

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 10

1967

УДК 541.64:678.6

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИ-1,2,4-(4-ФЕНИЛ)ТРИАЗОЛОВ

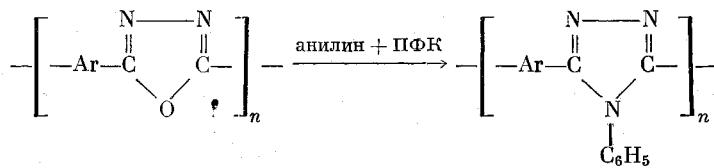
А. В. Дьяченко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз

Полимеры с гетероциклами в основной цепи — полигетероарилены привлекают все большее внимание, как исходные материалы для получения термостойких пленок, волокон и других изделий [1]. Главным препятствием к использованию таких полимеров является их неплавкость и нерасторимость. Одним из представителей этого класса являются поли-1,2,4-(4-фенил)триазолы, обладающие лучшей растворимостью по сравнению с другими полигетероариленами.

Известный в настоящее время способ синтеза таких триазолов [2] заключается в обработке полигидразидов анилином в полифосфорной кислоте (ПФК), а необходимый для этой цели высокомолекулярный полигидразид получают низкотемпературной поликонденсацией дигидразидов и хлорангидридов дикарбоновых кислот в среде гексаметилфосфорамида.

Нами был осуществлен синтез поли-1,2,4-(4-фенил)триазолов, исходя из поли-1,3,4-оксадиазолов, заменой атома кислорода в гетероцикле атомом азота, связанным с фенильным радикалом. Полиоксадиазолы более доступны, чем полигидразиды, так как могут быть легко получены непосредственно из дикарбоновых кислот и гидразинсульфата в ПФК, играющей роль растворителя и конденсирующего агента [3].

Полученный таким способом полиоксадиазол в результате обработки анилином в ПФК превращается в политриазол:



Обсуждение результатов

Поскольку реакция с заменой одного гетероатома на другой в гетероциклах, входящих в состав полимера, в литературе не описана, нами предварительно проводилось ее изучение на модельных соединениях.

В качестве модели исходного соединения был взят 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол, который действием анилина и ПФК был переведен в 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазол. Аналогичный триазол был получен взаимодействием дibenzoилгидразина с анилином и ПФК. Смешанная проба плавления и сравнение ИК-спектров показали идентичность обеих модельных триазолов. Таким образом на моделях была показана возможность перехода 1,3,4-оксадиазольного цикла в 1,2,4-(4-фенил)триазольный.

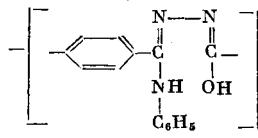
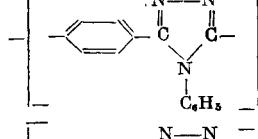
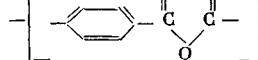
При изучении такого превращения на полимерных соединениях нами были исследованы некоторые закономерности реакции, а именно: влияние соотношения исходного полимера и анилина, продолжительности и темпе-

ратуры реакции на состав и приведенную вязкость полученного полимера. В качестве объекта для исследования был выбран поли-(*n*-фенилен)-1,2,4-(4-фенил)триазол.

Данные, характеризующие состав и вязкость полученных полимеров в зависимости от соотношения исходного поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола и анилина, представлены в табл. 1.

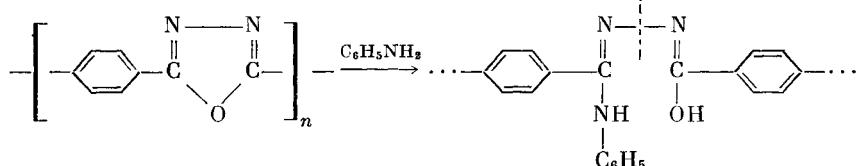
Таблица 1

Зависимость состава и приведенной вязкости полученных полимеров от мольного соотношения исходных полиоксадиазолов и анилина

