

УДК 541.6 : 547.863.1

ПОЛИХИНОКСАЛИНЫ

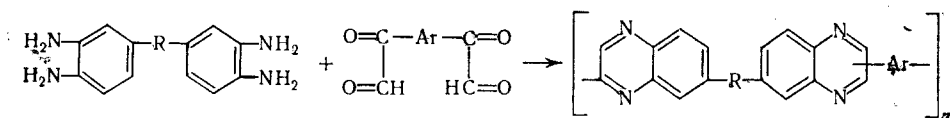
А. М. Берлин

Цель данного обзора — познакомить читателя с последними работами по синтезу, изучению свойств и строения еще одного класса термостойких гетероциклических полимеров, содержащих шестичленные гетероциклические ядра, а именно — полихиноксалинов.

Библиография — 24 наименования.

В последние годы как за рубежом, так и в Советском Союзе проводятся значительные исследования по созданию термостойких полимерных материалов. Несомненный интерес представляет довольно обширный класс высокомолекулярных веществ, содержащих гетероциклические ядра в основной цепи, ибо известно, что ряд гетероциклов, например, *симм.*-триазин, оксадиазол, пиразол, бензимидазол, бензокса- и тиазол и другие обладают повышенной устойчивостью к действию тепла, света, окислителей, устойчивостью к кислотам, основаниям и различным химическим реагентам. Основные работы в области химии высокомолекулярных соединений, содержащих пятичленные гетероциклы, освещены в ряде обзоров¹⁻⁴.

Учитывая высокую термостойкость хиноксалинового цикла и устойчивость его к действию химических реагентов, ряд исследователей провели синтез полимеров, содержащих в цепи хиноксалиновые ядра. Для синтеза таких полимеров была использована реакция поликонденсации ароматических тетрааминов с *бис*(α -дикетонами):



где $\text{R} = \text{—}, \text{O}, \text{S}, \text{SO}_2$; $\text{Ar} = p\text{-C}_6\text{H}_4$; $m\text{-C}_6\text{H}_4$; $\text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{O} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—}$;
 $\text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{S} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—}$; $\text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{SO}_2 \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—}$

В настоящее время применяют два метода синтеза полихиноксалинов: 1) нагревание стехиометрических количеств мономеров в течение нескольких часов при 225—250°⁵; образующийся при этом полимер имеет промежуточный молекулярный вес, который затем увеличивается при дальнейшем нагревании полимера до 375° в вакууме; 2) мономеры сначала реагируют в растворителе типа диоксана^{5,6} или гексаметилфосфорамиде (ГМФА)⁷, и полученные твердые низкомолекулярные продукты далее вновь прогревают при 375° в вакууме. Полихиноксалин, полученный из 1,4-фенилендиглиоксала и 3,3'-диаминобензидина⁵, имеющий полностью сопряженные ароматические цепи, обладает очень высокой термостойкостью как при нагревании на воздухе, так и в атмосфере азота; температура его распада 500° и выше. Он нерастворим в обычных органических растворителях, мало в ГМФА, пленки, полученные даже из высокомолекулярного полимера, весьма хрупки.

Введение кислородного мостика в полимерную цепь⁸ увеличило растворимость полимеров. Из их растворов в ГМФА были отлиты пленки, которые также оказались первоначально хрупкими и окрашенными в различные цвета от светло-желтого до красного. Однако после прогрева их в вакууме в атмосфере азота при 350—400° они превращались в жесткие, гибкие прозрачные пленки. К сожалению, авторы не приводят данных о прочности этих пленок. Интересно отметить, что ИК-спектры этих пленок имеют одни и те же характеристические полосы поглощения до и после прогрева, что говорит об отсутствии сшивок в полимере. На основании этого уменьшение растворимости полимеров после длительного нагревания авторы объясняют дальнейшим увеличением их молекулярного веса. Это наблюдение является общим для всех синтезированных линейных полихиноксалинов.

