является наличие слабopольного сигнала в области хим. сдвигов δ = = 193.93–193.32 м. д., свойственного α-дикетонным фрагментам.

Возможность вступления всех α-дикетонных групп в реакцию циклоконденсации, приводящую к образованию фенилхиноксалиновых фрагментов, была подтверждена взаимодействием соединения I с трехкратным мольным количеством *o*-фенилендиамина. Эту модельную реакцию осуществляли в соответствии со схемой



Реакцию проводили в среде *m*-крезола в течение 2 ч, получая соединение II с выходом 75% (после перекристаллизации).

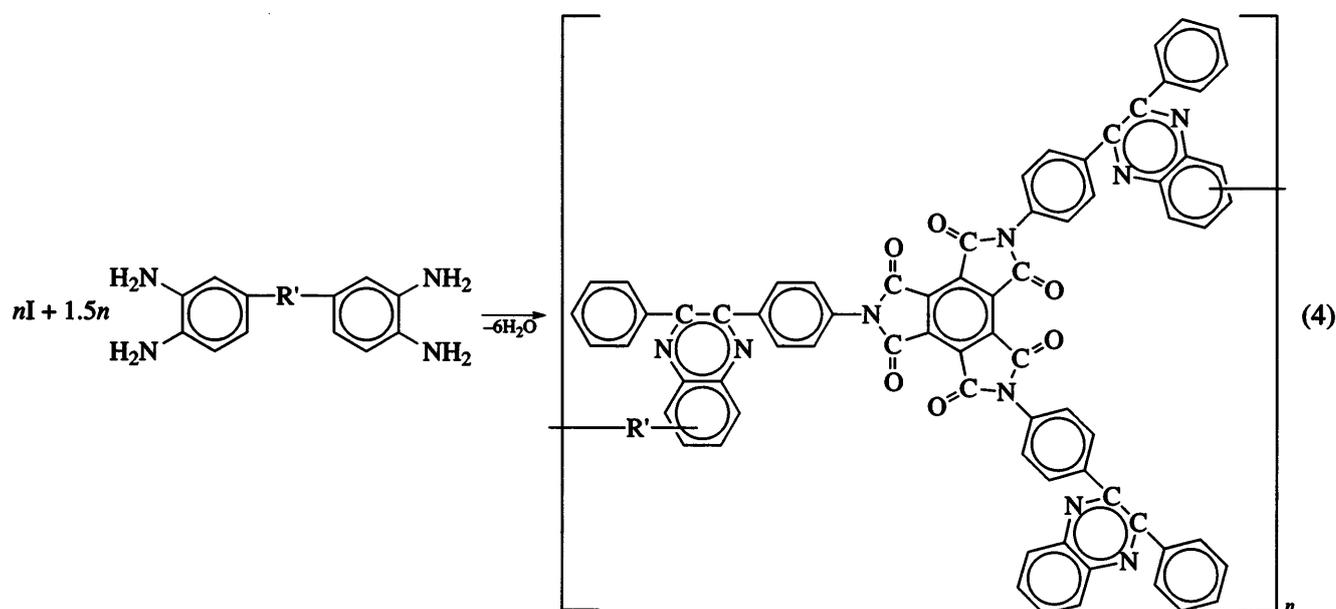
Строение указанного соединения было подтверждено данными элементного анализа (табл. 1), ИК- и ЯМР ¹³C-спектрального анализов. В част-

ности, в ИК-спектре II отсутствуют полосы поглощения в области 1680 см⁻¹ (α-дикетонная группа) и содержатся максимумы поглощения в области 1640 см⁻¹, соответствующие группам C=N хиноксалина, а также 720, 1380, 1720 и 1780 см⁻¹, характерные для отдельных фрагментов пяти-

членных имидных циклов [13]. В спектре ЯМР ^{13}C продукта II отсутствует сигнал $\delta = 193.93\text{--}193.32$ м.д., относящийся к неэквивалентным α -дикетонным группам.

Синтез высокоразветвленных полифенилхиноксалинов с трисимидными центрами ветвлений

был осуществлен взаимодействием соединения I с 1.5-кратным количеством различных бис-*o*-фенилендиаминов – 3,3'-диаминобензидином [14], 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом [15] и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметаном [16] в соответствии со схемой:



Здесь $\text{R}' = \text{—}, \text{—O—}, \text{—CH}_2\text{—}$.

Рассматриваемая схема является частным случаем метода синтеза высокоразветвленных полимеров путем поликонденсации ди- и трифункциональных мономеров $\text{A}_2 + \text{B}_3$ [17–22]. (В нашем случае *o*-фенилендиаминные и α -дикетонильные фрагменты можно рассматривать как монофункциональные группы). Согласно кинетическим расчетам [23], первые конденсационные акты протекают быстрее, чем последующие реакции роста цепей, что приводит к накоплению промежуточных продуктов типа A-ab-(B)_2 [23].

