

Полихинолины и полиантразолины: синтез и свойства

А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, Д.Ю.Лихачев

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085*

*Институт исследования материалов Национального автономного университета Мексики
04510 Мехико, Внешнее кольцо, Университетский городок, Мексика, факс +52(555)616–1201*

Рассмотрены достижения в области синтеза и исследования свойств полихинолинов и полиантразолинов. Основное внимание уделено полимерам, получаемым по реакции Фридлендера с использованием мономеров типа АБ и АА–ББ, — жесткоцепным полихинолинам, полиэфирохинолинам, «кардовым» полихинолинам, а также полимерам с тетрафенилсилильными и перфторметиленовыми фрагментами. Проанализированы пути создания реакционноспособных олиго- и полихинолинов с концевыми группами, способными «отверждать» эти системы. Приведены примеры применения полихинолинов для создания композиционных и электролюминесцентных материалов.

Библиография — 155 ссылок.

Оглавление

I. Введение	739
II. Синтез полихинолинов и полиантразолинов с высокими теплостойкостью и термостабильностью	739
III. Полихинолины с электролюминесцентной активностью	748
IV. Заключение	750

I. Введение

Полигетероарилены (ПГА) на основе хинолина (полихинолины, ПХ) и антразолина (полиантразолины, ПАЗ) представляют большой интерес как для фундаментальных, так и для прикладных исследований.^{1–6} Это связано с обнаружением у них высоких теплостойкости и термостабильности.⁷

На первом этапе (1970-е годы) ПХ и ПАЗ использовали в основном для создания полимерных материалов (пленок, волокон, композитов и т.д.) для аэрокосмической промышленности. Позже (1990-е годы) основное внимание стали уделять получению на их основе материалов для высокотехнологичных отраслей промышленности, в частности для оптоэлектроники.^{8,9}

А.Л.Русанов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–6372, e-mail: alrus@ineos.ac.ru

Л.Г.Комарова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135–9327, e-mail: komarova@ineos.ac.ru

М.П.Пригожина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135–9327

Д.Ю.Лихачев. Профессор Национального автономного университета Мексики.

Область научных интересов авторов: синтез ароматических полимеров с высокими термическими и механическими характеристиками — жесткоцепных полигетероариленов, полимеров с функциональными группами.

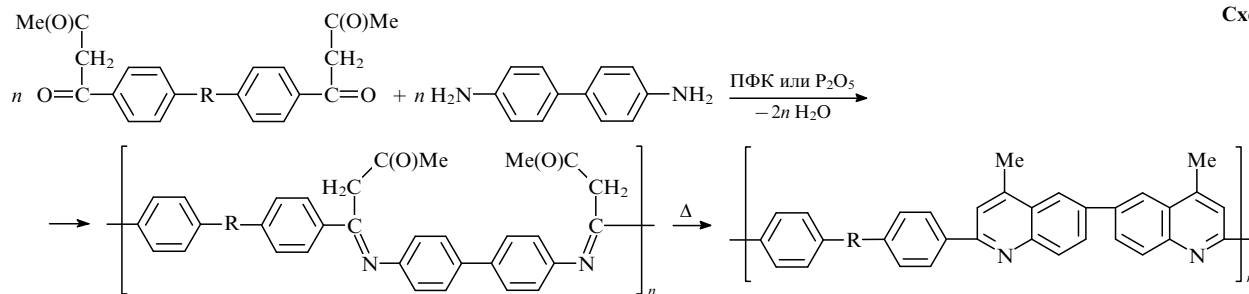
В данном обзоре обсуждены и проанализированы результаты, достигнутые на обоих этапах исследований этих соединений.

II. Синтез полихинолинов и полиантразолинов с высокими теплостойкостью и термостабильностью

В течение последних 40 лет было получено большое количество различных ПГА.^{10–19} Некоторые из них (полиимиды,^{20–25} полиазолы,^{26–30} полифенилхиноксалины^{31–33} и т.д.) нашли применение при создании материалов, способных длительно эксплуатироваться при температурах порядка 300°C. Такие соединения в значительной мере покрывали потребности авиации и ракетостроения в термостойких полимерных материалах. Однако в последнее время появилась необходимость в материалах, эксплуатирующихся при более высоких температурах. Поэтому усилия исследователей были направлены на поиск полимеров, превосходящих по теплостойкости и термостабильности уже известные полигетероарилены. Наиболее логичным решением данной задачи являлось определение наименее устойчивых фрагментов в цепях традиционных ПГА и замена их на другие, более термостойкие звенья.

Детальное изучение механизма деструкции различных классов ПГА показало, что этот процесс протекает в основном по гетероциклическим фрагментам,^{34–42} что обуславливает необходимость замены именно гетероциклических звеньев в ПГА на более термостойкие. При сравнительном исследовании термостойкости различных карбо- и гетероциклов^{43,44} оказалось, что одним из наиболее устойчивых к термодеструкции соединений является хинолин.⁴⁴ Первая попытка синтезировать полимеры, содержащие в основных

Схема 1

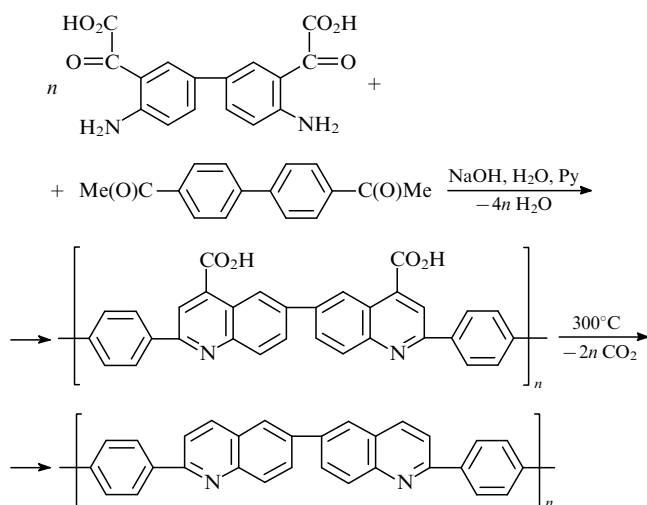


R = O, CH₂CH₂; ПФК — полифосфорная кислота.

цепях макромолекул хинолиновые циклы, была предпринята Коршаком и сотр.⁴⁵ В качестве исходных соединений они использовали бис(β-дикетоны) — 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксид и 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилэтан — и бензидин (схема 1).

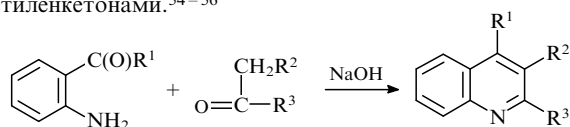
Полианилины, образующиеся на первой стадии реакции, растворялись в крезоле, ДМСО, H₂SO₄ (приведенные вязкости растворов в H₂SO₄ равны 0.6–0.8 дл·г⁻¹), в то время как полихинолины, полученные термической циклизацией полианилинов в вакууме, не растворялись ни в одном из этих растворителей, что существенно ограничивало возможность их переработки в изделия.

Через некоторое время Шопову⁴⁶ удалось получить растворимый ПХ, распространив реакцию Пфитцингера⁴⁷ на синтез полимеров.



Карбоксизамещенный ПХ представлял собой темно-коричневый порошок, растворимый в ДМФА, пиридине, ДМСО и в водной щелочи; при нагревании до 300°C он претерпевал декарбоксилирование с образованием целевого ПХ. К сожалению, авторы работ^{45,46} не проводили детального анализа свойств полученных ими полимеров.

Еще один путь синтеза ПХ был реализован Стилле с соавт.,^{1–5,48–52} который применил для синтеза полимеров реакцию Фридлендера.^{1–5,53–56} Классический вариант этой реакции заключается в катализируемой щелочами конденсации ароматических *o*-аминокарбонильных соединений с метиленкетонами.^{54–56}



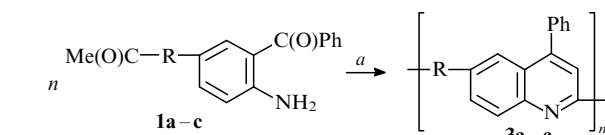
Формально в ходе такого превращения образуется основание Шиффа, которое вступает в последующую конденсацию альдольного типа⁵⁷ с участием карбонильной группы и

активной метиленовой группы.⁵⁸ Как показали более поздние исследования,^{59–64} наряду со щелочами эффективными катализаторами образования хинолинового цикла являются кислоты.

Синтез ПХ по реакции Фридлендера можно осуществить как путем гомоконденсации соединений, содержащих *o*-аминокарбонильные и оксометиленовые фрагменты,^{51,65–68} так и путем соконденсации бис(*o*-аминокарбонильных) и бис(оксометиленовых) соединений.^{48–52} Как в том, так и в другом случае наибольшие трудности связаны с синтезом исходных веществ, поскольку замещенные *o*-аминокарбонильные производные весьма труднодоступны.^{58,64}

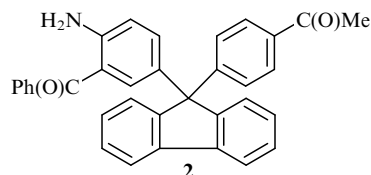
1. Синтез полихинолинов гомоконденсацией мономеров типа АБ

В ряду мономеров типа АБ для синтеза ПХ были использованы 2-амино-5-ацетилбензофенон (**1a**),^{51,65,69} 4-амино-4'-ацетил-3-бензоилбифенил (**1b**),⁶⁵ 4-амино-4'-ацетил-3-бензоилдифенилоксид (**1c**)⁶⁶ и 9-(4-амино-3-бензоилфенил)-9-(4-ацетилфенил)флуорен (**2**).⁶⁸ Гомоконденсацией первых трех из перечисленных выше соединений в смесях *m*-крезола с полифосфорной кислотой (ПФК) или *m*-крезола с P₂O₅ (согласно данным спектроскопии ЯМР ³¹P эти системы являются смесью моно- и ди-*m*-крезоловых эфиров фосфорной кислоты)⁵² при 120–130°C были получены волокнообразующие ПХ **3a–c**, содержащие боковые фенильные группы.



R = связь (a), —C₆H₄— (b), —C₆H₄—O— (c).

a — ПФК (или P₂O₅), *m*-крезол, 120–130°C;



Полихинолин **3a** на основе 2-амино-5-ацетилбензофенона (**1a**) выпадал в осадок из реакционной смеси через 24–30 ч после начала реакции. Характеристические вязкости его растворов в серной кислоте составляли 1.3–3.6 дл·г⁻¹. Кристалличность полимера **3a**, согласно данным РСА, приближалась к 65%, вследствие чего он растворялся только в серной кислоте. Высокая кристалличность полимера **3a** в значительной степени связана с симметрией его макромолекул, обусловленной образованием в результате реакции Фридлендера только одного геометрического изомера хинолина,^{51,54} тогда как при синтезе довольно близких к ПХ

систем — полихиноксалинов — образуются макромолекулы, содержащие три различных изомера.^{31–33}

Согласно данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА, $\Delta T = 5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$), на воздухе полимер **3a** начинал терять в весе при 520°C , а в азоте — при 570°C , причем потери веса при 800°C составляли 20%. Столь высокая термостойкость полимера **3a** вполне объяснима, если принять во внимание высокую степень его циклизации⁵¹ и термостойкость хинолинового цикла.⁴⁴ Жесткость и кристалличность полученного ПХ обуславливают его высокие температуры стеклования ($T_{\text{ст}} = 415^\circ\text{C}$) и плавления ($T_{\text{пл}} = 552^\circ\text{C}$),^{1,49,65} а также ограниченную растворимость; эти свойства осложняют переработку полимера в изделия.