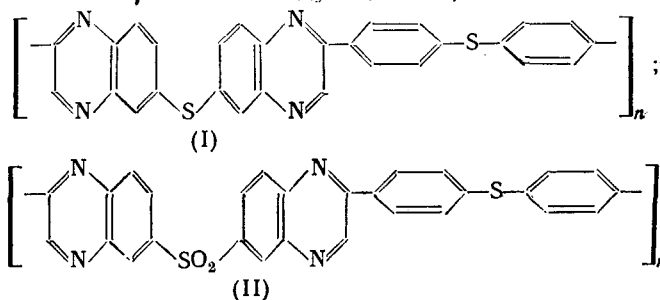
Присутствие кислородного мостика не отразилось на термостойкости полимеров, введение различных серусодержащих групп⁹ лишь незначительно снижает термостойкость полимеров (она осталась даже на воздухе >400°), и при значительном молекулярном весе эти полимеры сохраняли растворимость не только в H₂SO₄, но и в ГМФА (см. табл. 1).

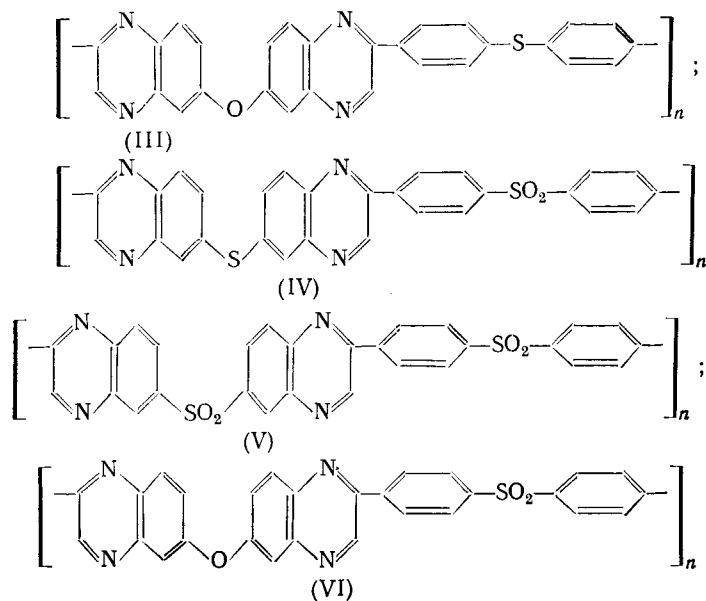
ТАБЛИЦА 1

| Полимер | | Цвет | Растворимость, % | | [η]* | ТГА на воз- духе, ° С |
|---------|----------|------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------|
| | | | ГМФА | H ₂ SO ₄ | | |
| (I) | 1 стадия | коричневый | 100 | 100 | 0,35 | — |
| | 2 стадия | черный | 70 | 100 | 2,40 | 500 |
| (II) | 1 стадия | желтый | 75 | 100 | 0,45 | — |
| | 2 стадия | коричневый | 55 | 90 | 0,80 | 440 |
| (III) | 1 стадия | желтый | 100 | 100 | 0,35 | — |
| | 2 стадия | черный | 19 | 70 | 1,07 | 460 |
| (IV) | 1 стадия | коричневый | 100 | 100 | 0,41 | — |
| | 2 стадия | черный | 50 | 80 | 1,12 | 460 |
| (V) | 1 стадия | коричневый | 100 | 100 | 0,33 | — |
| | 2 стадия | коричневый | 21 | 80 | 1,22 | 420 |
| (VI) | 1 стадия | желтый | 100 | 100 | 0,26 | — |
| | 2 стадия | черный | 14 | 60 | 1,11 | 420 |

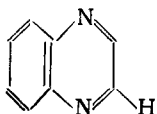
* [η] — логарифмическая вязкость в ГМФА, концентрация 0,25 г/100 мл

Получены полихиноксалины⁹ следующего строения:

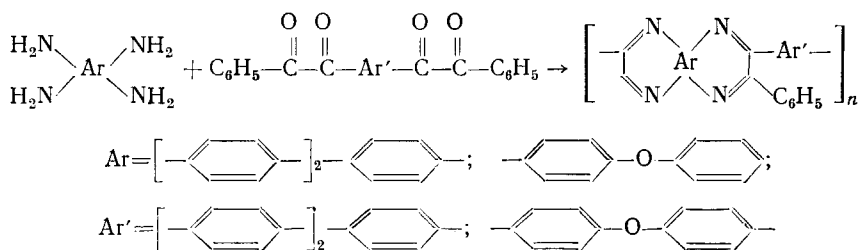




Еще раньше было показано, что окислению подвергается прежде всего пиразиновый водород в хиноксалиновом кольце¹⁰.