Мольное соотношение полиоксадиазол : анилин	Состав полученных полимеров, %		Строение звена	Приведенная вязкость в конц. H ₂ SO ₄ при 20°
	найдено	вычисленно		
1 : 16,6	C 68,99 H 4,75 N 16,29	70,87 4,67 17,70		0,2
1 : 13,3	C 74,93 H 4,34 N 17,98	76,69 4,14 19,17		0,6
1 : 10	C 65,90 H 3,25 N 17,65	66,66 2,80 19,44		0,35

Было установлено, что наибольшее значение приведенной вязкости и состав, соответствующий составу политетриазола (соединение II), достигаются при мольном соотношении исходного полиоксадиазола и анилина равном 1 : 13,3, а ПФК и анилина равном 30 г на 0,08 моля. При большом избытке анилина получался полимер, близкий по составу к соединению I, которое образуется, очевидно, в результате переамидирования, сопровождающегося также и деструкцией цепи, о чем свидетельствует падение вязкости. При меньшем избытке анилина, чем тот, при котором получено соединение II, полученный полимер по составу соответствовал исходному полиоксадиазолу (соединение III), но имел меньшую вязкость.

Как известно, анилин и ПФК образуют комплекс, который диссоциирует в условиях реакции на составляющие его компоненты [5]. Освобождающийся при этом анилин взаимодействует с оксадиазольным циклом, вытесняя кислород. При соотношении 0,06 моля анилина на 30 г ПФК равновесие настолько сдвинуто в сторону комплекса, что практически в реакционной смеси нет свободного анилина и реакция замещения не идет, а избыток ПФК при длительном нагревании вызывает деструкцию полимерной цепи полиоксадиазола. Аналогичные результаты были получены при нагревании полиоксадиазола в условиях реакции в небольшом количестве ПФК. Большой избыток свободного анилина (0,1 моля на 30 г ПФК) в реакционной смеси вызывает, кроме образования триазольного цикла, побочные реакции: переамидирование и деструкцию:



с последующим разрывом азот-азотной связи.

Дальнейшие исследования проводили при мольном соотношении поликсдиазола и анилина 1 : 13,3 и ПФК и анилина 30 г на 0,08 моля.

При определении влияния продолжительности реакции, необходимой для получения политриазола, производили отбор проб из реакционной смеси через каждые 5 час. Для каждой пробы определяли состав и приведенную вязкость. Полученные данные приведены в табл. 2. Как видно из

Таблица 2

Зависимость состава и приведенной вязкости при переходе от поликсдиазола к политриазолу от времени реакции

Проба, №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Продолжительность реакции, часы	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Состав полимеров, %										
C	69,64	68,60	69,86	69,50	70,38	73,81	74,21	73,58	72,68	72,50
H	4,42	4,69	4,40	4,51	4,44	4,84	4,43	4,59	4,51	4,62
N	17,35	17,47	16,81	16,93	17,10	17,89	17,90	17,40	17,45	17,32
Приведенная вязкость	0,95	0,9	0,86	0,8	0,75	0,65	0,6	0,5	0,4	0,4

П р и м е ч а н и е: Вычислено для исходного $C_8H_4ON_2$, %: C 66,66; H 2,80; N 19,44. Вычислено для конечного $C_{14}H_9N_3$, %: C 76,69; H 4,14; N 19,17.

табл. 2, седьмая проба, взятая через 35 час. после начала реакции, по своему элементарному составу соответствует политриазолу. Таким образом, оптимальным временем реакции следует считать 34—36 час., так как у последующих проб наблюдалось падение вязкости (при неизменном составе), а пробы, взятые ранее, содержали значительное количество поликсдиазола.

Таблица 3

Зависимость состава и вязкости полученных полимеров от температуры реакции

Температура реакции, °C	218—220	225—227	235—237	243—245
Состав полимеров, %	C 66,58 H 4,48 N 17,95	74,90 4,28 18,14	73,98 4,34 17,98	74,03 4,42 17,70
Приведенная вязкость	0,8	0,6	0,3	0,15

Изучение влияния температуры на ход реакции проводили аналогичным образом в интервале температур 218—245°. Данные о составе и вязкости полимеров, полученных при разных температурах, приведены в табл. 3.