Весьма близкими характеристиками обладает ПХ **3b**, являющийся продуктом гомоконденсации 4-амино-4'-ацетил-3-бензоилбифенила (**1b**). Сравнительные характеристики полимеров **3a,b** приведены в табл. 1.

Некоторого улучшения растворимости жесткоцепных продуктов гомоконденсации мономеров типа АБ удалось достичь путем сополиконденсации соединений **1a,b**. Так, статистический сополимер 2-амино-5-ацетилбензофенона (**1a**) и 4-амино-4'-ацетил-3-бензоилбифенила (**1b**) растворялся не только в серной, но и в трифторуксусной кислоте (см. табл. 1). Наблюдаемое улучшение растворимости жесткоцепных статистических сополимеров по сравнению с гомополимерами находится в согласии с данными работ^{70,71}.

Более перспективным с точки зрения возможности переработки в изделия является ПХ **3c** на основе 4-амино-4'-ацетил-3-бензоилдифенилоксида (**1c**), растворимый в хлороформе, ТГФ и ДМФА. Улучшение растворимости полигетероарилена в результате введения в него простых эфирных связей находится в согласии с данными работы⁷². Температура стеклования ($T_{\text{ст}}$) полимера **3c** составляет 235°C , однако, согласно данным динамической сканирующей калориметрии (ДСК), он не плавится, так как имеет аморфную структуру; температура начала разложения составляет 513°C .

Еще одним подходом к улучшению растворимости ПХ на основе мономеров типа АБ является введение в макромолекулы «кардовых» групп,⁷³ в частности, флуоренового цикла.⁶⁸ Соответствующий мономер — 9-(4-амино-3-бензоилфенил)-9-(4-ацетилфенил)флуорен (**2**) — был получен в результате восьмистадийного синтеза из флуоренона. Гомоконденсация этого мономера в смеси *м*-крезола с ди-*м*-крезилфосфатом привела к кардовому ПХ с флуореновыми группами — аморфному полимеру, растворимому в сильных кислотах и в *м*-крезоле, имеющему $T_{\text{ст}} = 365^\circ\text{C}$. Недостат-

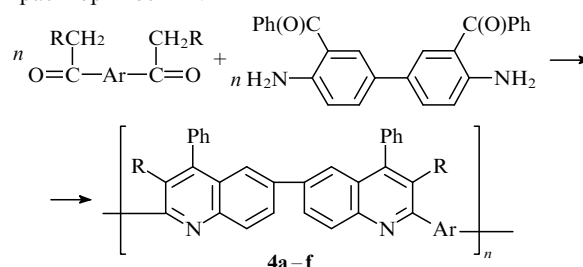
ком этого полимера является низкая характеристическая вязкость раствора ($[\eta] = 0.24 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$).

Значительно больший набор ПХ был получен при взаимодействии бис(*о*-аминокарбонильных) соединений с диацетиларилиенами и бис(фенилацетил)ариленами.

2. Синтез полихинолинов соконденсацией бис(*о*-аминокарбонильных) соединений с диацетил- и дифенацетилариленами

а. Жесткоцепные полихинолины

Поликонденсация 3,3'-дibenзоилбензидина с различными диацетиларилиенами приводит к жесткоцепным поли(2,6-хинолинам) с высокими температурами стеклования и ограниченной растворимостью.⁶⁵

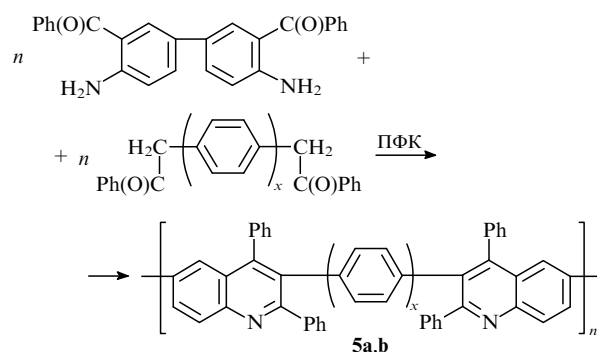


$R = \text{H}$, $\text{Ar} = \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_x$, где $x = 1$ (**a**), 2 (**b**), 3 (**c**), 4 (**d**);

$R = \text{Ph}$, $\text{Ar} = \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_y$, где $y = 1$ (**e**), 2 (**f**).

Некоторые характеристики жесткоцепных ПХ **4a–f** приведены в табл. 2. Анизотропные реакционные растворы этих полимеров в смеси *м*-крезола и ди-*м*-крезилфосфата были использованы для прядения высококачественных волокон.⁶⁵

Взаимодействием 3,3'-дibenзоилбензидина с дифенацетиларилиенами — 1,4-дифенацетилбензолом и 4,4'-дифенацетилбифенилом — в смеси *м*-крезола и ди-*м*-крезилфосфата были получены поли(3,6-хинолины) **5a,b**.⁷⁴



Поли- мер	x	Раство- римость	$[\eta]$, дл · г ⁻¹	$T_{\text{ст}}$, °C (ДСК)	$T_{\text{пл}}$, °C	$T_{\text{дестр}}$, °C	
						воздух	N ₂
5a	1	H ₂ SO ₄	0.5	370	550	570	575
5b	2	<i>м</i> -Крезол, H ₂ SO ₄	2.4	390	530	570	585

Полихинолин **5a** на основе 1,4-дифенацетилбензола ограниченно растворим в H₂SO₄, тогда как ПХ **5b** на основе 4,4'-дифенацетилбифенила — растворялся и в H₂SO₄, и в *м*-крезоле. Полихинолины **5a,b** имеют высокие температуры стеклования, плавления и начала термической и термоокислительной деструкции.⁷⁴

Таблица 1. Некоторые характеристики полихинолинов **3a,b**.⁶⁵

Полимер	Раствори- мость ^a	$[\eta]$, дл · г ⁻¹ (см. ^b)	$T_{\text{ст}}$, °C (ДСК ^c)	$T_{\text{пл}}$, °C	$T_{\text{дестр}}$, °C (см. ^d) (ТГА)	
					воздух	N ₂
3a	H ₂ SO ₄	3.6	415	552	520	570
3b	H ₂ SO ₄	11.6	—	580	605	610
См. ^e	CF ₃ CO ₂ H, H ₂ SO ₄	4.9	330	520	555	580

^a В данном случае имеется в виду способность растворителя образовывать 5%-ные растворы полимеров.

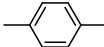
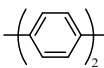
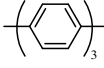
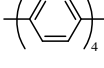
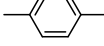
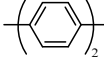
^b Характеристические вязкости $[\eta]$ измерены в концентрированной H₂SO₄ при 25°C .

^c ДСК — динамическая сканирующая калориметрия.

^d Температура начала потери массы полимера.

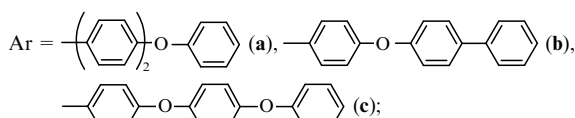
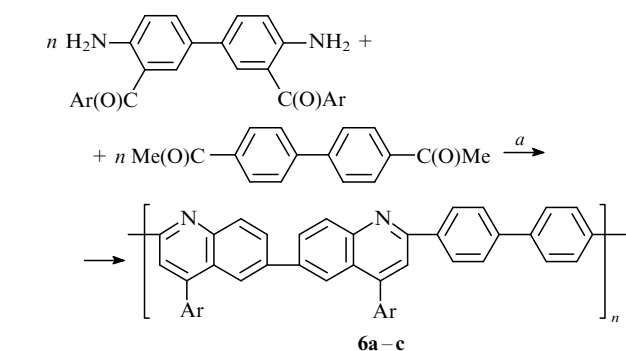
^e Статистический сополимер (1 : 1) мономеров **1a** и **1b**.

Таблица 2. Некоторые характеристики жесткоцепных поли(2,6-хинолинов) **4a–f**.⁶⁵

Полимер	R	Ar	Растворимость ^a		$[\eta]$, дл·г ⁻¹ (см. ^b)	$T_{ст}$, °С (ДСК)	$T_{пл}$, °С	$T_{дестр}$, °С (ТГА)	
			H ₂ SO ₄	CF ₃ CO ₂ H				воздух	N ₂
4a	H		чр	р	7.0	350	—	570	595
4b	H		нр	р	14.5–26.0	340	500	570	580
4c	H		нр	р	22.0	345	540	525	600
4d	H		нр	нр	—	350	—	580	600
4e	Ph		нр	р	17.0	370	555	580	590
4f	Ph		чр	р	22.0	360	—	570	595

^a Здесь и далее чр — частично растворимо, р — растворимо, нр — нерастворимо.^b Характеристические вязкости $[\eta]$ измерены в CF₃CO₂H при 25°C.

Недостаточная растворимость и высокие температуры стеклования жесткоцепных ПХ **4a–f** и **5a,b** ограничивали возможности их переработки в изделия. В связи с этим продолжался поиск путей улучшения характеристик ПХ. В частности, поликонденсацией 3,3'-диарилбензидинов с 4,4'-диацетилбифенилом были получены жесткоцепные ПХ **6a–c** с удлиненными ариленоксидными фрагментами в боковой цепи.⁷⁵

*a* — *m*-крезилфосфат, *m*-крезол, 136–138°C, 48 ч.

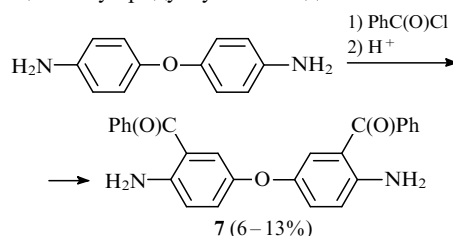
Температуры стеклования полимеров **6a–c** лежат в области 307–342°C, температуры плавления — в интервале 416–505°C. Растворимость таких ПХ аналогична растворимости жесткоцепных ПХ с боковыми фенильными группами.⁶⁵

6. Полиэфирохинолины

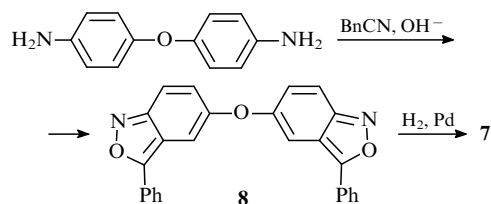
Значительное улучшение растворимости ПХ было достигнуто путем введения в их макромолекулы простых эфирных связей, т.е. путем создания полиэфирохинолинов (ПЭХ).

Например, такие полимеры образуются в рассмотренной выше поликонденсации дифенацетиларенов с 4,4'-диамино-3,3'-дibenзоилбифенилом при замене последнего на 4,4'-диамино-3,3'-дibenзоилдифенилоксид (7).

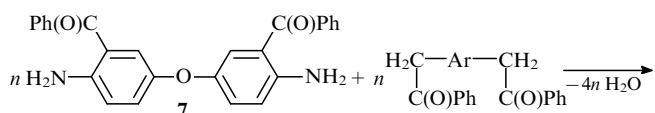
Синтез оксида (7) был осуществлен двумя путями.⁵¹ Первый путь — прямое бензоилирование 4,4'-диаминодифенилоксида в жестких условиях — приводит к трудноочищаемому продукту 7 с выходом 6–13%.

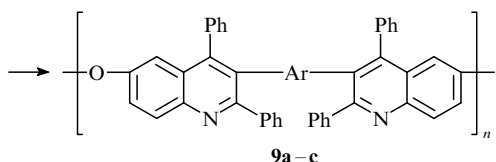


Второй путь — взаимодействие 4,4'-диаминодифенилоксида с фенилацетонитрилом с последующим восстановлением образовавшегося 5,5'-оксибис(3-фенил-2,1-бензоизоксазола) (8) — приводит к мономеру 7 с выходом 85%.⁵¹



Синтез поли(эфиро-3,6-хинолинов) **9a–c** с использованием 4,4'-диамино-3,3'-дibenзоилдифенилоксида (7) описан в работе⁷⁴.

