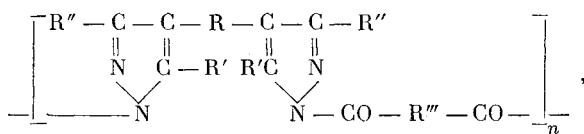


УДК 541.64

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ
ПОЛИПИРАЗОЛЫ. VII

*B. B. Коршак, E. C. Кронгауз, A. M. Берлин,
T. Я. Смирнова*

Ранее нами были описаны синтез и свойства полипиразолов, общей формулы



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4; \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4; (\text{CH}_2)_8; \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2;$

$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$;
 $-(\text{CH}_2)_2-$; $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{H}$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'' = \text{H}$; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$;
 $\text{R}''' = (\text{CH}_2)_4$; ; , полученных полициклизацией линей-

ных и разветвленных бис-(β -дикетонов) с дигидразидами дикарбоновых кислот [1—4]. Было показано, что все исследованные полимеры представляли собой окрашенные порошки с температурой плавления, лежащей в интервале 200—300°. Обращали на себя внимание два обстоятельства: первое — пиразолы, полученные на основе бис-(β -дикетонов) линейного строения ($\text{R}'\text{COCH}_2\text{CORCOCH}_2\text{COR}'$), плавились с разложением и не могли быть получены сплавлением исходных веществ, в то время как бис-(β -дикетоны) разветвленного строения $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHRCH}(\text{COCH}_3)_2$ легко реагировали с дигидразидами кислот в расплаве и образующиеся при этом полипиразолы плавились без разложения. Вторым примечательным обстоятельством казался тот факт, что замена дигидразида жирной кислоты (адипиновой) ароматическими дигидразидами (изо- или терефталевым) не приводила к значительному повышению температуры плавления полипиразолов, как это имеет место в случае введения ароматических звеньев в полиэфирную [5] или полiamидную цепь [6].

Как известно, температуры плавления высокомолекулярных соединений являются функцией межмолекулярного взаимодействия и гибкости полимерных цепей, а эти факторы находятся в прямой зависимости от строения полимеров. Очевидно, что в исследованных полипиразолах жесткость полимерной цепи не является доминирующим признаком, определяющим теплостойкость полимера.

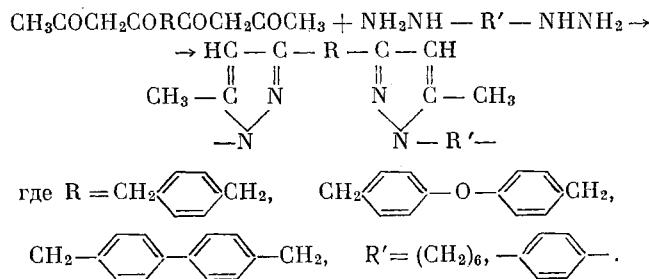
Настоящее исследование ставило своей целью выяснение возможности получения более термостойких и высокоплавких полимеров, содержащих в цепи пиразольные циклы. Достижение поставленной цели предполагалось осуществить двумя путями: 1) заменой дигидразида дикарбоновой кислоты дигидразином с целью исключения карбонильной группы из поли-

мерной цепи. Как показали исследования, разрыв полимерной цепи при тепловом воздействии и действии химических реагентов происходит в первую очередь по связи карбонильной группы с пиразольным кольцом; 2) синтезом полипиразолов, содержащих в полимерной цепи группировки, способные образовывать водородные связи, например, амидные, так как можно было ожидать, что наличие таких групп в полипиразолах приведет к увеличению межцепочечного взаимодействия и повышению теплостойкости полимеров.

В качестве исходных продуктов были использованы $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -тетраацетил-1,4-диэтилбензол (ТАЭБ), 4,4'-бис(2",2"-диацетоэтил)дифенил (ДАДФ), 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксид (АДФО) и тетраацетилэтан (ТАЭ), синтезированные по методикам, разработанным нами ранее [3, 4], дихлоргидраты гексаметилен-(ДХГМД) и *n*-фенилендигидразина (ДХФД), синтез которых был воспроизведен нами из гексаметилендиамина (на основании патентных данных [7]) и *n*-фенилендиамина [8], а также гексаметилен-(ГМДИ) и толуилидендиизоцианаты (ТДИ).