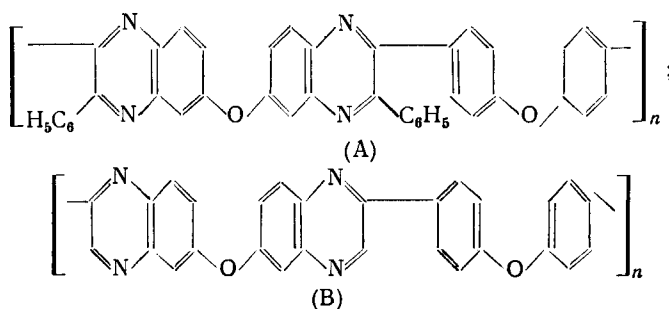
Поэтому была предпринята попытка¹⁰ увеличить окислительную стабильность полихиноксалинов заменой водорода пиразинового цикла на фенильную группу. Четыре фенилзамещенных полихиноксалина получены по следующей схеме:



Эти полимеры были синтезированы в расплаве и в растворе.

Конденсацию в расплаве проводили при 180, 200 и 280° и затем в течение 1 часа при 380—400°. Полученные полимеры обладали чрезвычайно хорошей адгезией к стеклу. Для поликонденсации в растворе были использованы различные растворители: диметилформамид, диметил-ацетамид, *m*-крезол в температурных пределах от —10 до 202°. Первоначально образовавшийся полимер с промежуточным молекулярным весом ($\eta = 0,6\text{—}1,0$) далее нагревали при 400° до образования конечного полимера ($\eta = 1,5\text{—}2,2$). Растворы полимеров в *m*-крезоле показали абсолютную стабильность в течение 30 дней. Пленки из 10%-ных *m*-крезольных растворов этих полимеров обладали высокой прочностью на разрыв и отличной гибкостью после нагревания до 300°¹⁰. Фенилза-

ценные полихиноксалины, как и ожидали, обладали превосходной окислительной и термической стабильностью. Авторы показали это, проведя термогравиметрический анализ (см. рис. 1), а также изотермическое старение (см. рис. 2) на воздухе и в атмосфере гелия двух одинаковых полихиноксалинов, отличающихся лишь наличием фенильных групп в одном из них.



В атмосфере гелия разница в температурах начала разложения между фенилзамещенными и обычными линейными полихиноксалинами около 40°, на воздухе — еще более существенна, кроме того, у фенилзамещенных полихиноксалинов значительно выше температура стекло-

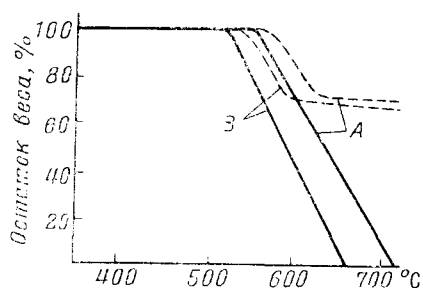


Рис. 1. Термогравиметрический анализ полихиноксалинов (A) и (B): сплошная линия — на воздухе; пунктир — в атмосфере гелия

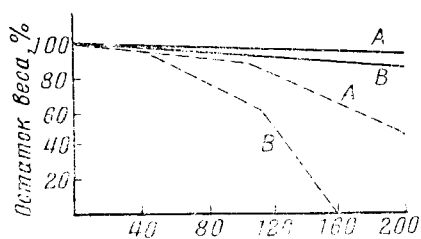


Рис. 2. Кинетические кривые потери веса полихиноксалинов (A) и (B) в изотермических условиях на воздухе: сплошная линия — при 316° (600°F); пунктир — при 371° (700°F)

вания. Так, для полимера (A) она 437°. Интересно отметить, что оба полимера (A) и (B) устойчивы на воздухе при 316° (600°F), после 200 часов прогрева остается 92—95% первоначального веса, однако после 100 часов при 371° (700°F) полимер (A) сохраняет 93%, а полимер (B) лишь 63% первоначального веса и полностью разрушается за 160 часов прогрева, тогда как полимер (A) после прогрева 200 часов сохраняет 50% своего веса (см. рис. 2).