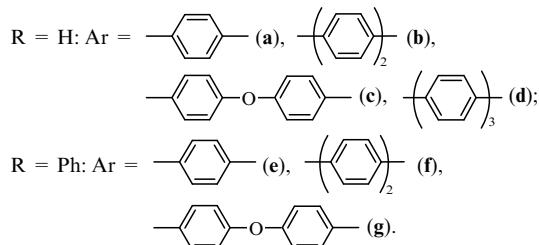
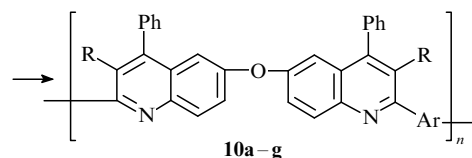
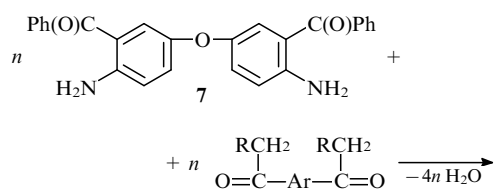




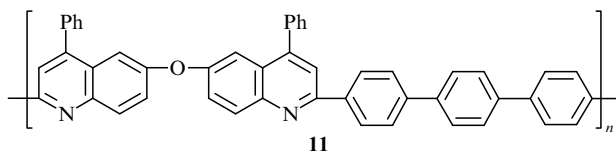
Поли- мер	Ar	Раство- римость	$[\eta]$, дл·г ⁻¹	$T_{ст}$, °C (ДСК)	$T_{пл}$, °C	$T_{дестр}$, °C	воз- дух	N ₂
9a		CHCl ₃	0.7	312	—	535		570
9b		ТХЭ	3.6	325	—	530		550
9c		CHCl ₃	1.2	255	—	530		575

Полиэфирохинолины **9a–c** растворялись не только в H₂SO₄ и *m*-крезоле, но и в хлороформе и тетрагидрофуране (ТХЭ). Их температуры стеклования находились в интервале 255–325°C, а температуры плавления не обнаруживались, что, вероятно, объясняется меньшей кристалличностью гибкоцепных полимеров по сравнению с жесткоцепными.⁷⁶ Из растворов ПЭХ в *m*-крезоле, хлороформе и тетрагидрофуране были получены прочные прозрачные пленки.

Взаимодействием 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдибензоилдиоксида (**7**) с диацетилароматическими соединениями в смесях *m*-крезола с ПФК и *m*-крезола с Р₂O₅ получены фенилзамещенные поли(эфиро-2,6-хинолины) **10a–g**.^{77, 78} Условия синтеза и характеристики некоторых из них приведены в табл. 3.



Полученные полимеры растворялись в хлороформе и в *m*-крезоле. Даже ПЭХ **11** растворялся не только в серной, но и в муравьиной кислоте и *m*-крезоле.⁷⁸



Отмечено, что растворимость фенилзамещенных ПЭХ ниже, чем нефенилированных аналогов, что противоречит данным, относящимся к другим классам жесткоцепных полимеров.^{31–33, 79, 80} Это объясняется повышенной склонностью фенилированных полимеров к агрегированию вследствие затрудненного вращения хинолиновых циклов.

Дальнейшее увеличение количества простых эфирных связей в основных цепях макромолекул ПЭХ было осуществлено за счет использования в качестве мономера бис(4-амино-3-бензоилфенилового) эфира резорцина. Полимеризация последнего привела к ПЭХ **12**, растворимому не только в муравьиной кислоте и хлороформе, но и в *N*-метил-2-пирролидоне (*N*-МП).⁸¹ Температура размягчения ПЭХ **12** составляла 135°C.

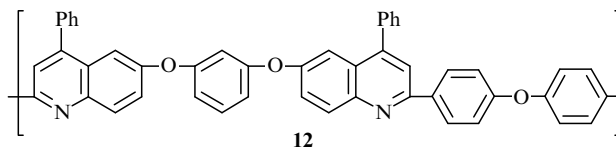
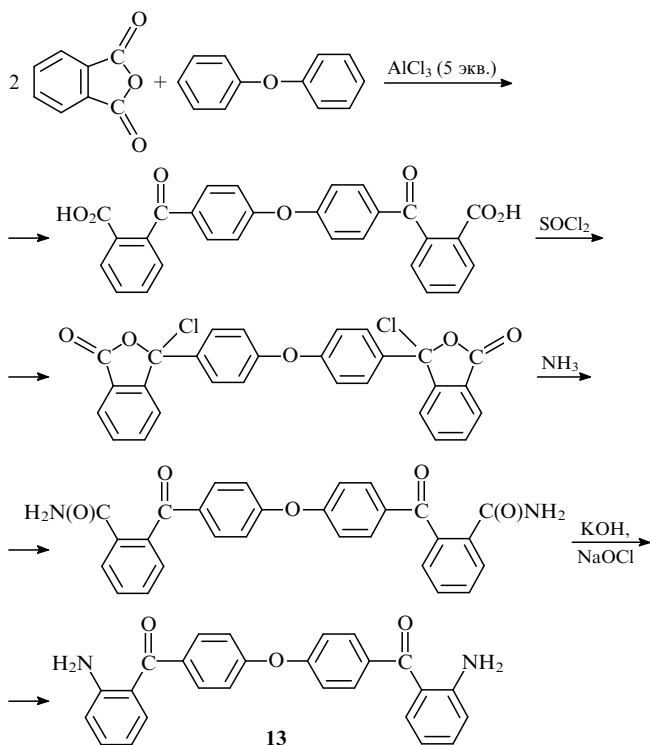


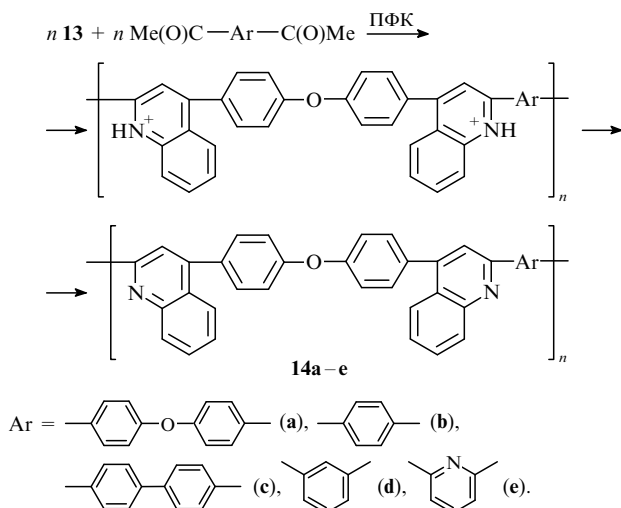
Таблица 3. Условия синтеза и некоторые характеристики фенилзамещенных полиэфиро(2,6-хинолинов) **10**.⁷⁸

Поли- мер	Ar	R	Условия		Раствори- мость	$[\eta]$, дл·г ⁻¹	$T_{ст}$, °C	$T_{пл}$, °C	$T_{разл}$, °C
			T , °C	t , ч					
10a		H	135	122	CHCl ₃	0.6	300	455	540
			130	48	CHCl ₃	1.0			
10b		H	130	41	<i>m</i> -Крезол	2.0	308	480	530
			130	48	<i>m</i> -Крезол	3.1			
10c		H	135	49	CHCl ₃	1.0	266	448	545
			130	48	CHCl ₃	1.6			
10e		Ph	130	21	<i>m</i> -Крезол	3.4	345	475	535
10f		Ph	130	21	<i>m</i> -Крезол	4.1	351	480	540
10g		Ph	130	24	CHCl ₃	2.0	305	476	530

Стилльс с соавт.⁵¹ разработал метод синтеза 4,4'-бис(2-аминобензоил)дифенилоксида (**13**),



который при взаимодействии с диацетилароматическими соединениями дает полимеры **14a–e**, содержащие 2,4-замещенные хинолиновые фрагменты.^{48–50}



Эта реакция наиболее гладко протекает в смесях *m*-крезола с ПФК и Р₂О₅, причем весьма существенным обстоятельством является образование в этих средах протонированной формы ПЭХ, благодаря чему полимер остается в растворе вплоть до окончания реакции. Условия синтеза и некоторые характеристики ряда синтезированных ПЭХ приведены в табл. 4.

Полихинолины **14a–e** — аморфные полимеры, хорошо растворимые в *m*-крезоле и хлороформе. Их температуры размягчения значительно ниже, чем у жесткоцепных ПЭХ.

В ряду синтезированных ПЭХ наиболее детально изучены свойства полимера **14a**.^{48–50} Сравнительно высокий молекулярный вес полимера **14a** (~50 000) и хорошая рас-

Таблица 4. Условия синтеза и некоторые характеристики ПЭХ **14a, c–e**.⁵⁰

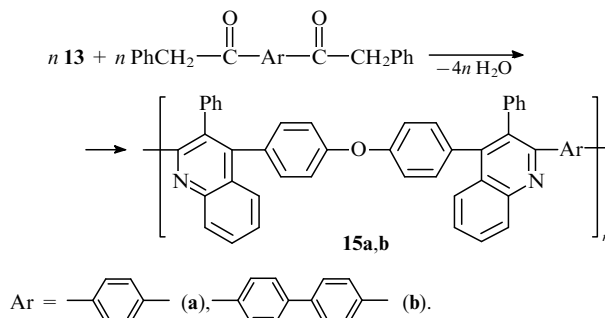
Поли- мер	Условия синтеза		$[\eta]$, ^a дл·г ⁻¹	$T_{ст}$, °C	$T_{пл}$, °C	$T_{разл.}$, °C
	T , °C	t , ч				
14a	125	50	0.62	251	483	510
	130	13				
14c	110	5	0.38	326	475	575
	120	12				
	150	24				
14d	100	16	0.36	268	См. ^b	520
	130	45				
14e	100	18	0.08	—	—	—
	135	48				

^a Характеристическая вязкость определена в растворах *m*-крезола.

^b Аморфный полимер.

творимость в *m*-крезоле и хлороформе позволили получить на его основе прочные эластичные пленки и волокна, последующая ориентация которых приводила к заметному увеличению их кристалличности.^{50, 77} Для полимера **14a** характерна высокая термостойкость в условиях динамического и изотермического ТГА. Так, по данным динамического ТГА (воздух, $\Delta T = 5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$) деструкция полимера началась при 510°C , а потеря 10% веса в атмосфере азота происходила при 800°C . Согласно данным изотермического ТГА в циркулирующем воздухе, полимер устойчив в течение 100 ч при 300°C . Он подвергается деструкции при 360°C , теряя 10% веса через 21 ч, и полностью разлагается через 39 ч.