Получение полипиразолов полициклизацией бис-(β -дикетонов) с дихлоргидратами гексаметилен- и *n*-фенилендигидразина. Взаимодействие бис-(β -дикетонов) с дигидразинами проводили следующим образом: а) взаимодействием исходных веществ в кипящем спирте с добавлением расчетного количества щелочи для отщепления и связывания HCl; б) взаимодействием исходных веществ в спирте при добавлении расчетного количества пиридина; в) нагреванием эквимолекулярных количеств исходных веществ в пиридине.

Реакция может быть представлена следующим уравнением:



Образующиеся полипиразолы выделяются из реакционной смеси в виде осадков или окрашенных вязких продуктов. Они растворяются в бензole, хлороформе, диметилформамиде, диоксане. Очистку полимеров проводили переосаждением из растворов в бензole гептаном или из растворов в диметилформамиде эфиром.

Была также сделана попытка получения полипиразолов в расплаве, но в случае ДХФД она не дала положительных результатов. Исследование выделенных в этом случае продуктов реакции показало, что при нагревании исходных веществ ДХФД разлагается раньше, чем начинается реакция полициклизации. ДХГМД оказался более устойчивым, чем ДХФД, что дало возможность получить полипиразол сплавлением его с бис-(β -дикетоном).

Характеристика полученных полимеров приведена в табл. 1.

Полипиразолы представляют собой порошки; полимеры на основе *n*-фенилендигидразина имеют окраску от желтого до светло-коричневого цвета, их температура плавления лежит в интервале 80—265°, приведенная вязкость 0,5%-ных растворов в крезоле при 20° не превышает 0,15. Полимеры, полученные в растворе в пиридине, обладали наиболее высокой температурой плавления и вязкостью, что может быть объяснено более мягкими условиями реакции. Температура плавления полимеров на основе гексаметилендигидразина лежит в интервале 120—176°. Элементарные анализы соответствуют ожидаемым полипиразолам с учетом концевых кетонных

**Получение и свойства полипиразолов, полученных поликлинизацией
бис-(β -дикетонов) с дигидразинами**

Исходные вещества		Среда	Продолжи- тельность ре- акции, часы	Т. пл. поли- мера, °С	Выход поли- мера, %	Вязкость 0,5%-ного раствора в пиролезе	Элементарный состав, %		
дигидра- зин	бис-(β - дикетон)						C	H	N
ДХФД	ТАЭБ	Спирт + КОН	6	78—80	40	0,054	73,86*	6,90	10,81
То же	То же	Спирт + пиридин	10	144—146	48,6	0,072	76,28	6,98	10,53
»	»	Пиридин	6,5	262—265	93,8	0,148	74,69	6,52	11,38
ДХГМД	»	То же	4	150—162	95,9	0,18	74,29**	8,41	13,95
То же	»	В расплаве	2	156—174	96,7	0,25	74,10	8,21	14,13
»	ДАДФ	Пиридин	6	141—146	86,3	0,076	76,28***	7,49	
ДХФД	То же	То же	4	120—132	84,8	0,092	76,92****	6,40	6,59
То же	АДФО	Спирт + КОН	32	88—90	77,5	0,081	72,30*****	5,92	6,69
»	То же	Пиридин	9,5	122—140	97,4	0,086	74,19	5,32	9,28
ДХГМД	»	То же	4	118—124	80,9	0,12	72,46*****	6,16	7,01
				—					