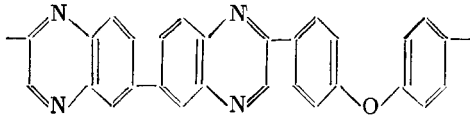
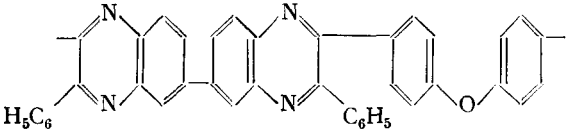
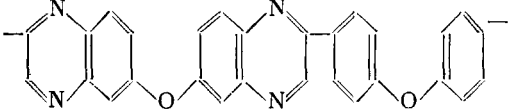
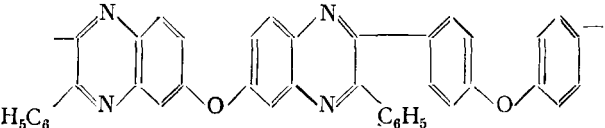
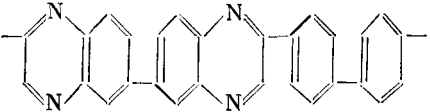
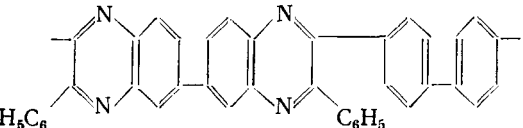
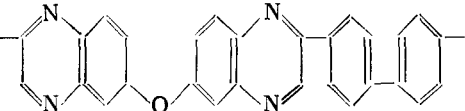
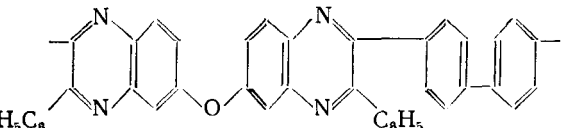
Фенилзамещенные полихиноксалины устойчивы к действию 40%-ной щелочи. После кипячения в 40%-ном растворе КОН в течение 6 часов полимер (A) получен обратно с количественным выходом, его вязкость, анализ и ИК-спектры не изменились.

Характеристики некоторых полихиноксалинов даны в табл. 2.

Алифатические полифенилхиноксалины получены¹¹ по методам, аналогичным указанным выше, взаимодействием 1,10-дифенилдекан-1,2,9,10-тетраона с 3,3'-диаминобензидином или 3,3,4,4'-тетрааминодифениловым эфиром. Полученные полимеры (C) и (D) имели, как и сле-

Свойства полихиноксалинов¹⁰

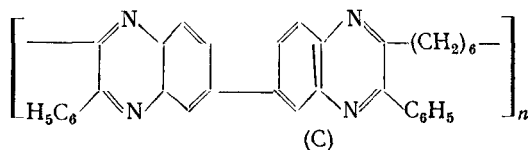
ТАБЛИЦА 2

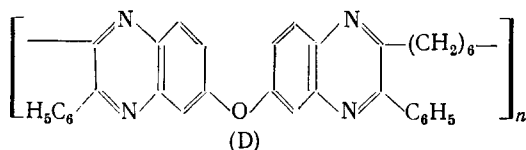
| | $\eta_{\text{пр}}^*$, дЛ/г | Температура разложения полимера | | Температура стеклования | Вес остатка, % после нагревания при 371° на воздухе ** | |
|---|-----------------------------|---------------------------------|-----|-------------------------|--|----------|
| | | воздух | He | | 100 час. | 200 час. |
| | | | | | | |
|  | 2,06 | 510 | 530 | 388 | 60 | 0 |
|  | 2,05 | 520 | 550 | 420 | 80 | 40 |
|  | 1,61 | 510 | 540 | 382 | 70 | 0 |
|  | 2,16 | 550 | 560 | 437 | 93 | 50 |
|  | 1,42 | 530 | 540 | 386 | 70 | 0 |
|  | 1,50 | 530 | 550 | 404 | 90 | 45 |
|  | 1,75 | 520 | 540 | 390 | 64 | 0 |
|  | 1,71 | 530 | 550 | 410 | 78 | 35 |