Так, продукт реакции, полученный при 218—220°, представлял собой исходный поликсдиазол, но с меньшей вязкостью вследствие деструкции. При 225—227° был получен политриазол; при более высоких температурах также получались политриазолы, но с меньшей вязкостью.

Полученные поли-(*n,m*-фенилен)-1,2,4-(4-фенил)триазолы представляют собой порошки коричневого цвета, хорошо растворимые в конц. H_2SO_4 и 98—100 %-ной муравьиной кислоте.

ИК-спектры полученных полимеров оказались идентичными со спектрами модельного 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазола, что подтверждает образование поли-(4-фенил)-1,2,4-триазола из поли-1,3,4-оксациазола (рис. 1, *a*—*e*).

Особенно характерно появление полосы поглощения в области 700 cm^{-1} , говорящей о наличии фенильного радикала, который может появиться в структуре полимера только в результате реакции замещения. Эта полоса отсутствует в спектре исходного поликсдиазола.

Был проведен сравнительный термогравиметрический и дифференциальный термический анализ (ТГА и ДТА) полученных политриазолов и исходных полиоксадиазолов. Определяли изменение в весе образцов при нагревании их со скоростью 3 град/мин в токе азота (рис. 2).

По данным ТГА до 410° не наблюдается потерь в весе политриазолов и лишь при 540° полимеры теряют в весе 15%. Температура стеклования политриазолов, зафиксированная на кривой ДТА, равна 280—290°.

Таким образом, политриазолы незначительно уступают по термостойкости полиоксадиазолам (потери 15% веса при 540°) и, благодаря своей растворимо-

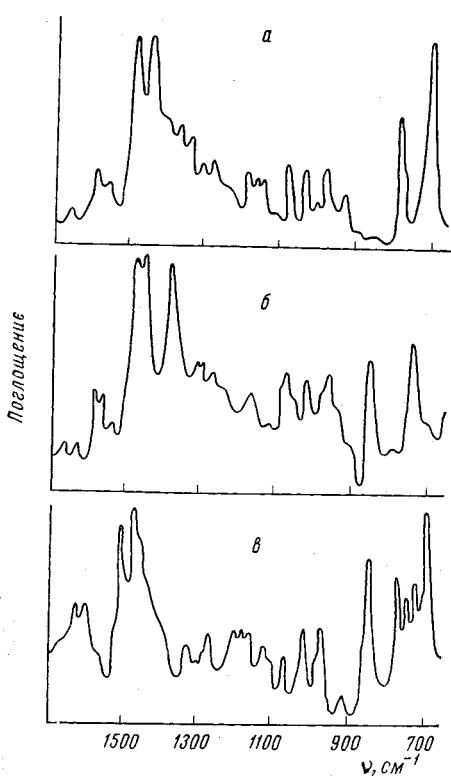


Рис. 1. ИК-спектры:

a — 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазола; *б* — поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола; *в* — поли-(*n*-фенилен)-1,2,4-(4-фенил)триазола

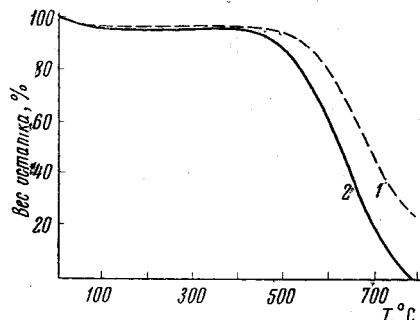


Рис. 2. Термогравиметрические кривые разложения поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола и поли-(*n*-фенилен)-1,2,4-(4-фенил) триазола:

1 — полиоксадиазол; 2 — политриазол

сти в муравьиной кислоте, могут перерабатываться в пленки и волокна, тогда как исходные полиоксадиазолы не поддаются переработке.

Экспериментальная часть

3,4,5-Трифенил-1,2,4-триазол был получен при нагревании до 240° 0,01 моля 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола с 0,02 моля анилина в 30 г ПФК в течение 3 час., а также при нагревании 0,02 моля дифензоилгидразина с 0,02 моля анилина в 30 г ПФК [4].

Температуры плавления полученных этими способами триазолов соответственно 290—292° и 289—290°; смешанная проба плавилась при 289—291°.