При этом процесс образования высокоразветвленных полимеров становится похожим на более распространенный метод их синтеза, а

Таблица 2. Некоторые характеристики полимеров на основе I и различных бис-*o*-фенилендиаминов (схема (4))

$\text{—R}'\text{—}$	$\eta_{\text{прив}}$ (0.5%-ный раствор в <i>m</i> -крезоле, 25°C), дл/г	Температура начала разложения, °C (ТГА, $\Delta T = 4.5$ град/мин)
—	0.60	520
—O—	0.75	550
—CH ₂ —	0.50	500

именно гомоконденсацию мономеров AB_2 [24]. Поскольку высокоразветвленные полимеры напоминают обычные структуры непосредственно перед точкой гелеобразования [25], процессы $\text{A}_2 + \text{B}_3$ следует осуществлять в строго контролируемых условиях во избежание гелеобразования. Плохая растворимость соединения I и всех бис-*o*-фенилендиаминов в используемом *m*-крезоле создавала условия постепенного дозирования мономеров в зону реакции, а умеренная температура (100°C) и продолжительность (2 ч) реакции препятствовали протеканию реакций “сшивки”. Как следствие, в результате реакций (4) с количественным выходом были получены полностью растворимые в *m*-крезоле и смеси тетрагидроэтана с фенолом полимеры (табл. 2), вязкостные характеристики которых ($\eta_{\text{прив}} = 0.50\text{--}0.75$ дл/г) свидетельствуют об их высоких ММ. Согласно данным термомеханического анализа, все полимеры размягчаются, а температура их деструкции на воздухе (ТГА, $\Delta T = 4.5$ град/мин) составляет 500–550°C. Прогревание образцов полученных полимеров при 300°C в течение 2 ч приводило к образованию не размягчающихся и нерастворимых

полимеров, что связано с формированием “сшитых” структур, не плавких вплоть до температур начала интенсивной термодеструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hergenrother P.M.* // J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem. 1971. V. 6. № 1. P. 1.
2. *Wrasidlo W., Augl J. M.* // Macromolecules. 1970. V. 3. № 4. P. 544.
3. *Augl J.M., Wrasidlo W.J.* Pat. 3766141 USA. 1973.
4. *Коршаков В.В., Кронгауз Е.С., Берлин А.М., Кофман Н.М.* А. с. 384847 СССР // Б.И. 1973. № 25. С. 85.
5. *Hedberg F.L., Arnold F.E.* // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1975. V. 16. № 2. P. 677.
6. *Hergenrother P.M.* // Macromolecules. 1974. V. 7. № 5. P. 575.
7. *Rafter R.T., Harrison E.S.* // Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prepr. 1975. V. 35. P. 204.
8. *Rafter R.T., Harrison E.S.* // Polym. Eng Sci. 1976. V. 16. № 5. P. 318.
9. Пат. 107474 ГДР. 1974 // РЖХИМ. 1976. 12С322П.
10. *Забельников Н.С., Агапов О.А., Воробьев В.Д.* А. с. 535321 СССР // Б.И. 1976. № 42. С. 64.
11. *Meyer J., Raudnitz H.* // Ber. 1930. B. 63. S. 2010.
12. *Хидекель Л.М., Изакович Ф.Х., Коршаков В.В., Кронгауз Е.С., Кофман Н.М.* А. с. 539872 СССР // Б.И. 1976. № 47. С. 74.
13. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
14. *Vogel H.A., Marvel C.S.* // J. Polym. Sci. A-1. 1963. V. 1. № 5. P. 1531.
15. *Stille J.K., Arnold F.E.* // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 3. P. 551.
16. *Meyer J., Rohmer H.* // Ber. 1900. B. 33. S. 250.
17. *Fang J., Kita H., Okamoto K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. P. 4639.
18. *Fang J., Kita H., Okamoto K.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 182. P. 245.
19. *Chen H., Yin J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 21. P. 3804.
20. *Kricheldorf H.R., Schwarz G.* // Macromol. Chem., Rapid Commun. 2003. V. 24. № 5. P. 359.
21. *Kricheldorf H.R., Fritsch D., Vakhtangishvili L., Schwarz G.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 12. P. 4337.
22. *Kricheldorf H.R., Vakhtangishvili L., Schwarz G.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 22. P. 5725.
23. *Lin Q., Long T.E.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 9809.
24. *Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 11. P. 2718.
25. *Aharoni S.M., Murthy N.S., Zero K., Edward S.F.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 9. P. 2533.

Thermoreactive Polyimidophenylquinoxalines

N. M. Belomoina, A. L. Rusanov, and A. A. Askadskii

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

Abstract—A new tris(α-diketone) containing a trisimide central group, N,N',N"-tris(4-benzyl)mellitimide (I), was synthesized by the interaction of mellitic acid with 4-aminobenzyl. The reaction of the above compound with different bis(o-phenylenediamines) (reaction A₂ + B₃) in m-cresol at 100°C for 2 h resulted in the formation of hyperbranched polyimidophenylquinoxalines characterized by solubility in organic solvents. The thermal treatment of these polymers yields infusible and insoluble products.