* 0,5%-ный раствор H₂SO₄ при 25°

** Размер частиц 140—240 меш

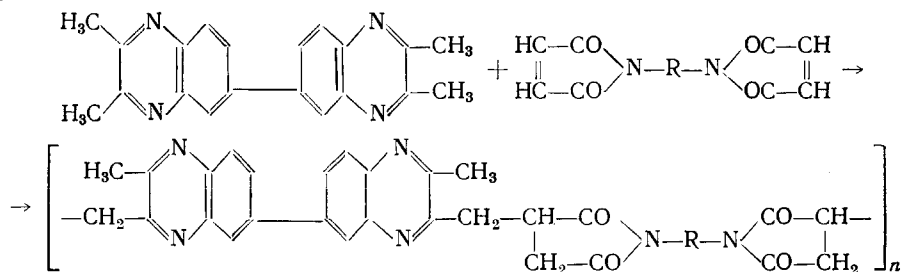
довало ожидать, более низкую термостойкость по сравнению с ароматическими полифенилхиноксалинами, температура разложения этих полимеров на воздухе и в He около 450°.





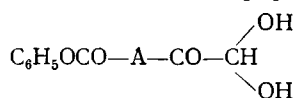
Приведенная вязкость (0,5%-ный раствор H_2SO_4 при 25°) таких полимеров была для (C) — 1,16; (D) — 1,04, они обладали превосходной адгезией к стеклу.

Для получения хиноксалинимидных полимеров осуществлена ¹² реакция бис-2,3-диметилхиноксалина с бис-имидами малеиновой кислоты:

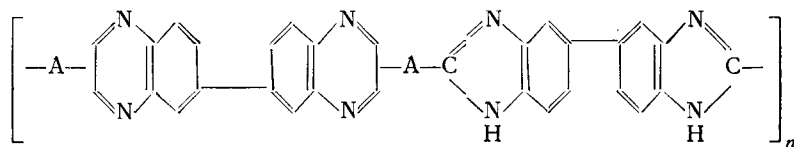


В качестве бис-малеинимидов взяты *m*- и *o*-фенилен-бис-малеинимиды. Реакцию проводили в среде безводного толуола, ксилола или диметилформамида (ДМФА). Полимеры растворимы в ДМФА, ГМФА и H_2SO_4 , не плавятся, при нагревании на воздухе в течение двух часов при 200° теряют в весе 8%. Данные о молекулярном весе полученных полимеров авторы не приводят.

Новые смешанные полимеры — полибензимидазолохиноксалины (ПБИХ) были получены ¹³ при взаимодействии не описанных ранее феноксикарбонилфенилглиокселей общей формулы:

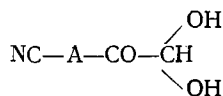


где A = *m*- или *p*-фенилен с ароматическими тетрааминами. По мнению авторов ¹³, в первую очередь образуются хиноксалиновые циклы, и структура полученных ПБИХ отвечает формуле:

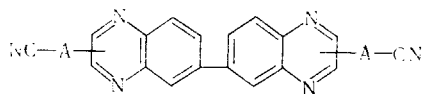


$\eta_{\text{прив.}}$ ПБИХ колебались в пределах 0,28—0,42.

При взаимодействии нитрилов глиокселей общей формулы:



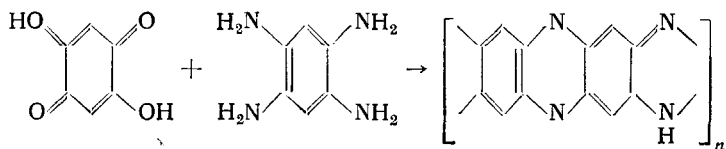
с 3,3'-диаминобензидином были получены бис-цианоарилхиноксалины:



которые, в свою очередь, при реакции с хлоргидратами тетрааминов в среде полифосфорной кислоты (ПФК) также образовывали ПБИХ.