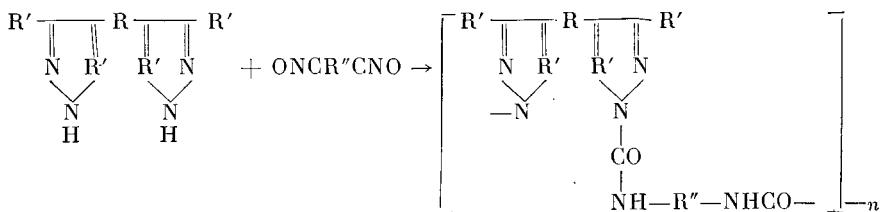
* Вычислено для $C_{24}H_{32}N_4$, %: С 78, 21; Н 6,68; N 15,11. ** Вычислено для $C_{24}H_{32}N_4$, %: С 76,55; Н 8,56; N 14,88. *** Вычислено для $C_{30}H_{32}N_4$, %: С 79,60; Н 8,03; N 12,37. **** Вычислено для $C_{28}H_{28}N_4$, %: С 81,04; Н 6,30; N 12,66. ***** Вычислено для $C_{26}H_{20}N_4O$, %: С 77,27; Н 4,98; N 13,85. ***** Вычислено для $C_{26}H_{28}N_4O$, %: С 70,53; Н 6,58; N 13,07.

групп. ИК-спектры также показали наличие в полимере кетонных групп, на что указывает небольшое поглощение в области 1720 cm^{-1} , характерное для колебаний С—О-групп, которое можно отнести за счет концевых кетонных групп. Присутствие концевых кетонных групп было также определено титрованием по методу, разработанному ранее для определения молекулярного веса координационных полимеров, полученных на основе бис-(β -дикетонов), по концевым кетонным группам [9]. Молекулярный вес, вычисленный на основании определения концевых кетонных групп, хорошо согласуется с молекулярным весом, определенным изотиестическим методом; оба они оказались равны 5000.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, замена дигидразида дигидразином не приводит к заметному повышению теплостойкости полипиразолов. Полипиразолы, полученные на основе *n*-фенилендигидразина, имеют несколько более высокие температуры плавления, чем полимеры на основе гексаметилендигидразина, но все температуры плавления лежат в той же области температур, что и у полимеров с дигидразидами кислот. Очевидно, исключение карбонильной группы и введение в полимерную цепь *n*-фениленового остатка дигидразина, вместо метиленовой цепочки, хотя и сообщает полимерной цепи большую жесткость, но вызывает при этом нарушение симметрии молекулы, плотности упаковки молекул и уменьшение межмолекулярного взаимодействия, проявляющееся в первую очередь в понижении температуры плавления. Присутствие же в полимерной цепи гибкой метиленовой цепочки (дигидрида адипиновой кислоты или гексаметилендигидразина) именно благодаря ее гибкости, по-видимому, позволяет сохранить относительную симметрию полимерных цепей и осуществить их более плотную упаковку.

Однако полипиразолы, не содержащие в цепи карбонильной группы, оказались более устойчивыми к действию минеральных кислот и щелочей. Так, полипиразол на основе ТАЭБ, АДФО и *n*-фенилендигидразина после обработки кипящей конц. H_2SO_4 в течение 3 час. сохранил свою температуру плавления и вязкость. Полимеры, полученные из *n*-фенилендигидразина и АДФО и ТАЭБ, после обработки 25%-ным раствором КОН при кипении в течение 12 час. и стоянии в течение 3 суток сохранили свои свойства (температуру плавления и вязкость).

Синтез полипиразолов, содержащих в цепи амидные группировки. Получение полимеров, содержащих в цепи, кроме пиразольных циклов, группы —NHCO— , было осуществлено взаимодействием бипиразолов с диизоцианатами, так как из литературы известно, что изоцианаты легко реагируют с пиразолом и его производными [10]. Ранее Коршаком с сотр. [4] было показано, что бипиразолы также обладают подвижным водородом и способны к реакциям ацилирования; следовательно, они должны реагировать с диизоцианатами. Действительно, нам удалось подобрать условия, в которых имело место образование полипиразолов при взаимодействии бипиразолов с диизоцианатами по следующей схеме:



Полимеры на основе гексаметилендиизоцианата получали взаимодействием исходных веществ в растворе в хлорбензоле с последующим выделением продукта реакции гептаном. Полипиразолы на основе ТДИ получали сплавлением исходных веществ в токе азота. Полученные полимеры переосаждали из раствора в диметилформамиде эфиrom.

Свойства полученных полимеров приведены в табл. 2.

Полипиразолы представляли собой порошки белого цвета и плавились в интервале 208—246°.

Как видно из табл. 2, замена метиленовой цепочки ГМДИ на бензольное ядро ТДИ не приводит к повышению температуры плавления полимеров, что, по-видимому, можно объяснить несимметричностью строения ТДИ, обусловленной наличием группы CH_3 , вызывающей нарушение симметрии полимерной молекулы. Молекулярный вес полипиразолов, определенный изотиестическим методом, достигал 10 000. Термомеханическая кривая (см. рисунок) имеет вид, характерный для эластомеров. Полимер обладает вязко-эластичными свойствами в интервале от 200 до 300° и выше 300° переходит в вязко-текущее состояние.

Строение полимеров подтверждают данные элементарного анализа. Исследование ИК-спектров показало, что, вопреки ожиданиям, в полимерах отсутствуют полосы поглощения, соответствующие водородным связям ($3200—3400 \text{ см}^{-1}$), и отчетливо видно присутствие свободных карбонильных групп (поглощение в области 1720 см^{-1}).

Резюмируя изложенное выше, можно заключить, что увеличение жесткости полимерной цепи как за счет исключения из нее карбонильной группы, так и за счет введения бензольных ядер, вместо метиленовой цепочки, в случае полипиразолов не приводит к повышению теплостойкости полимеров.

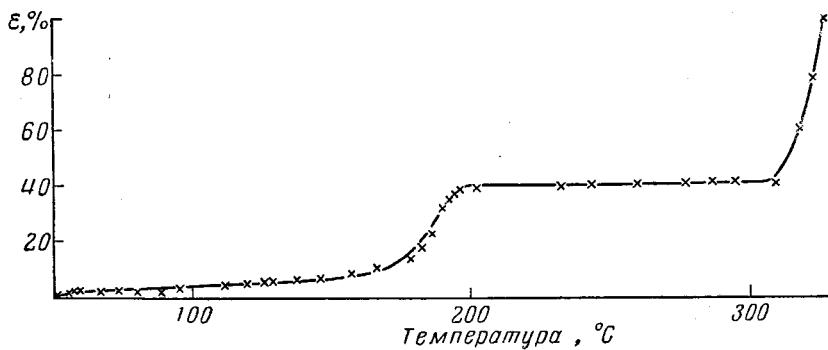
Очевидно, что уже введение в полимерную цепь пиразольных циклов вызывает резкое нарушение симметрии молекулы, которое оказывает более сильное влияние на свойства полимеров, чем все остальные факторы. Все последующие обстоятельства, такие как исключение карбонильной группы, введение жестких фенильных групп в полимерную цепочку и группы, способных к образованию водородных связей, являются в данном случае менее существенными и поэтому не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на свойства полипиразолов. Этим можно объяснить то обстоятельство, что исследованные полипиразолы, независимо от их строения, имеют температуры плавления одного и того же порядка. Однако совершенно очевидно, что полимеры, полученные из разветвленных бис-(β -дикетонов), все же отличаются большей теплостойкостью, чем полипиразолы,

Таблица 2

Свойства полипиразолов, полученных взаимодействием бипиразолов с динозоцианатами

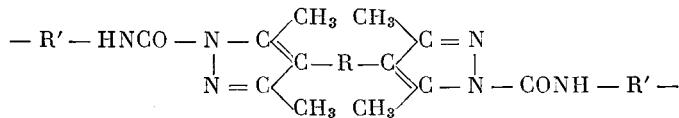
Элементарное звено полимера	Т. пл. полиме- ра, °C	Вязкость 0,5%-ного рас- твора полимера в крезоле	Выход полиме- ра, %	Элементарный состав					
				найдено, %,			вычисле- но, %		
				C	H	N	C	H	N
	208—215	0,144	71,6	66,18 66,23	7,50 7,53	18,61 18,45	67,84	7,00	18,25
	220—235	0,16	82,75	66,46 66,23	6,26 6,25	17,05 17,28	69,21	6,06	17,45
	230—246	0,258	86,84	59,22 59,33	7,28 7,25	22,74 22,69	60,31	7,31	22,68
	260—272	0,128	90	64,66 64,67	6,53 6,58	18,78 18,71	69,21	6,21	17,93
	210—254	0,148	86,84	66,20 66,49	5,47 5,38	16,52 16,22	69,03	4,79	16,65
	230—276	0,16	89,58	61,42 61,42	6,14 6,10	—	62,62	5,52	23,07

синтезированные на основе линейных *bis*-(β -дикетонов). Это наблюдение вполне согласуется с высказанными выше соображениями о симметрии полипиразольной цепи и обусловленной ею плотностью упаковки полимерных молекул. Действительно, *bis*-(β -дикетоны) разветвленного строения имеют весьма симметричное строение и пространственное расположение пиразольных колец в полимерах, образующихся в результате реакции

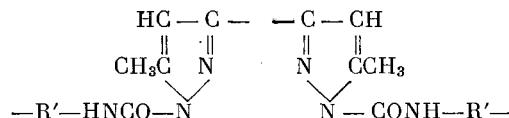


Термомеханическая кривая полимера на основе 4,4'-бис(3,5-диметилпиразолил-4)кисилилена и толуилендиизоцианата

полициклизации, более выгодное с точки зрения плотности упаковки макромолекул, чем в случае полипиразолов, получающихся из линейных бис-(β -дикетонов). Это может быть представлено следующим образом:



— полипиразол на основе разветвленного бис-(β -дикетона) и диизоцианата;



— полипиразол из линейного бис-(β -дикетона) и диизоцианата.

Однако присутствие в полимерной молекуле объемистых пиразольных колец, даже в случае их максимальной симметрии, вызывает нарушение плотности упаковки полимерных цепей, в связи с чем, по-видимому, не может быть реализована возможность образования водородных связей у полипиразолов, содержащих амидные группировки, так как они расположены слишком далеко друг от друга.

Экспериментальная часть

N,N'-Дибензоилгексаметилендиамины получали по описанному в литературе методу из гексаметилендиамина [1]. Выход 163,7 г (98,8% от теоретич.), т. пл. 155°; по литературным данным т. пл. 154—155° [1].

1,6-Дихлоргексан получали обработкой *N,N'*-дибензоилгексаметилендиамина PCl_5 [12]; выход 1,6-дихлоргексана 9,2 г (13% от теоретич.). Бесцветная жидкость с т. кип. 84—86°/12 мм, n_D^{20} 1,4772; по литературным данным [12] n_D^{20} 1,4760, т. кип. 92—93°/13 мм.

Дихлоргидрат гексаметилендигидразина 9,2 г 1,6-дихлоргексана прибавляли к 60 г гидразингидрата, добавляли 60 мл этанола и кипятили в течение часа, после чего отгоняли избыток гидразина при 40°/14 мм. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, фильтрат разбавляли 500 мл воды и подкисляли HCl ; осадок солянокислого гидразина отфильтровывали. Раствор упаривали досуха; дихлоргидрат гексаметилендигидразина перекристаллизовывали из метанола. Выход 6,41 г (49% от теоретич.), т. пл. 139—141°; по литературным данным [7] т. пл. 142—143°.

n-Фенилендигидразин получали из *n*-фенилендиамина по описанной методике [8].

Синтез полипиразолов на основе бис-(β -дикетонов) и хлоргидратов *n*-фенилендигидразина и гексаметилендигидразина. а) В спиртовом растворе с расчетным количеством KOH .

В колбочку с обратным холодильником помещали эквимолярные количества *bis*-(β -дикетонов) и ДХГМД или ДХФД, 25–50 мл абсолютного спирта и КОН в количестве, необходимом для связывания двух молей HCl. Реакционный сосуд нагревали при 70–120° до отсутствия пробы на кетон в реакционной смеси. Затем раствор охлаждали, отфильтровывали осадок и отгоняли от фильтрата спирт. Остаток в виде вязкой массы переосаждали из бензола гептаном или из диметилформамида эфиром.

б) В спиртовом растворе с расчетным количеством пиридин-а. Получение полимеров проводили аналогично описанному выше, но вместо КОН для отщепления и связывания HCl добавляли расчетное количество пиридина. Выделение и очистку полимера проводили так же, как указано выше.

в) В растворе в пиридине. Получение полипиразолов проводили, используя вместо спирта 50 мл пиридина. После окончания реакции смесь выливали в воду и отделяли образовавшийся осадок. Очистку полимера проводили описанным выше способом.

г) Синтез полипиразола взаимодействием ТАЭБ + ДХГМД в расплаве. В конденсационную пробирку, продутую сухим азотом, помещали 0,5 г ТАЭБ и 0,36 г ДХГМД, тщательно перемешанных, и нагревали 2 часа при 120° и 2 часа при 130–140°. Начало реакции определяли по выделению воды, конденсирующейся на стеклах конденсационной пробирки; окончание реакции — по прекращению выделения воды. Полученный полипиразол слегка окрашен в желтый цвет; растворяется в диметилформамиде, диоксане, хлороформе. Его приведенная вязкость достигала 0,25, молекулярный вес оказался равным 10 000 (определен изопиesticским способом).

Синтез полипиразолов на основе бипиразолов и дизоцианатов. а) Бипиразолы: 4,4'-*bis*-(5-метилпиразолил-3)дифенилоксид, 4,4'-*bis*-(3,5-диметилпиразолил-4)ксиллен и 4,4'-*bis*-(3,5-диметилпиразолил-4)этан получали взаимодействием соответствующих *bis*-(β -дикетонов) с гидразингидратом [4].

б) Полипиразолы на основе ГМДИ получали взаимодействием эквимолекулярных количеств бипиразола и ГМДИ в хлорбензоле при комнатной температуре в течение нескольких часов (от 3 до 12 час.), затем полимер осаждали гептаном. Полипиразолы растворялись в диоксане, хлорбензоле, бензоле, диметилформамиде и крезоле.

в) Полипиразолы на основе ТДИ синтезировали нагреванием эквимолекулярных количеств бипиразола и ТДИ в конденсационной пробирке в токе сухого азота при 100° в течение 2 час. и при 160° в течение 2 час. Образовавшиеся в результате реакции полимеры растворяли в диметилформамиде и высаживали эфиром. Полимеры растворимы в хлорбензоле, диоксане, крезоле.

Выводы

1. Разработана реакция поликлинизации на примере взаимодействия *bis*-(β -дикетонов) с дигидразинами, приводящая к образованию полимеров, содержащих в цепи пиразольные циклы.

2. Получены полимеры на основе *bis*-(β -дикетонов) разветвленного и линейного строения и дихлоргидратов гексаметилен- и *n*-фенилендигидразина и изучены их свойства.

3. Разработан метод получения хлоргидрата гексаметилендигидразина.

4. Изучено взаимодействие бипиразолов с дизоцианатами и получены полимеры, содержащие в цепи амидные группировки.

5. Проведено сравнительное изучение свойств синтезированных полипиразолов и высказаны соображения о зависимости теплостойкости полипиразолов от строения полимерной цепи.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, Докл. АН СССР, **149**, 602, 1963.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, В. Е. Шеина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 6.
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Высокомолек. соед., **6**, 1078, 1964.
4. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова, Высокомолек. соед., **6**, 1087, 1964.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 261.

6. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Гетероцепные полиамиды, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 331.
 7. H. Dreyfus, Англ. пат., 594453, 1947; Chem. Abstrs., **42**, 3429, 1948.
 8. T. Curtius, H. Clemm, Ber., **29**, 4167, 1905.
 9. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. А. Васнецов, Высокомолек. соед., **4**, 815, 1962.
 10. R. A. Непту, W. M. Dehn, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2297, 1949.
 11. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Ж. общ. химии, **14**, 974, 1944.
 12. Р. С. Галанина, Докл. АН СССР, **88**, 983, 1953.
-

SYNTHESIS OF POLYMERS BY POLYCONDENSATION OF POLYPYRAZOLES. VII

V. V. Korshak, E. S. Krongauz, A. M. Berlin, T. Ya. Smirnov

S u m m a r y

A polycyclization method has been developed on the example of the reaction of *bis*-(diketones) with dihydrazines, and polypyrazoles containing amide groups have been synthesized. A comparative study has been made of polypyrazoles of various structure and it has been found that the different structures have little effect on the thermstabiliiy of the polymers. The presence of pyrazole rings destroys the symmetry and loosens the packing of the polymers, as a result of which hydrogen bonds between the chains cannot be formed.