Взаимодействием 4,4'-бис(2-аминобензоил)дифенилоксида (**13**) с 1,4-дифенилбензолом и 4,4'-дифенилбифенилом были получены фенилзамещенные поли-2,4-хинолины **15a, b**.^{48–50, 69}



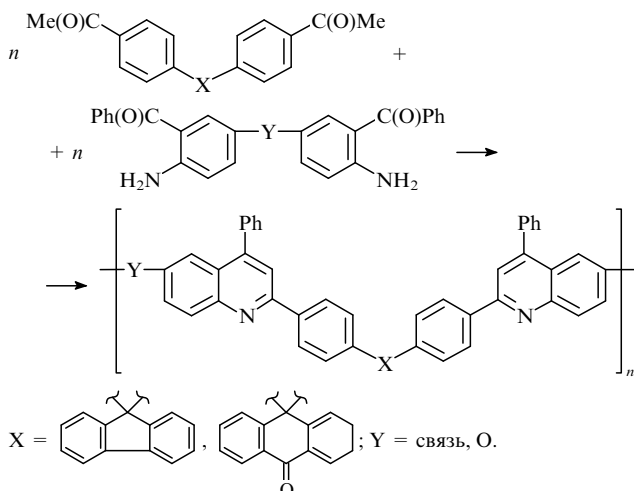
Полимеры **15a, b** растворяются в *m*-крезоле и имеют характеристические вязкости, равные 0.26 и 0.57 дл·г⁻¹ соответственно. Полимер **15a** стеклется при 273°C и не кристаллизуется, тогда как полимер **15b** имеет температуру стеклования 345°C и плавится при 500°C .⁶⁸ Из 15–25%-ных растворов этих ПЭХ в СНСl₃ или смеси ТХЭ–*m*-крезол (3 : 1) были получены прочные эластичные пленки, теряющие прозрачность в условиях медленного удаления растворителей вследствие частичной (до 20%) кристаллизации.

Согласно данным динамического ТГА ($\Delta T = 5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$), деструкция полимера **15a** на воздухе начинается при $530–545^\circ\text{C}$, а в азоте — при $530–570^\circ\text{C}$. При 800°C в атмосфере азота он теряет лишь 15–26% веса. Согласно данным изотермического ТГА, полимер **15b** не теряет веса в циркулирующем воздухе при 300°C в течение 100 ч, но при 371°C за то же время теряет 48% исходного веса.

в. Полихинолины, содержащие кардовые, тетрафенилсилильные и перфтортетраметиленовые группы

С целью улучшения перерабатываемости высокомолекулярных ПХ были синтезированы кардовые полимеры,^{82, 83} а также ПХ, содержащие тетрафенилсилильные⁸⁴ и перфтортетраметиленовые группы.^{85, 86}

В рамках создания кардовых ПХ осуществлен синтез 9,9-бис(4-ацетилфенил)флуорена и 9,9-бис(4-ацетилфенил)-10-антрона,⁸² которые далее вводили в реакцию с бис(*o*-аминобензофенонами).⁸²

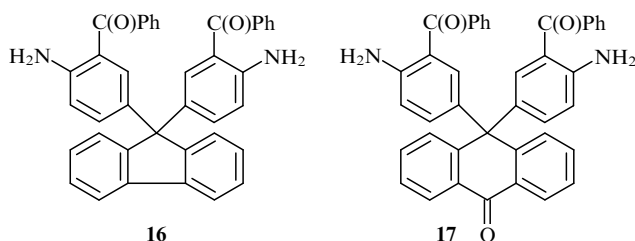


Полученные таким образом кардовые ПХ в большинстве случаев растворялись не только в *m*-крезоле, но и в хлороформе, а также в ТХЭ.

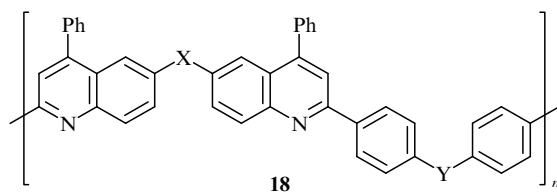
Введение кардовых групп приводило к повышению температур стеклования ПХ на 40–70°C по сравнению с ПЭХ. Для ПХ на основе кардовых диацетильных соединений характерна очень высокая термостойкость: деструкция начинается при температурах, превышающих 550°C; при этом в случае антропильсодержащих ПХ она происходит при температурах на 30–50°C меньших, чем для флуоренсодержащих ПХ.

Высокие молекулярные массы (до $5.25 \cdot 10^5$) некоторых из этих полимеров⁸³ позволили получить на их основе прочные пленки.

Были синтезированы также кардовые бис(*o*-аминокетоны) — 9,9-бис(4-амино-3-бензоилфенил)флуорен (16) и 9,9-бис(4-амино-3-бензоилфенил)-10-антрон (17),⁸² которые использовали для получения ПХ, растворимых в хлорированных углеводородах и термостойких до 520–580°C. Температуры стеклования этих ПХ составляли 310–420°C.

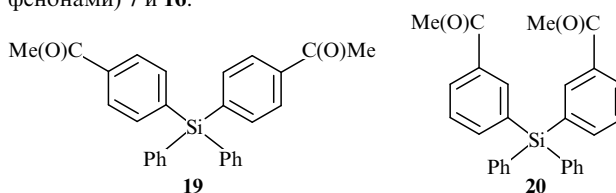


При использовании в синтезе ПХ сомономеров, каждый из которых содержал кардовые группы, были получены растворимые в хлорированных растворителях (CHCl_3 , ТХЭ) полимеры 18. Некоторые характеристики кардовых ПХ 18 приведены в табл. 5.



Изучение свойств кардовых ПХ методом динамического ТГА показало, что полимеры, содержащие в повторяющемся полимерном звене одну кардовую и одну 4,4'-бифенильную группы, имеют лучшие механические свойства, чем ПХ с более гибкой цепью, содержащие кардовую и 4,4'-дифениленоксидную связь или две кардовые группы на одно звено полимера.

Синтезированы⁸⁴ также кремнийсодержащие диацетильные мономеры 19 и 20, которые были введены в катализируемую кислотами полициклоконденсацию с бис(*o*-аминобензофенонами) 7 и 16.



При этом были получены ПХ 21–24.

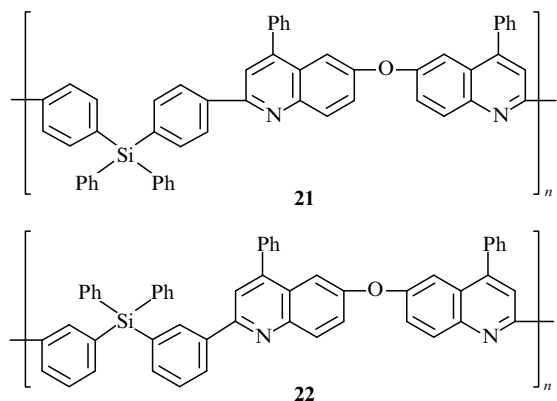
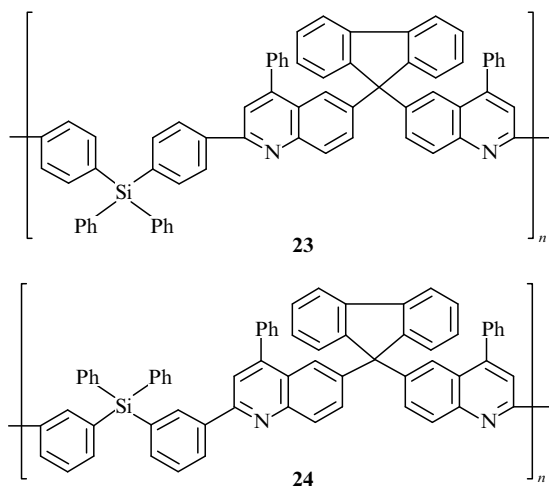


Таблица 5. Некоторые характеристики кардовых ПХ 18.⁸²

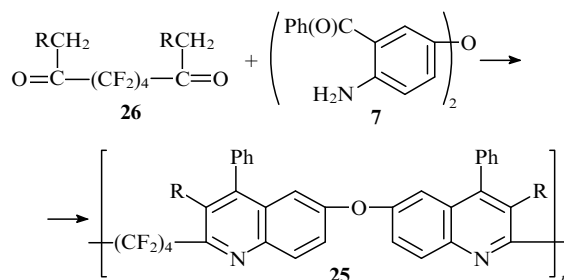
X	Y	$[\eta]$, дл. г ⁻¹	$T_{ст}$, °C	$T_{дестр.}$, °C
		0.58	390	580
		0.70	385	530
		1.30	405	540
		0.53	390	520



Из эквимольных количеств соединений **7** и **16** и диацетильных мономеров **19** и **20** при 140°C в растворе *m*-крезола и ди-*m*-крезилфосфата получены как гомо-, так и блок-сополимеры, содержащие флуореновые кардовые блоки.

Растворимость полимеров **21–24** выше, чем у большинства описанных ПХ;^{1–5} при этом они сильно набухают во многих растворителях, таких как *m*-крезол, хлороформ, хлористый метилен, *N*-МП, ДМФА, бензол, хлорбензол.

С использованием сомономеров **26**, содержащих перфтортетраметиленовые группы, синтезированы хорошо перерабатываемые ПХ **25** с температурами стеклования 142–183°C.^{85, 86}



На основе полимеров **21–25** были получены высококачественные пленки^{50, 69, 77, 79} и волокна,^{50, 69, 77, 87} обладающие в ряде случаев высокими термическими характеристиками.^{50, 69, 77, 87, 88}

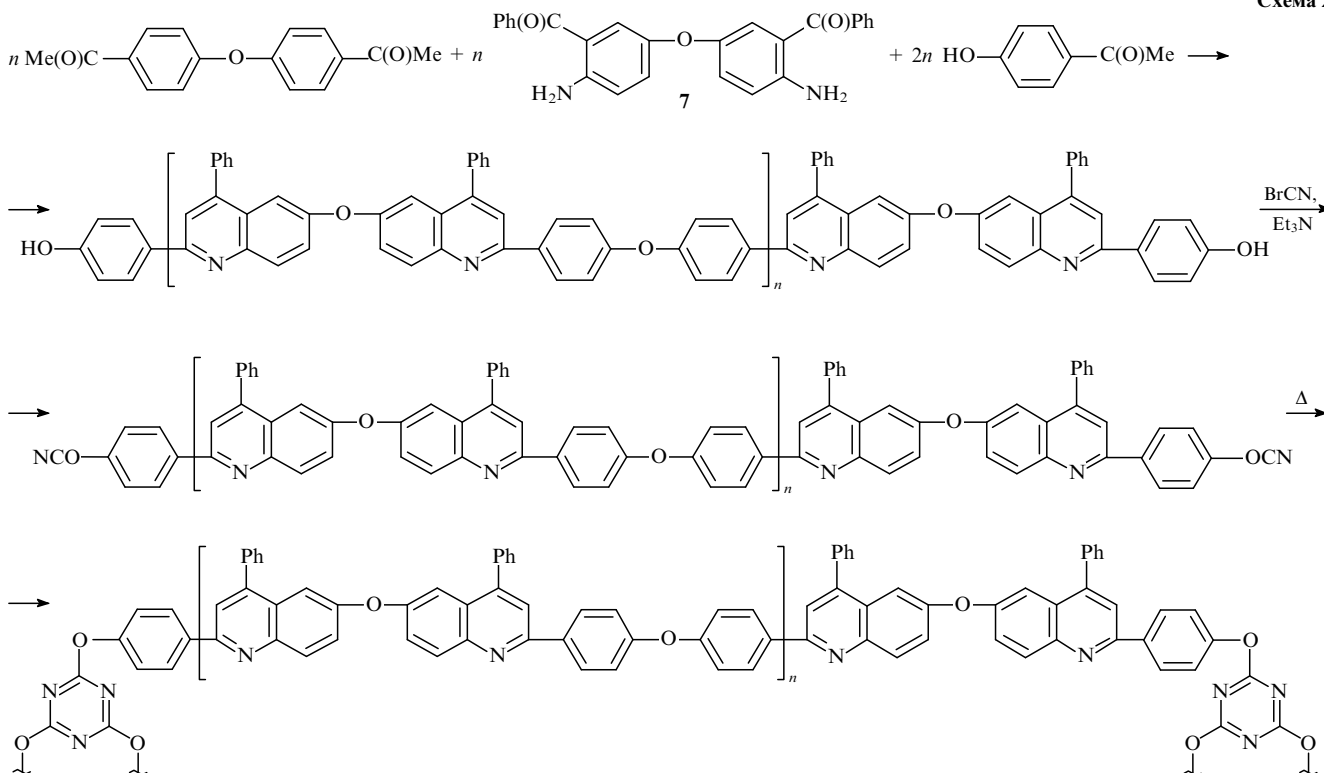
Однако улучшение перерабатываемости ПХ путем введения в них простых эфирных связей или перфторалкиленовых групп сопровождается уменьшением $T_{ст}$ (или температуры размягчения) и, соответственно, температур их эксплуатации. Возможным путем повышения температуры эксплуатации ПХ является кристаллизация аморфных полимеров, однако этот процесс связан с рядом трудностей, поэтому был разработан альтернативный подход — «отверждение» аморфных полимеров после их переработки в изделия.

г. Реакционноспособные олиго- и полихинолины

Реакционноспособные олиго- и полихинолины можно получить несколькими путями:

1) введением в ПХ арилцианатных концевых групп с последующей циклотримеризацией, приводящей к образованию *симм*-триазиновых межузловых фрагментов (схема 2);⁸⁹

Схема 2

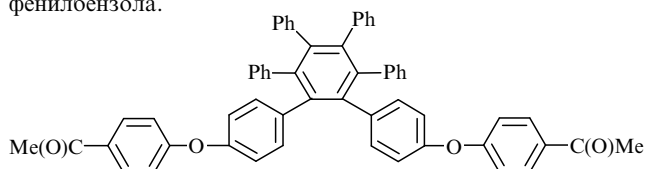


$n = 4, 10, 11$.

2) введением в ПХ бифениленовых фрагментов,^{52, 90–94} претерпевающих при 350–400°C раскрытие цикла с образованием бирадикалов, которые далее рекомбинируют, давая димеры и/или полимеры;^{90–96}

3) введением в основные цепи макромолекул ПХ бифениленовых концевых групп в сочетании с тройными связями $C \equiv C$,⁹⁴ что открывает возможность «сшивания» полимеров за счет реакции, протекающей при высоких температурах⁹⁵ или с использованием никелевых катализаторов;⁹⁷

4) введением в макромолекулы ПХ гексаарилбензольных фрагментов⁹⁸ за счет использования в качестве сомономера в синтезе ПХ 1,2-бис[4-(ацетилфенокси)фенил]-3,4,5,6-тетрафенилбензола.



Гексаарилбензольные фрагменты являются эффективными «сшивателями», что позволяет получить на их основе полимеры с повышенными термомеханическими характеристиками, особенно при температурах, превышающих температуры стеклования исходных ПХ;⁹⁹

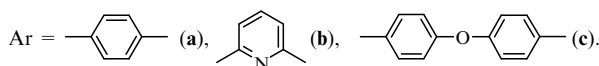
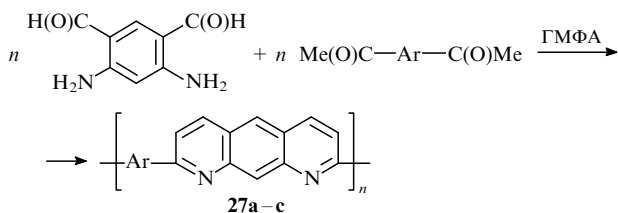
5) введением в ПХ [2.2]парациклофановых концевых групп¹⁰⁰ с последующим отверждением полученных реакционноспособных ПХ за счет раскрытия [2.2]парациклофановых циклов.

Все эти направления представляются достаточно перспективными для создания новых композиционных материалов с высокими термическими и механическими характеристиками.⁹⁴

Наряду с термическими и механическими свойствами ПХ значительное внимание исследователей привлекали электрофизические свойства этих полимеров.^{98, 101} Было показано, что допирование ПХ, свободных от «мостиковых» групп, различными допантами, в частности AsF_5 , иодом, нафталидом или антраценидом натрия, приводит к материалам с электропроводностью $11 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.^{98, 101–107}). Наибольшую электропроводность проявляли жесткоцепные ПХ, допированные антраценидом натрия. Однако ПХ, содержащие «мостиковые» группы, имеют низкую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon \sim 2.8$),¹⁰⁸ т.е. они сопоставимы с лучшими ПГА, не содержащими фтора.¹⁰⁹

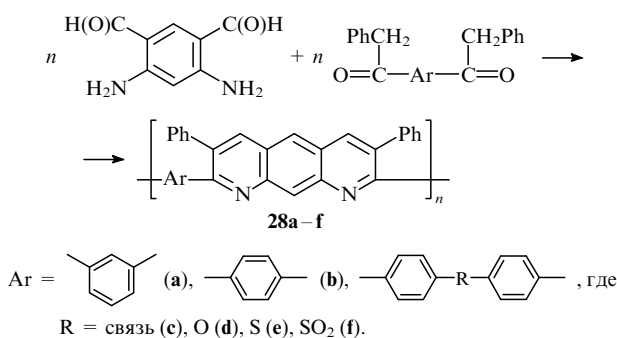
д. Полиантразолины

Реакция Фридлендера была успешно использована также для синтеза полимеров, содержащих в основных цепях макромолекул замещенные и незамещенные антразолиновые или изоантразолиновые циклы. Так, взаимодействие 4,6-диаминоизофталальдегида с диацетилароматическими соединениями в гексаметилфосфортриамиде (ГМФА)^{110, 111} привело к полимерам **27a–c**.



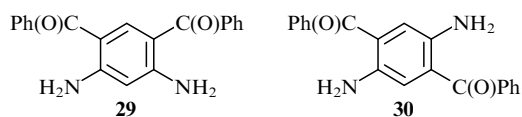
Полученные таким образом полиантразолины обладали высокой термостойкостью: в условиях динамического ТГА ($\Delta T = 10^\circ \text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$) на воздухе они начинали терять в весе при 450°C, а в инертной атмосфере претерпевали 5%-ную потерю в весе при 600–650°C. Однако эти полимеры растворялись только в серной кислоте. Они выпадали в осадок из реакционных растворов, что препятствовало получению высокомолекулярных продуктов (логарифмические вязкости растворов в серной кислоте не превышали $0.26 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$). При синтезе ПАЗ с использованием дибензоилфенилендиамин в качестве исходных соединений вместо диальдегидоаминов или бис(фенилацетил)ароматических соединений вместо диацетилароматических этот недостаток был устранен.^{112, 113}

Взаимодействие 4,6-диаминоизофталальдегида с бис(фенилацетил)ароматическими соединениями, катализируемое как кислотами, так и основаниями, привело к фенилзамещенным ПАЗ **28a–f**,¹¹³ обладающим лучшей растворимостью по сравнению с нефенилированными аналогами.

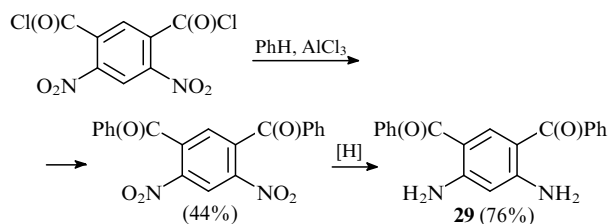


При сравнении близких по молекулярному весу полимеров **27** и **28** оказалось, что нефенилированные ПАЗ растворимы только в сильных кислотах, а фенилированные — в хлороформе. Как следствие, фенилированные ПАЗ **28** не выпадали в осадок из реакционных растворов в ГМФА в процессе синтеза, однако вязкостные характеристики их растворов были сравнимы с вязкостными характеристиками растворов нефенилированных ПАЗ **27**¹¹⁰ и составляли $0.2–0.3 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$ (см.¹¹³). Это объясняется возможностью протекания побочных реакций с участием альдегидной группы. Результаты изучения ряда модельных реакций показали,¹¹³ что выходы целевых гетероциклических систем заметно повышаются при переходе от *o*-аминобензальдегида к *o*-аминобензофенону и при замене основных катализаторов на кислотные.

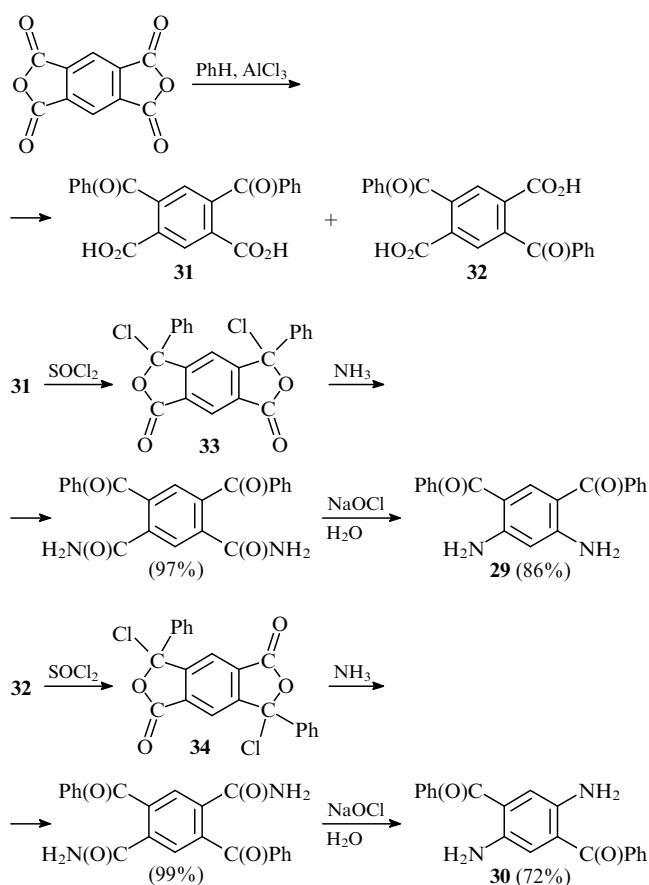
В связи с этим последующие работы в области фенилированных ПАЗ базировались на использовании в качестве мономеров 4,6-дibenзоил-1,3-фенилендиамина (**29**) и 2,5-дibenзоил-1,4-фенилендиамина (**30**) и кислотных катализаторов.¹¹³



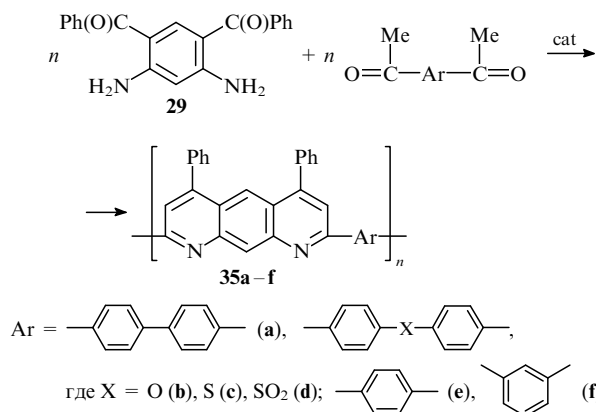
4,6-Дибензоил-1,3-фенилендиамин **29** получили ацилированием бензола дихлорангидридом 4,6-динитроизофталевой кислоты по Фриделю–Крафтсу с последующим восстановлением 1,3-дibenзоил-4,6-динитробензола.¹¹⁴



4,6-Дибензоил-1,3-фенилендиамин (**29**) и его изомер **30** можно получить также из пиромеллитового ангидрида. Взаимодействие последнего с бензолом по Фриделю–Крафтсу приводит к изомерным дибензоилдикарбоновым кислотам **31** и **32**. После разделения изомеры **31** и **32** превращали в псевдодибензоилдихлорангидриды **33** и **34**, аминирование которых водным аммиаком давало соответствующие амиды. При перегруппировке последних по Гофману получались диамины **29** и **30**.



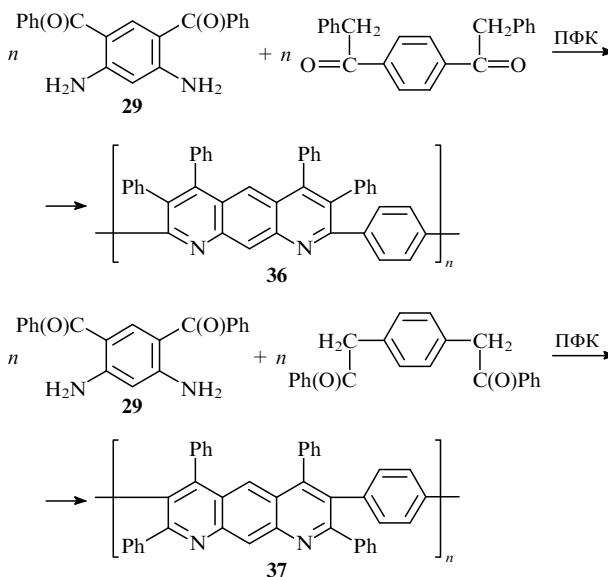
Реакцию 4,6-дибензоил-1,3-фенилендиамина (**29**) с диацетилароматическими соединениями^{112, 113} проводили в хлор-



бензоле, *m*-крезоле, сульфолане и других растворителях с использованием в качестве катализаторов HCl, H₂SO₄, P₂O₅, H₃PO₄ и др.

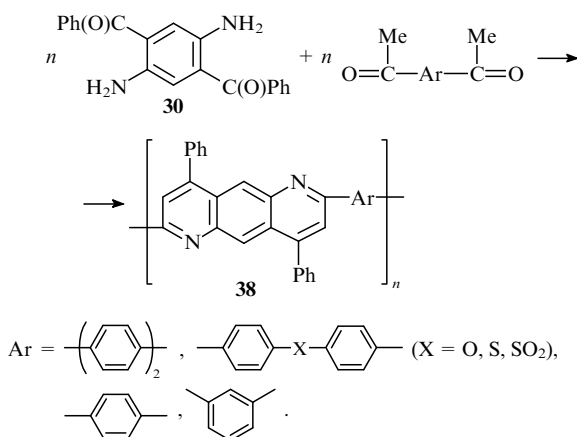
Полимеры **35a–f** с наибольшими вязкостными характеристиками ($\eta_{\text{лог}} \approx 1.25 \text{ дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$) были получены при проведении реакции в смеси *m*-крезола с ПФК. Синтезированные ПАЗ растворялись в *m*-крезоле, *N*-МП и муравьиной кислоте. Согласно данным динамического ТГА, на воздухе их деструкция начиналась при 500–560°C, а в инертной атмосфере — при 530–600°C.

Изомерные ПАЗ **36** и **37**, содержащие по четыре фенильных заместителя в каждом звене полимера, были получены взаимодействием диамина **29** с 1,4-бис(фенилацетил)бензолом и 1,4-дифенилбензолом.^{1, 2, 111, 113}



Основные характеристики этих полимеров мало отличаются от свойств описанных выше фенилированных ПАЗ **35a–f**.

Замена 4,6-дибензоил-1,3-фенилендиамина (**29**) на 2,5-дибензоил-1,4-фенилендиамин (**30**) привела к полиизоантразолинам **38**,^{1, 113} обладающим вследствие более симметричного строения меньшей растворимостью, чем изомерные им ПАЗ. Термические характеристики полимеров **30** близки к термическим характеристикам других ПАЗ.



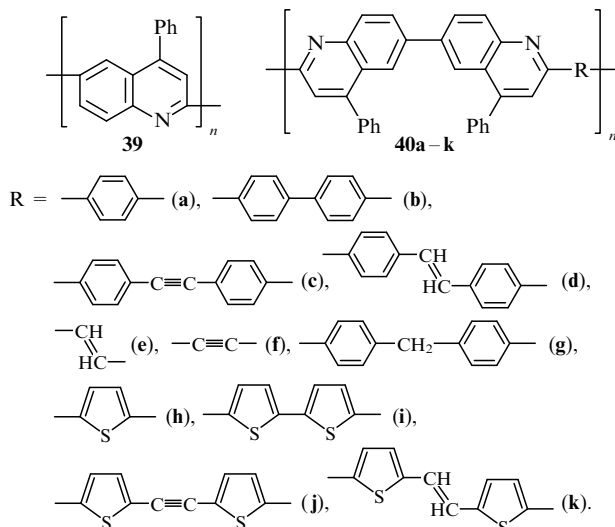
III. Полихинолины с электролюминесцентной активностью

Полимеры, характеризующиеся наличием электролюминесцентной активности, привлекли внимание как материалы для

электрооптики, в частности для изготовления светоиспускающих диодов (СИД).^{115–124}

Поскольку большинство электролюминесцентных сопряженных полимеров образуют и транспортируют «дырки» более эффективно, чем электроны,^{125–127} разработка полимеров с улучшенным транспортом электронов является актуальной задачей. Было найдено, что полихинолины разнотранспортными характеристиками^{8, 9, 128, 129} и могут использоваться для получения электронотранспортных слоев в СИД.

Одни из первых систематических исследований^{8, 9, 130} в области ПХ и ПАЗ с высокой фотолюминесцентной активностью посвящены изучению полимеров **39**, **40a–k**.

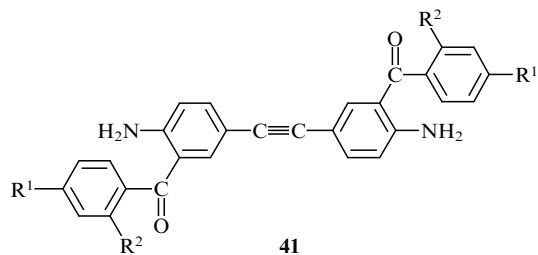


Детальное изучение этих полимеров, отличающихся длиной цепи сопряжения, показало, что величины оптической запрещенной зоны в них могут различаться на 1.0 эВ. Так, ПХ **40b**, содержащий бифенилдиильный фрагмент, имел оптически запрещенную зону (E_g), равную 2.81 эВ, тогда как ПАЗ **40j**, содержащий дитиенилвиниленовый фрагмент, имел E_g , равную 2.0 эВ. Было отмечено, что замена фениленовых групп на тиюфеновые приводит к значительному сдвигу максимума поглощения в длинноволновую область ($\lambda_{\max}$ смещается на 64–106 нм) и к уменьшению запрещенной зоны на 0.3–0.5 эВ. Некоторые характеристики синтезированных ПХ приведены в табл. 6.

Предложен метод введения ацетиленовых фрагментов в ПХ и осуществлены синтез мономеров **41**¹³¹ и их поликонденсация с 5,5'-диацетил-2,2'-бифиофеном.

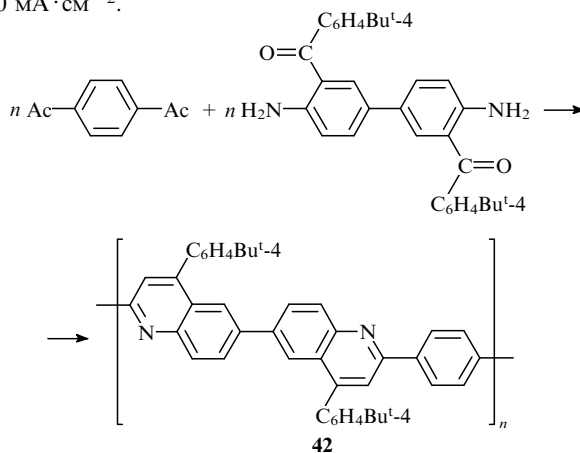
Таблица 6. Оптические характеристики сопряженных ПХ.⁹

Полимер	$\lambda_{\max}$ (пленка)	$\lambda_{\max}$ (раствор)	E_g	$\lg \epsilon$
39	410	389	2.65	4.16
40a	398	405	2.78	4.63
40b	394	429	2.81	4.83
40c	399	436	2.72	4.86
40d	408	467	2.65	4.88
40g	370	389	3.01	4.68
40h	441	493	2.49	4.78
40i	468	546	2.33	5.06
40j	469	567	2.26	—
40k	484	578	2.23	5.00

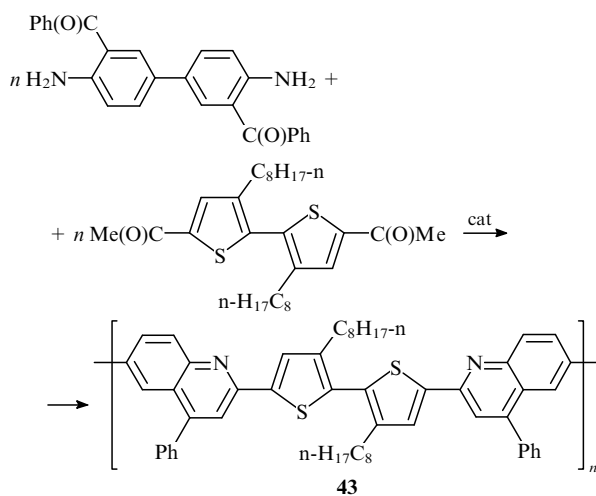


$R^1 = R^2 = H$; $R^1 = OMe$, $R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = F$.

Ограниченную растворимость жесткоцепных сопряженных ПХ пытались преодолеть путем модификации этих систем за счет введения в них алкильных заместителей.^{132–139} Реализация этой идеи на примере синтеза ПХ **42**, содержащего *трет*-бутильные заместители в *пара*-положении фенильных колец,^{133, 134} не привела к улучшению растворимости ПХ. Тем не менее на основе этого ПХ были получены электролюминесцентные пленки со светло-желтой эмиссией ($\lambda_{\max} = 554$ нм), квантовой эффективностью 0.26% протон/электрон и яркостью $280 \text{ св} \cdot \text{м}^{-2}$ при плотности тока $100 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.



Для увеличения растворимости образующихся макромолекул лучше использовать подход, основанный на введении в ПХ длинных алкильных заместителей, например октильных.¹³⁵

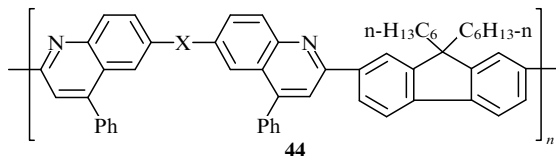


Полученный таким образом полимер **43** растворялся не только в муравьиной кислоте и других протонных растворителях, но и в ТГФ, толуоле и CHCl_3 . Максимум поглощения ПХ **43** в растворе составлял 414 нм. Как в растворе, так и в

тонкой пленке полимера наблюдается зеленая эмиссия ($\lambda_{\max} = 510$ и 530 нм соответственно).

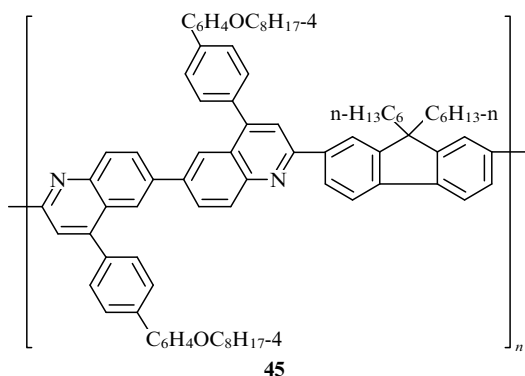
Значительное внимание исследователей привлекли также ПХ, содержащие флуореновые группы с алкильными заместителями.^{136–138}

В частности, ПХ общей формулы **44**, содержащие 9,9-ди-(*n*-гексил)флуореновые фрагменты, были получены взаимодействием 2,7-диацетил-9,9-ди(*n*-гексил)флуорена с различными диаминобензоильными соединениями.^{136, 137}



X = связь, O, S, CH=CH.

Полученные таким образом ПХ растворяются в CHCl_3 , ТГФ и хлорбензоле; их температуры стеклования лежат в интервале $195\text{--}243^\circ\text{C}$. В спектрах электролюминесценции ПХ наблюдается голубая эмиссия (432 нм). Дополнительное введение в ПХ 4-октилксибифенильных групп за счет использования в качестве мономера [4,4'-диамино-3,3'-(4'-октилксибифенил-4-ил)карбонил]бифенила привело к получению ПХ **45**, растворимого в CHCl_3 , ТГФ и диметилацетамиде.¹³⁸



Максимум электролюминесценции ПХ **45** находится в области 530 нм (зеленая эмиссия). При смешении ПХ с поливинилкарбазолом наблюдается сдвиг максимума в голубую область, что объясняется эффектом разбавления.¹³⁹

Эффективность создания полимерных смесей для улучшения электролюминесцентных свойств целевых материалов отмечалась и в работах^{140, 141}.

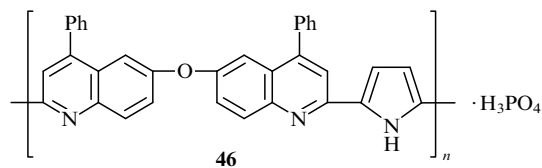
IV. Заключение

Рассмотренные выше результаты свидетельствуют о бесспорных достижениях как в синтезе ПХ и ПАЗ, так и в их использовании для получения уникальных материалов — волокон, пленок, композитов, а также электролюминесцентных систем.

В последние годы наметились новые перспективные области применения ПХ. К ним в первую очередь относится создание нелинейных оптических материалов второго^{142–145} и третьего^{146–148} поколений.

Значительный интерес представляют данные, касающиеся применения ПХ, содержащих пиррольные циклы, для создания комплексов с сильными кислотами.¹⁴⁹ Эти комплексы были использованы для получения протоннообменных мембран¹⁴⁹ — важнейших компонентов топливных элементов, относящихся к ключевым технологиям XXI в.^{150–154} Так, протоннообменная мембрана на основе комплекса **46**

демонстрирует высокую протонную проводимость ($1.5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см⁻¹ при 157°C),¹⁴⁹ превосходя известные комплексы полибензоимидазола с H_3PO_4 ($7 \cdot 10^{-5}$ Ом·см⁻¹ при 150°C).¹⁵⁵



Выдающаяся высокотемпературная проводимость мембран ПХ· H_3PO_4 открывает заманчивые перспективы их широкого практического применения.

Литература

1. J.K.Stille, J.Wolfe, S.Norris, Y.Imai, E.F.Johnson, T.Katto, M.Kurihara. In *Advances in Chemistry of Thermally Stable Polymers*. (Ed. Z.Yedlinski). Polish Sci. Publ., Warszawa, 1977. P. 9
2. J.K.Stille. *Pure Appl. Chem.*, **50**, 273 (1978)
3. W.H.Beever, J.K.Stille. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **65**, 41 (1978)
4. J.K.Stille. In *Contemporary Topics in Polymer Science. Vol. 1*. (Ed. R.D.Ulrich). Plenum Publishing Corporation, New York, 1978. P. 243
5. J.K.Stille. *Macromolecules*, **14**, 870 (1981)
6. А.Л.Русанов, Д.С.Тугуши, В.В.Коршак. *Успехи химии полигетероариленов*. Изд-во ТГУ, Тбилиси, 1988
7. R.R.Luise. In *Applications of High Temperature Polymers*. CRC, New York, 1996. P. 272
8. A.K.Agrawal, S.A.Jenekhe. *Macromolecules*, **24**, 6806 (1991)
9. A.K.Agrawal, S.A.Jenekhe. *Macromolecules*, **26**, 895 (1993)
10. В.В.Коршак. *Термостойкие полимеры*. Наука, Москва, 1969
11. В.В.Коршак. *Химическое строение и температурные характеристики полимеров*. Наука, Москва, 1970
12. А.Г.Фрейзер. В кн. *Высокотермостойкие полимеры*. Химия, Москва, 1971, С. 294
13. И.Е.Кардаш, Э.Н.Телешов. *Химия и технология высокомолекулярных соединений. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1971
14. R.T.Cotter, M.Matzner. *Ring-Forming Polymerization. Pt. B-1*. Academic Press, New York, 1972
15. R.T.Cotter, M.Matzner. *Ring-Forming Polymerization. Pt. B-2*. Academic Press, New York, 1972
16. G.F.Pezdirtz, N.J.Johnston. *Chemistry in Space Research*. (Eds R.Landel, A.Rembaum). Elsevier, New York, 1973
17. P.E.Cassidy. In *Thermally Stable Polymers*. Marcel Dekker, New York, 1980. P. 163
18. J.P.Critchley, W.W.Wright. In *Heat-Resistant Polymers*. Plenum Press, New York, 1983. P. 259
19. К-У.Бюллер. В кн. *Тепло- и термостойкие полимеры*. Химия, Москва, 1984. С. 1056
20. Н.А.Адрова, М.И.Бессонов, Л.А.Лайус, А.П.Рудаков. *Полиимиды — новый класс термостойких полимеров*. Наука, Ленинград, 1968
21. С.Е.Сроог. *Macromol. Rev.*, **11**, 161 (1976)
22. М.И.Бессонов, М.М.Котон, В.В.Кудрявцев, Л.А.Лайус. В кн. *Полиимиды — класс термостойких полимеров*. Наука, Ленинград, 1983. С. 307
23. In *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications. Vol. 1*. (Ed. K.Mittal). Plenum, New York, 1984. P. 3
24. In *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications. Vol. 2*. (Ed. K.Mittal). Plenum, New York, 1984. P. 617
25. В.В.Коршак, А.Л.Русанов, И.Батиров. В кн. *Новое в области термостойких полиимидов*. Дониш, Душанбе, 1986. С. 103
26. V.V.Korshak, M.M.Teplyakov. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C5**, 409 (1971)
27. J.P.Critchley. *Prog. Polym. Sci.*, **2**, 51 (1970)

28. P.E.Cassidy, M.C.Fawcett. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C17**, 209 (1979)
29. В.В.Коршак, Г.В.Казакова, А.Л.Русанов. *Высокомол. соединения*, **31A**, 5 (1989)
30. Л.Г.Комарова, А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **70**, 88 (2001)
31. P.M.Hegenrother. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C6**, 1 (1971)
32. P.M.Hegenrother. *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 303 (1976)
33. Е.С.Кронгауз. *Успехи химии*, **46**, 112 (1977)
34. Г.И.Браз, И.Е.Кардаш, В.С.Якубович, Г.В.Мясникова, А.Я.Ардашников, А.Ф.Олейник, А.Н.Праведников, А.Я.Якубович. *Высокомол. соединения*, **8A**, 272 (1966)
35. И.Е.Кардаш, А.Я.Ардашников, А.Н.Праведников. *Высокомол. соединения*, **11A**, 272 (1969)
36. G.P.Shulman, W.Lochte. *J. Macromol. Sci., Part A*, **1**, 413 (1970)
37. G.F.Ehlers, K.R.Fisch, J.Powell. *J. Polym. Sci.*, **A8**, 3511 (1970)
38. G.F.Ehlers, K.R.Fisch, J.Powell. *J. Polym. Sci.*, **C43**, 55 (1973)
39. Е.М.Бондаренко, В.В.Родэ, В.В.Коршак. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 66 (1969)
40. В.В.Родэ, Е.М.Бондаренко, А.В.Дьяченко, Е.С.Кронгауз, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **11A**, 828 (1969)
41. В.В.Родэ, Н.М.Коцова, Г.М.Черкасова, Д.С.Тугуши, Г.М.Цейтлин, А.Л.Русанов, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **12A**, 1854 (1970)
42. Б.М.Коварская, А.Б.Блюменфельд, И.И.Левантовская. *Термическая стабильность гетероцепных полимеров*. Химия, Москва, 1977
43. I.B.Johns, L.A.McElhill, J.O.Smith. *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 277 (1962)
44. S.S.Hirsch, M.R.Lilyquist. *J. Appl. Pol. Sci.*, **11**, 305 (1967)
45. В.В.Коршак, Е.С.Кронгауз, А.М.Берлин, А.П.Травникова. *Высокомол. соединения*, **9B**, 171 (1967)
46. И.Шопов. *Высокомол. соединения*, **11B**, 248 (1969)
47. W.Pfützing. *J. Prakt. Chem.*, **33**, 100 (1885)
48. J.K.Stille, E.F.Johnson, J.Wolfe, M.F.Winegardner, S.Wratten. *Plast. Chem. Pap. (Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat.)*, **33**, 127 (1973)
49. J.K.Stille, J.Wolfe, S.O.Norris, W.Wrasidlo. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **17** (1), 41 (1976)
50. J.Wolfe, J.K.Stille. *Macromolecules*, **9**, 489 (1976)
51. S.O.Norris, J.K.Stille. *Macromolecules*, **9**, 496 (1976)
52. J.Garapon, W.H.Beever, J.K.Stille. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **18** (1), 138 (1977)
53. А.Л.Русанов. *Пласт. массы*, 12 (1979)
54. P.Friedlander. *Berichte*, **15**, 2572 (1882)
55. R.H.Manske. *Chem. Rev.*, **30**, 113 (1942)
56. В кн. *Гетероциклические соединения. Т. 4.* (Под ред. Р.Эльдерфильда). Изд-во Иностран. лит., Москва, 1955. С. 35
57. H.O.House. *Modern Synthetic Reactions*. (Ed. W.A.Benjamin). New York, 1965
58. Л.Пакетт. В кн. *Основы современной химии гетероциклических соединений*. Мир, Москва, 1971. С. 244
59. G.R.Clemo, D.G.Felton. *J. Chem. Soc.*, 1658 (1952)
60. G.Kempton, P.Andratske, D.Heilman, H.Krausman, M.Mietasch. *Berichte*, **97**, 16 (1964)
61. G.Kempton, S.Hirschberg. *Berichte*, **98**, 419 (1965)
62. E.A.Fehnel. *J. Org. Chem.*, **31**, 2899 (1966)
63. E.A.Fehnel. *J. Heterocycl. Chem.*, **4**, 565 (1967)
64. Дж.Джоуль, Г.Смит. В кн. *Основы химии гетероциклических соединений*. Мир, Москва, 1977. С. 122
65. P.D.Sybert, W.H.Beever, J.K.Stille. *Macromolecules*, **14**, 493 (1981)
66. T.S.Lee, C.Yang, J.L.Kim, J.K.Lee, W.H.Park, Y.Won. *J. Polym. Sci., Polym. A: Polym. Chem.*, **40**, 1831 (2002)
67. R.Y.Ning, P.B.Madan, L.H.Sternbach. *J. Heterocycl. Chem.*, **11**, 107 (1974)
68. R.M.Harris, J.K.Stille. *Macromolecules*, **14**, 1584 (1981)
69. W.Wrasidlo, S.O.Norris, J.Wolfe, J.K.Katto, J.K.Stille. *Macromolecules*, **9**, 512 (1976)
70. J.Preston. In *Liquid Crystalline Order in Polymers. Ch. 4.* (Ed. A.Blumstein). Academic Press, New York, 1978
71. P.W.Morgan. *Chemtech*, **9**, 316 (1979); *Chem. Abstr.*, **91**, 21145v, (1979)
72. T.L.St.Clair, A.K.St.Clair, E.N.Smith. In *Structure-Solubility Relationship in Polymers*. (Eds F.W.Harris, R.R.Seymour). Academic Press, New York, 1977. P. 199
73. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii. *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem.*, **C11**, 45 (1974)
74. W.H.Beever, J.K.Stille. *Macromolecules*, **12**, 1003 (1979)
75. D.M.Sutherland, J.K.Stille. *Macromolecules*, **18**, 2669 (1985)
76. F.W.Billmeyer. In *Textbook of Polymer Science*. (Second Edition). Wiley-Interscience, New York, 1971
77. W.Wrazidlo, J.K.Stille. *Macromolecules*, **9**, 505 (1976)
78. Т.В.Баулина, Е.Н.Зарубкина, В.Н.Михайлов, Е.П.Перепечкина, В.Ю.Орлов, Г.Г.Красовская. *Высокомол. соединения* *Серия Б*, **29**, 69 (1987)
79. G.K.Noren, J.K.Stille. *J. Polym. Sci., Part D*, **5**, 385 (1971)
80. V.V.Korshak, A.L.Rusanov, L.Kh.Plieva. *Faserforsch. Textiltech.*, **28**, 371 (1977)
81. А.В.Сидорович, В.М.Светличный, И.В.Калинина, Е.И.Жукова, Л.Ф.Сергеева, В.В.Кудрявцев, И.В.Гофман. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **35**, 1538 (1993)
82. J.K.Stille, R.M.Harris, S.M.Padaki. *Macromolecules*, **14**, 486 (1981)
83. S.M.Padaki, J.K.Stille. *Macromolecules*, **14**, 888 (1981)
84. S.Concilio, P.M.Pfister, N.Tirelli, C.Kocher, U.W.Suter. *Macromolecules*, **34**, 3607 (2001)
85. F.A.Bottino, A.Mamo, A.Recca, J.Droske, J.K.Stille. In *Proceedings of the 27th International Symposium on Macromolecules. Vol. 1*. Strasbourg, 1981. P. 73
86. F.A.Bottino, A.Mamo, A.Recca, J.Droske, J.K.Stille. *Macromolecules*, **15**, 227 (1982)
87. Т.В.Баулина, Б.А.Батикьян, Г.Г.Френкель, У.Н.Зарубкина, А.М.Щетинин, И.Ф.Худошев. *Хим. волокна*, (4), 40 (1987)
88. А.Т.Калашник, Г.А.Мазий, Т.В.Баулина, Б.А.Батикьян, У.Н.Зарубкина, А.М.Щетинин. *Хим. волокна*, (4), 20 (1988)
89. J.K.Stille, R.G.Nelb, S.O.Norris. *Macromolecules*, **9**, 516 (1976)
90. J.Garapon, J.K.Stille. *Macromolecules*, **10**, 627 (1977)
91. A.Recca, J.K.Stille. *Macromolecules*, **11**, 479 (1978)
92. A.Recca, J.Garapon, J.K.Stille. *Macromolecules*, **10**, 1344 (1977)
93. W.Vancraeynest, J.K.Stille. *Macromolecules*, **13**, 1361 (1980)
94. D.M.Sutherland, J.K.Stille, W.B.Alston. *Macromolecules*, **19**, 257 (1986)
95. L.Friedman, P.W.Rabideau. *J. Org. Chem.*, **33**, 451 (1968)
96. L.Friedman, D.F.Lindlow. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2324 (1968)
97. J.J.Eisch, A.M.Piotrowski, K.I.Han, C.Kruger, Y.H.Tsay. *Organometallics*, **4**, 224 (1985)
98. S.E.Tunney, J.Suenaga, J.K.Stille. *Macromolecules*, **16**, 1398 (1983)
99. J.L.Baker, J.K.Stille. *Macromolecules*, **12**, 369 (1979)
100. T.A.Upshaw, J.K.Stille. *Macromolecules*, **21**, 2010 (1988)
101. S.E.Tunney, J.Suenaga, J.K.Stille. *Macromolecules*, **20**, 258 (1987)
102. P.Denesevich, Y.S.Papir, V.P.Kurkov, S.P.Current, A.H.Schroeder, S.Suzuki. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **24** (2), 330 (1983)
103. D.Themans, J.M.Andre, J.L.Bredas. *Solid State Commun.*, **50**, 1047 (1984)
104. Пат. 2505854 Франция; *Chem. Abstr.*, **98**, 144385a (1983)
105. Пат. 2536079 Франция; *Chem. Abstr.*, **101**, 131334 (1984)
106. G.Maier. *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 3 (2001)
107. P.S.Ho, J.Leu, W.W.Lee. *Low Dielectric Constant Materials for IC Applications. Vol. 9. Ser. Adv. Microelectronics*. Springer, 2003
108. K.Kamijima, M.Kogi, S.Iioka, Y.Honda, V.Lee. In *Advances in Polyimides and Low Dielectric Polymers*. (Eds H.S.Sachdev, M.M.Khojasteh, C.Feger). Society of Plastic Engineers, New York, 1999. P. 69
109. А.Л.Русанов, Т.А.Стадник, Л.М.Мюллен. *Успехи химии*, **68**, 760 (1999)
110. W.Bracke. *Macromolecules*, **2**, 286 (1969)
111. P.Ruggli, P.Hindermann. *Helv. Chim. Acta*, **20**, 272 (1937)
112. J.K.Stille. In *Proceedings International Symposium on Macromolecules. Rio de Janeiro*, 1975. P. 95

113. Y.Imai, E.F.Johnson, T.Kato, M.Kurihara, J.K.Stille. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2233 (1975)
114. P.Ruggli, O.Schmidt. *Helv. Chim. Acta*, **18**, 247 (1935)
115. J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, R.H.Friend, P.L.Burn, A.B.Holmes. *Nature (London)*, **347**, 539 (1990)
116. R.H.Friend, D.D.C.Bradley, A.B.Holmes. *Phys. World*, **5**, 42 (1992)
117. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, С.В.Новиков. *Успехи химии*, **63**, 107 (1994)
118. N.Leventis, L.-Y.Huong. *Polym. News*, **20**, 307 (1995)
119. J.Salbeck. *Ber. Bunsen.-Ges. Phys. Chem.*, **100**, 1667 (1996)
120. A.Kraft, A.C.Grimdale, A.B.Holmes. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 402 (1998)
121. D.Y.Kim, H.N.Cho, C.Y.Kim. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1089 (2000)
122. M.T.Bernius, M.Inbasekaran, J.O'Brien, W.Wu. *Adv. Mater.*, **12**, 1737 (2000)
123. Z.Peng. *Polym. News*, **25**, 185 (2000)
124. H.-K. Shim, J.-I.Jin. *Adv. Polym. Sci.*, **158**, 193 (2002)
125. R.H.Friend, R.W.Gymer, A.B.Holmes, J.H.Burroughes, R.N.Marks, C.Taliani, D.D.C.Bradley, D.A.dos Santos, J.L.Bredas, M.Longlund, W.R.Salaneck. *Nature (London)*, **397**, 121 (1999)
126. J.D.Stenger-Smith, P.Zarras, L.H.Mervin, S.E.Shaheen, B.Kippelen, N.Peyghambarian. *Macromolecules*, **31**, 7566 (1998)
127. A.K.Agrawal, S.A.Jenekhe. *Chem. Mater.*, **8**, 579 (1996)
128. S.A.Jenekhe, X.Zhang, X.L.Chen, Y.E.Choong, Y.Gao, B.R.Hsieh. *Chem. Mater.*, **9**, 409 (1997)
129. J.L.Kim, H.N.Cho, J.K.Kim, S.I.Hong. *Macromolecules*, **32**, 2065 (1999)
130. A.K.Agrawal, S.A.Jenekhe. *Polym. Chem.*, **33**, 349 (1992)
131. A.K.Agrawal, S.A.Jenekhe. *Chem. Mater.*, **5**, 633 (1993)
132. Y.Zhu, M.L.Alam, S.A.Jenekhe. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **44** (2), 354 (2003)
133. X.Zhang, A.S.Shetty, S.A.Jenekhe. *Acta Polym.*, **49**, 52 (1998)
134. X.Zhang, A.S.Shetty, S.A.Jenekhe. *Macromolecules*, **32**, 7422 (1999)
135. C.J.Tonzola, M.M.Alom, S.A.Jenekhe. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **43** (1), 109 (2002)
136. J.L.Kim, J.K.Kim, H.N.Cho, D.Y.Kim, C.Y.Kim, S.I.Hong. *Macromolecules*, **33**, 5880 (2000)
137. S.W.Son, S.H.Yong, J.K.Kim, H.N.Cho. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **43** (1), 73 (2002)
138. J.L.Kim, J.K.Kim, H.N.Cho, D.Y.Kim, S.I.Hong. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 768 (2000)
139. X.Zhang, H.von Seggorin, K.Pakbaz, B.Kraabel, H.W.Schmidt, A.J.Heeger. *Synth. Met.*, **62**, 35 (1994)
140. X.Zhang, S.A.Jenekhe. *Macromolecules*, **33**, 2069 (2000)
141. X.Zhang, D.M.Kale, S.A.Jenekhe. *Macromolecules*, **35**, 382 (2002)
142. A.K.Agrawal, S.A.Jenekhe. *Chem. Mater.*, **4**, 95 (1992)
143. T.-A.Chen, A.K.-Y.Jen, Y.Cai. *Chem. Mater.*, **8**, 607 (1996)
144. H.Ma, X.Wang, X.Wu, S.Liu, A.K.-Y.Jen. *Macromolecules*, **31**, 4049 (1998)
145. H.Ma, A.K.-Y.Jen, J.Wu, X.M.Wu, S.Liu. *Chem. Mater.*, **11**, 2218 (1999)
146. H.Ma, S.Liu, X.M.Wu, X.Wang, A.K.-Y.Jen. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **39** (1), 1109 (1999)
147. A.K.-Y.Jen, X.M.Wu, H.Ma. *Chem. Mater.*, **10**, 471 (1998)
148. Y.Enami, P.Poyhonen, D.L.Mathine, A.Bashar, P.Madasamy, S.Honkanen, B.Kippelen, N.Peyghambarian, S.R.Marder, A.K.-Y.Jen, J.Wu. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1086 (2000)
149. S.Hou, M.Ding, L.Gao. *Macromolecules*, **36**, 3826 (2003)
150. O.Savadogo. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **1**, 6 (1998)
151. M.Rikukawa, K.Sanii. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000)
152. J.A.Kerres. *J. Membrane Sci.*, **185**, 3 (2001)
153. K.D.Kreuer. *J. Membrane Sci.*, **185**, 29 (2001)
154. А.Л.Русанов, Д.Ю.Лихачев, К.Мюллен. *Успехи химии*, **71**, 862 (2002)
155. M.Kawahara, J.Morita, M.Rikukawa, K.Sanii, N.Ogata. *Electrochim. Acta*, **45**, 1395 (2000)

POLYQUINOLINES AND POLYANTHRAZOLINES: SYNTHESIS AND PROPERTIES

A.L.Rusanov, L.G.Komarova, M.P.Prigozhina, D.Yu.Likhatchev

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085

Materials Research Institute, National Autonomous University of Mexico

Cirquito-Exterior s/n, CU, Apdo Postal 70-360 Coyacan, 04510 Mexico City, Mexico,

Fax +52(555)616-1201

Achievements in the synthesis and investigation of polyquinolines and polyanthrazolines are reviewed. The main attention is paid to polymers obtained by the Friedlander reaction using monomers of AB and AA-BB types, viz., rigid-rod polyquinolines, poly(ether quinolines), «cardo» polymers, and polymers with tetraphenylsilyl and perfluoromethylene fragments are discussed in detail. Possibilities for the preparation of reactive oligo- and polyquinolines containing terminal groups capable of curing these systems are discussed. Examples of applications of polyquinolines for the preparation of composite and electroluminescent materials are given.

Bibliography — 155 references.

Received 5th February 2004