Из имеющихся литературных данных можно заключить, что работы в области полихиноксалинов развиваются по двум основным направлениям: 1) синтез линейных полихиноксалинов, о которых речь шла выше и 2) синтез лестничных полихиноксалинов; второе направление подразделяется еще как бы на две подгруппы: а) для синтеза в качестве исходных соединений используются вещества типа тетрааминов и тетракарбонильных соединений и б) синтез полихиноксалинов из соединений, уже содержащих хиноксалиновое кольцо.

Взаимодействие стехиометрических количеств 2,5-диокси-*p*-бензохинона с тетрагидрохлоридом 1,2,4,5-тетрааминобензола в ДМАцА, ГМФА и ПФК приводит к образованию полимера с лестничной структурой ¹⁴:

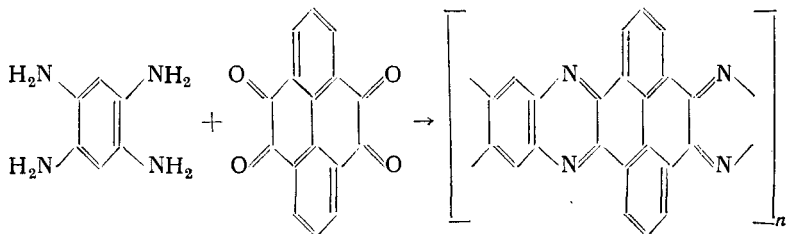


Полимеры, полученные в ДМАцА и ГМФА, после осаждения можно вновь растворить в ДМАцА и ГМФА, и только после нагревания при пониженном давлении полимеры теряли свою растворимость.

Наличие растворимости у лестничных полимеров может быть обусловлено образованием устойчивых ассоциатов из молекул полимера и растворителя, тем более, что ~20% ДМАцА удаляется из полимера только при продолжительном нагревании в вакууме.

Термическая устойчивость этих полимеров на воздухе не отличалась от устойчивости обычных линейных полихиноксалинов в аналогичных условиях, что, по-видимому, связано с присутствием в них наряду с лестничной структурой также линейных участков.

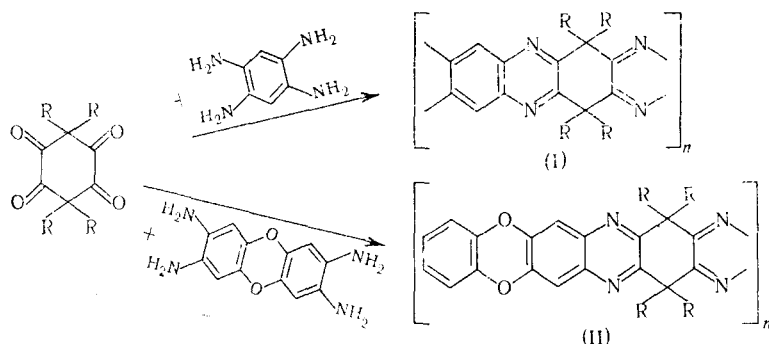
Для проверки этого предположения и получения полностью ароматического лестничного полихиноксалина в качестве исходного тетракарбонильного соединения был использован 1,2,6,7-тетракетопирен ¹⁵:



Эти полимеры растворялись в ГМФА и гексафторизопропанол, что оказалось несколько неожиданным для лестничных полимеров; они начинали разрушаться на воздухе при 460°, а в азоте при 683°, причем в обоих случаях потери веса к моменту разрушения составляли <4%. Таким образом, можно считать, что в данном случае авторам удалось получить полностью ароматический лестничный полихиноксалин, который в инертной атмосфере превосходил по термостойкости известные линейные ароматические полихиноксалины.

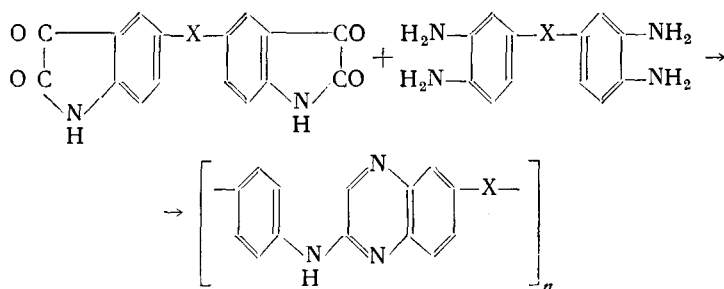
Лестничные полихиноксалины ($\eta_{\text{прив.}} = 0,2-1,06$), которые получали из алифатических тетракарбонильных мономеров, например, 3,3,6,6-тетраметилциклогексан-1,2,4,5-тетраона ¹⁶, как и следовало ожидать, ничего интересного собой не представляют. По данным термогравимет-