Найдено, %: С 80,39; Н 4,85; N 13,74

С 80,51; Н 4,74; N 13,85

$C_{20}H_{15}N_3$. Вычислено, %: С 80,80; Н 5,05; N 14,14

Поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол был получен взаимодействием терефталевой кислоты с 20%-ным избытком гидразинсульфата в ПФК по описанной методике [3]; приведенная вязкость в конц. H_2SO_4 1,2.

Найдено, %: С 64,68; Н 3,14; N 19,61
Вычислено, %: С 66,60; Н 2,80; N 19,44

Поли-(*m*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол был получен взаимодействием изофталевой кислоты с гидразинсульфатом в ПФК по той же методике. Приведен-

ная вязкость в конц. H_2SO_4 0,8.

Найдено, %: C 64,89; H 3,10; N 19,05.
 $C_8H_4ON_2$. Вычислено, %: C 66,60; H 2,80; N 19,44

Поли-(*n*-фенилен)-1,2,4-(4-фенил)триазол. Реакцию проводили в четырехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, вводом для подачи азота над поверхностью, хлоркальциевой трубкой и термометром. К 30 г ПФК при 150° по каплям добавляли 7,520 г анилина (температура реакционной смеси не должна подниматься выше 180°), после чего поднимали температуру до 225—227° и добавляли 0,864 г исходного поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола. При этой температуре реакцию продолжали в течение 35 час. Затем реакционную смесь охлаждали до 80—85°, выливали в воду и отфильтровывали образовавшийся осадок. Полученный полимер промывали водой, раствором NaOH и снова водой. После кипячения полимера в дистиллированной воде его отфильтровывали и сушили в вакууме (3—5 мм) при +100—120°; выход 95% от теоретич. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в конц. H_2SO_4 равна 0,6.

Найдено, %: C 74,93; H 4,34; N 17,98.
 $C_{14}H_9N_3$. Вычислено, %: C 76,69; H 4,14; N 19,17

Поли-(*m*-фенилен)-1,2,4-(4-фенил)триазол был получен по той же методике из соответствующего поли-(*m*-фенилен)оксадиазола.

Найдено, %: C 74,75; H 4,40; N 18,05.
Вычислено, %: C 76,69; H 4,14; N 19,17

Выводы

1. Разработан новый одностадийный метод получения поли-1,2,4-(4-фенил)триазолов из легкодоступных поли-1,3,4-оксадиазолов замещением гетероатома кислорода в циклах остатком анилина.

2. Изучены закономерности этой реакции в зависимости от соотношения исходных компонентов, продолжительности и температуры.

3. Вышеуказанным способом синтезированы поли-(*n*-фенилен)-1,2,4-(4-фенил)триазол и поли-(*m*-фенилен)-1,2,4-(4-фенил)триазол.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Wallenberger, Angew. Chem., 1964, № 11, 83.
2. J. Hollsten, M. Lilyquist, J. Polymer Sci., A3, 3905, 1965.
3. J. Iwakura, K. Uno, S. Hara, J. Polymer Sci., A3, 48, 1965.
4. M. Busch, J. prakt. Chem., [2], 70, 552, 1914.
5. E. Grunwald, A. Loewenstein, S. Meiboom, J. Chem. Phys., 27, 630, 1957.

SYNTHESIS OF AROMATIC POLY-1,2,4-(4-PHENYL)TRIAZOLES

A. V. D'yachenko, V. V. Korshak, E. S. Krongauz

Summary

High molecular poly-(*m*, *p*-phenylene)-1,2,4(4-phenyl) triazoles have been prepared from poly-(*m*, *p*-phenylene)-1,3,4-oxadiazoles by substitution of oxygen on nitrogen bound with phenyl group at anilin action in polyphosphoric acid. The model substitution has been preliminarily carried out when (4-phenyl)-1,2,4-triazole ring was obtained from 1,3,4-oxadiazol ring. Composition and structure of the polytriazol has been confirmed with elementary analysis, and correspondence of IR-spectra to the one of model compound. Thermogravimetric analysis shows absence of weight loss in nitrogen up to 410° C.