рического анализа эти полимеры оказались значительно менее стабильными, чем ароматические лестничные полихиноксаины:



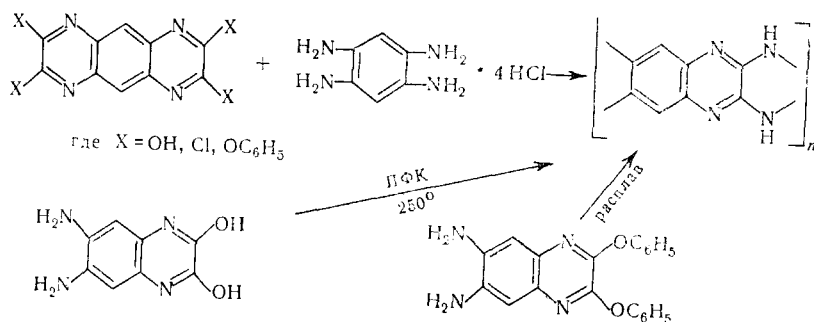
Так, полимер (I) на воздухе быстро разлагается при 390° , а (II) — при 200° . Оба полимера начинают медленно разлагаться при нагревании в атмосфере азота около 400° .

Болгарские ученые¹⁷ исследуют возможность получения частично лестничных полимеров, имеющих в качестве основного звена 6-Н-индо-ло-(2,3-*b*)хиноксаин-(индофеназин). Такие полимеры получают конденсацией бис-изатиллов с тетрааминами при нагревании в ПФК:



Эти полимеры представляют собой порошки, растворимые в ГМФА, ДМАцА, диметилсульфоксиде и H_2SO_4 ; данных о молекулярном весе полученных полимеров, а также об их термической устойчивости авторы не приводят.

Лестничный полимер был получен конденсацией 1,2,4,5-тетрааминобензола с 2,3,7,8-тетразамещенным 1,4,6,9-тетраазаантраценом^{18, 19} и самоконденсацией 2,3-диокси- или 2,3-дифеноксид-6,7-диаминохиноксалина по следующей схеме:



Поликонденсацию проводили в растворе, расплаве и в ПФК, $\eta_{\text{прив.}}$ метансульфокислоте достигали 2,5. Аналогичные полимеры были синтезированы¹⁹ и с 3,3'-диаминобензидином. Эти полимеры начинают терять в весе при нагревании на воздухе около 350°, в атмосфере азота при 550°, что авторы объясняют также не полностью завершенной лестничной структурой. К этому, по-видимому, присоединяется еще и слишком большое содержание в полимерах атомов водорода пиперазинового цикла, которые, как известно¹⁰, прежде всего подвергаются термоокислительной деструкции.

Недавно описаны термически стабильные «лестничные» или частично «лестничные» полимеры с чередующимися хиноксалиновыми и тиазиновыми²⁰ или с хиноксалиновыми и оксазиновыми звеньями²¹. Их получают конденсацией двух диаминодитиофенолов — 4,6-диамино-1,3-дитиофенола и 3,3'-димеркаптобензидина с тремя тетрахлорпроизводными хиноксалина — 2,3,7,8-тетрахлор-1,4,6,9-тетраазаантраценом, 2,2',3,3'-тетрахлор-6,6'-бис-хиноксалином и 2,2',3,3'-тетрахлор-6,6'-дихиноксалиновым эфиром в различных комбинациях или конденсацией диаминодифенолов, например, 2,5-диамино-1,4-диоксибензола и 3,3'-диоксибензидина также с тетразамещенными производными хиноксалина. При реакции аминотиофенолов в качестве растворителей использованы ДМАцА, ГМФА, ПФК. Полученные полимеры представляли собой окрашенные порошкообразные вещества, не растворимые в обычных органических растворителях, трудно растворимые в серной и метансульфокислоте, $\eta_{\text{прив.}}$ 0,2%-ного раствора полимеров в метансульфокислоте при 30° колебалась от 0,22 до 1,55. Один и тот же полимер получали с более высокой вязкостью при применении в качестве растворителя ДМАцА; самые низкие вязкости имели полимеры, полученные в ПФК.

Образование хиноксалинобензоксазина в ДМАцА не происходило, и для получения соответствующих полимеров были использованы в качестве растворителей пиридин, нафталин и ПФК. Термогравиметрический анализ полимеров с хиноксалиновыми и тиазиновыми звеньями в цепи показал, что в большинстве случаев полимеры начинали терять в весе около 500° в атмосфере азота и около 400° на воздухе. Для соответствующих полимеров с оксазиновыми циклами приведены данные об их термостойкости лишь в инертной атмосфере, они начинают терять в весе при температуре около 450°.

Строение полимеров, содержащих хиноксалиновые циклы, как линейных, так и «лестничных» во всех случаях доказано сравнительным изучением полимеров и модельных соединений, в том числе их УФ-спектров.

Как видно на основании вышеизложенного, полихиноксалины представляют собой весьма перспективный класс термостойких полимеров. К сожалению, данных об их практическом использовании пока очень мало. Имеется указание²², что на основе полихиноксалина неуказанного состава разработан пластик, который выдерживал нагрев до 480° (900° F). В инертной атмосфере, приближающейся к условиям космоса, этот материал испытывали при 590°. Он легкий, по структуре напоминает графит, неэластичен, неэлектропроводен.

* * *

За время печатания статьи опубликованы работы по синтезу лестничных²³ и фенилзамещенных²⁴ полихиноксалинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, S. P. E. Journal, **20**, 220 (1964).
2. Разводовский, Хим. и технология полимеров, **1964**, № 12, 62.
3. F. T. Wallenberger, Angew. Chem. (Int. Ed), **3**, 460 (1964).
4. А. А. Изыняев М. М. Тепляков, В. Г. Самсонова, А. Д. Максимов, Усп. химии, **34**, 2090 (1967).
5. J. K. Stille, J. R. Williamson, J. Polymer Sci., **B2**, 209 (1964); **A2**, 3867 (1964).
6. G. P. Gaudemaris, B. J. Sillion, Там же, **B2**, 203 (1964).
7. J. K. Stille, F. E. Arnold, Там же, **A1**, 4, 551 (1966).
8. J. K. Stille, J. R. Williamson, F. E. Arnold, Там же, **A3**, 1013 (1965).
9. J. K. Stille, F. E. Arnold, Там же, **A1**, 4, 551 (1966).
10. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, Там же, **A1**, 5, 1453 (1967).
11. P. M. Hergenrother, Там же, **A1**, 6, 3170 (1968).
12. А. А. Берлин, Т. В. Зеленецкая, Р. М. Асеева, ЖВХО им. Менделеева, **11**, 592. (1966).
13. B. Durif-Varambon, B. J. Sillion, G. P. Gaudemaris, C. r., **C-267**, 471 (1968).
14. J. K. Stille, E. L. Mainen, J. Polymer Sci., **B4**, 39 (1966).
15. J. K. Stille, E. L. Mainen, Там же, **B4**, 665 (1966).
16. J. K. Stille, M. E. Freeburger, Там же, **B5**, 989, (1967).
17. И. Шопов, Н. Попов, Высокомолекуляр. соед., **9**, сер. Б, 415 (1967).
18. F. Schryver, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A1**, 5, 545 (1967).
19. H. Jadamus, F. Schryver, W. de Winter, C. S. Marvel, Там же, **A1**, 4, 2831 (1966).
20. M. Okado, C. S. Marvel, Там же, **A1**, 6, 1259 (1968).
21. W. Rainer, M. Okado, C. S. Marvel, Там же, **A1**, 6, 1503 (1968).
22. Electronic News, **9**, № 429, 46 (1964); Ж. пластмассы, 1966, № 1, 72.
23. J. K. Stille, E. Z. Mainen, Macromolecules, **1**, 36 (1968).
24. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., **B7**, 281 (1969).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва