

УДК 541.64:678.675

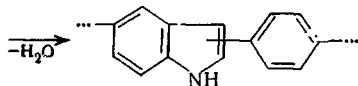
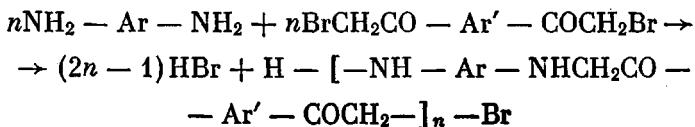
ПОЛИКЕТОАМИНЫ — НОВЫЙ ТИП ПОЛИМЕРОВ

*С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. С. Лебедева,
И. А. Булгакова*

В настоящее время синтезировано большое количество термостойких полимеров, содержащих в основной цепи гетероциклы, причем наибольшее внимание исследователей привлекают полимеры с гетероциклическими, конденсированными с бензольным ядром [1, 2].

Нам представлялось интересным получить полимеры с индольными циклами в цепи.

Для синтеза таких полимеров мы решили использовать известную в химии индолов реакцию Бишлера [3]. При применении в качестве исходных ди-*α*-галоидметилкетонов и ароматических диаминов получаются поликетоамины, которые затем дегидроциклизацией могут быть превращены в полимеры с индольными циклами в цепи:



В данной статье изложены результаты изучения первой стадии этой реакции, приводящей к образованию линейных поликетоаминов. Поликетоамины были синтезированы нами из 4,4'-бис-(бромацетил)бензола и 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида и 4,4'-диаминодифенила (бензидина), 4,4'-диаминодифенилоксида, 4,4'-диаминодифенилметана, 4,4'-бис-(метиламино)дифенилметана и 3,3-бис-(4-аминофенил)фталида (анилин-фталеина).

Прежде чем приступить к синтезу линейных поликетоаминов, мы получили и исследовали ряд модельных соединений (табл. 1). В частности, нами получены и охарактеризованы 4,4'-бис-(фениламино)-N,N'-диацетилдифенилоксид (табл. 1, № 2) из анилина и 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида и 4,4'-бис-(фениламино)-N,N'-диацетилбензол (табл. 1, № 1) из анилина и 4,4'-бис-(бромацетил)бензола по методике, описанной в литературе [4] для фениламино-N-ацетилбензола.

Строение полученных соединений было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектре в области 1690 см^{-1} имеется полоса поглощения, характерная для карбонильной группы, и в области 3400 см^{-1} — полоса валентных колебаний N — H.

Нами был также разработан синтез не описанных в литературе модельных соединений на основе *α*-галоидметилкетонов и ароматических

Таблица 1

Синтез и свойства модельных соединений

№ п/п	Формула соединений	Исходные вещества		Условия проведения реакции		Выход, %	Свойства модельных соединений					
		ароматический амин	α -галоидмегилкетон	растворитель	температура и время		растворимость*					
							ДМФА	ГМФА	ТХЭ	диоксан		
1	<chem>Nc1ccc(C(=O)c2ccc(Nc3ccc(C(=O)c4ccc(Oc5ccc(C(=O)Nc6ccc(C)c6)cc5)cc4)cc3)cc2)cc1</chem>	<chem>Nc1ccc(C)cc1</chem>	<chem>BrC(=O)c2ccc(C(=O)c3ccc(Oc4ccc(C(=O)Nc5ccc(C)c5)cc4)cc3)cc2Br</chem>	Анилин	20° — 1 час	75	193—195	p	p	p	C 77,34 H 6,16 N 7,32	C 76,72 H 5,85 N 8,13
2	<chem>Nc1ccc(C(=O)c2ccc(Oc3ccc(C(=O)Nc4ccc(C)c4)cc3)cc2)cc1</chem>	То же	<chem>BrC(=O)c2ccc(Oc3ccc(C(=O)Nc4ccc(C)c4)cc3)cc2Br</chem>	То же	То же	66	186—188	p	p	p	C 76,71 H 5,59 N 6,36	C 77,04 H 5,54 N 6,44
3	<chem>Nc1ccc(C(=O)Nc2ccc(C)c2)cc(C(=O)Nc3ccc(C)c3)cc1</chem>	<chem>H2Nc1ccc(C)c1</chem>	<chem>c1ccc(C(=O)Br)cc1</chem>	ДМАА	20° — 2 часа, 10° — 10 час.	83	В предварительно нагретом блоке 225—230	p	n	n	C 80,16 H 5,36 N 6,07	C 79,98 H 5,80 N 6,42
4	<chem>Nc1ccc(C(=O)c2ccc(Oc3ccc(C(=O)Nc4ccc(C)c4)cc3)cc2)cc1</chem>	<chem>H2Nc1ccc(Oc2ccc(C(=O)Nc3ccc(C)c3)cc2)c1</chem>	То же	То же	85	В предварительно нагретом блоке 232—235	p	n	n	C 77,53 H 5,16 N 5,87	C 77,04 H 5,54 N 6,41	
5	<chem>Nc1ccc(C(=O)Nc2ccc(CHc3ccc(Nc4ccc(C)c4)cc3)cc2)cc1</chem>	<chem>H2Nc1ccc(CHc2ccc(Nc3ccc(C)c3)cc2)c1</chem>	»	ГМФА	20° — 4 часа, 50° — 7 час., 80° — 3 часа	88	В предварительно нагретом блоке 150—155	p	p	p	C 79,01 H 5,93 N 7,05	C 80,16 H 6,03 N 6,44
6	<chem>Nc1ccc(C(=O)Nc2ccc(CHc3ccc(Nc4ccc(C)c4)cc3)cc2)cc1</chem>	<chem>CH3</chem>	<chem>CH3</chem>	»	То же	93	118—120	p	p	p	C 80,39 H 7,05 N 5,97	C 80,50 H 6,53 N 6,05

* Обозначения: ДМФА — диметилформамид; ДМАА — диметилацетамид; ГМФА — гексаметилфосфамид; ТХЭ — тетрахлорэтан. р — растворим; н — нерастворим.

Таблица 2

Синтез и свойства поликетоаминов — $[-RN-Ar-NR-CH_2-CO-Ar'-CO-CH_2-]_n$ —, полученных поликонденсацией в ГМФА при 20° в инертной атмосфере

№ п/п	Исходные вещества		Выход, %	т. пл. (в капилляре), $^\circ\text{C}$	Свойства полимеров				приведенная вязкость при 25° 0,5%-ного раствора в ТХЭ/Ф, дл/г
	ароматический диамин	ди- α -галоидметилкетон			растворимость *	H_2SO_4	ДМФА, ДМАА, ГМФА	ТХЭ/Ф	
1			76	>400	p	n	n	n	—
2	То же		70	То же	p	n	n	n	—
3		То же	76	» »	p	n	ч. р.	n	0,14 (0,43%-%ного раствора)
4		» »	90	» »	p	n	ч. р.	p	0,20 (0,40%-%ного раствора)
5		» »	90	» »	p	n	n	n	—
6**	То же	» »	75	в предварительно нагретом блоке 250—260	p	p	p	p	0,15
7***		» »	95	145—155	p	p	p	p	0,35

* Обозначения: ТХЭ/Ф — смесь тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу); ч.р. — частично растворим. Другие обозначения см. табл. 1.

** Полимер был выделен в виде его солянокислой соли.

*** Поликонденсацию проводили при следующем температурном режиме: 20° — 1 час; 50 — 60° — 5 час.; 70 — 80° — 5 час.; 90 — 100° — 3 часа.

диаминов. В качестве α -галоидметилкетона был взят бромацетофенон, а в качестве второго исходного — все указанные выше ароматические диамины.

Было показано (табл. 1, №№ 3—6), что при проведении реакции в аprotонных диполярных растворителях, таких как диметилацетамид (ДМАА) и гексаметилфосфамид (ГМФА) при нагревании до 100° в течение нескольких часов выход указанных соединений составлял от 70 до 90%.

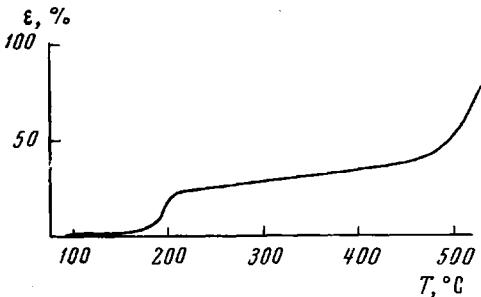


Рис. 1

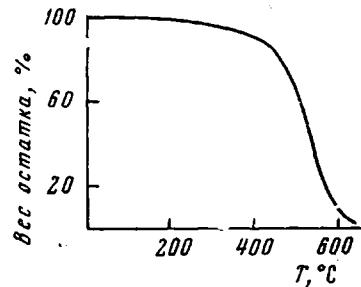


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханическая кривая поликетоамина на основе бензидина и 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида, снятая на воздухе при нагрузке 100 г на штангендиаметром 4 мм.

Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ поликетоамина на основе бензидина и 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида, выполненный на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) в динамических условиях при скорости подъема температуры 4,5 град/мин на воздухе

Синтез поликетоаминов проводили в ГМФА, так как образующийся полимер плохо растворим в ДМАА (через несколько минут после начала реакции полимер выпадает из раствора в этом растворителе). Кроме того, известно, что ГМФА обладает более основными свойствами, чем ДМАА, и является лучшим акцептором бромистого водорода, выделяющегося в процессе реакции [5]. Строение полимеров подтверждается их ИК-спектрами, идентичными спектрам модельных соединений. Свойства полученных полимеров и условия их синтеза приведены в табл. 2.

Все полученные поликетоамины, за исключением полимера на основе 4,4'-бис-(метиламино)дифенилметана, неплавки и плохо растворимы в органических растворителях. Термомеханическая и термогравиметрическая кривые полимера на основе бензидина и 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида приведены на рис. 1 и 2.

Растворимость поликетоаминов, полученных на основе одного и того же ди- α -галоидметилкетона (4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида) и различных ароматических диаминов, таких как бензидин, диаминодифенилоксид и анилинфталеин, несколько возрастает при переходе от полимеров бензидина к полимерам анилинфталеина (табл. 2, №№ 2—4). Правда, улучшение растворимости полимера оказалось значительно меньше того, которое мы рассчитывали получить, вводя в полимерную цепь дифенилоксидную группировку, и особенно боковую фталидную группировку, введение которой, например в случае полиамидов, полиимидов и полиарилатов, значительно улучшает их растворимость [6—9].

Растворимые и плавкие полимеры были получены на основе вторичных ароматических диаминов (например 4,4'-бис-(метиламино)дифенилметана), а также при выделении полимеров на основе первичных диаминов, например 4,4'-диаминодифенилметана, из реакционной среды с помощью разбавленной соляной кислоты (~10%-ной) (табл. 2, №№ 6, 7).

Экспериментальная часть

Используемые в работе ДМАА и ГМФА сушили пятиокисью фосфора и перегоняли в вакууме. Константы их соответствовали литературным данным.

Бромацетофенон, 4,4'-бис-(бромацетил)бензол и 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксид были синтезированы по методикам, описанным в работах [10—14], и имели температуры плавления, хорошо согласующиеся с литературными данными.

Анилин и бензидин перегоняли в вакууме. Константы их соответствовали литературным данным.

Другие диамины, используемые в работе, были синтезированы по методикам, описанным в [15—18], и имели температуры плавления, хорошо согласующиеся с литературными данными.

4,4'-бис-(Фениламино)-N,N'-диацетилдифенилоксигид. 0,5 г 4,4'-бис-(бромацетил)-дифенилоксида растворяли в 9 мл анилина при комнатной температуре при перемешивании в токе инертного газа. Через 5 мин. после растворения 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида из реакционной смеси выпадал бледно-желтый осадок. Перемешивание продолжали еще в течение 1 часа и затем выливали реакционную смесь в этанол. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом, 2%-ным водным раствором соляной кислоты, водой, этанолом и перекристаллизовывали из смеси бензола с этанолом (1:1 по весу). Выход составлял 70% от теоретич., т. пл. 186—188°.

Найдено, %: С 76,71; Н 5,59; N 6,36. $C_{28}H_{24}O_2N_2$. Вычислено, %: С 77,04; Н 5,54; N 6,41.

N,N'-Дифенилбензидин. К раствору 0,37 г бензидина в 5 мл ДМАА при комнатной температуре прибавляли 0,80 г бромацетофенона. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в токе инертного газа в течение ~ 3 час., а затем при 100° в течение ~ 10 час. и выливали в смесь воды с этанолом. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали раствором уксусной кислоты в воде (1:30 по весу), водой, этанолом и эфиром. Выход составлял 70% от теоретич., т. пл. 228—230° (в предварительно нагретом блоке).

Найдено, %: С 80,16; Н 5,38; N 6,07. $C_{28}H_{24}O_2N_2$. Вычислено, %: С 79,78; Н 5,80; N 6,42.

Синтез поликетоамина на основе бензидина и 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида. К раствору 1,34 г 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида в 14,5 мл ГМФА прибавляли 0,60 г бензидина и перемешивали реакционную смесь в токе инертного газа при комнатной температуре ~ 6 час. Реакционную смесь выливали в метанол, выпавший полимер отфильтровывали, промывали раствором уксусной кислоты в воде (1:30 по весу), водой, этанолом и сушили в вакууме при 30—40°. Выход поликетоамина — 76% от теоретич.; полимер не плавится до 400° (после 400° — разлагается).

Найдено, %: N 6,17. ($C_{28}H_{22}O_3N_2$). Вычислено, %: N 6,45.

Синтез поликетоамина на основе 4,4'-бис-(метиламино)дифенилметана и 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида. К раствору 0,55 г 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида в 7,5 мл ГМФА прибавляли 0,30 г 4,4'-бис-(метиламино)дифенилметана и перемешивали в токе инертного газа при комнатной температуре в течение 1 часа, затем при 50—60° — 6 час., при 70—80° — 6 час. и при 100° — 3 часа. Реакционную смесь выливали в метанол, выпавший полимер отфильтровывали, промывали метанолом, водой, этанолом и сушили в вакууме при 30—40°. Выход поликетоамина — 95% от теоретич.; полимер плавится в капилляре при 145—155°, приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3:1 по весу) 0,35 дж/г. Полимер хорошо растворим в амидных растворителях и в смеси тетрахлорэтана с фенолом.

Найдено, %: N 6,19. $C_{31}H_{28}O_3N_2$. Вычислено, %: N 5,88.

Выводы

Взаимодействием 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида и 4,4'-бис-(бромацетил)бензола с различными ароматическими диаминами получен новый тип гетероцепенных полимеров — поликетоамины и изучены их свойства.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
9 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, 37, 2024, 1968.
2. A. D. Delman, J. Macromolek. Sci. Reviews in Makromolek. Chem., C2, 153, 1968.
3. Гетероциклические соединения, Изд-во иностр. лит., т. 3, 1954, стр. 5.

4. R. Möhlau, Ber., **14**, 172, 1881; **25**, 2860, 1892.
 5. H. Normant, Angew. Chem. internat. Edit., **6**, 1046, 1967.
 6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед. **4**, 339, 1962.
 7. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед. **8**, 809, 1966.
 8. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., **A9**, 658, 1967.
 9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
 10. Препартивная органическая химия, изд-во «Химия», 1964, стр. 824.
 11. F. Kröcke, I. Vogt, Chem. Ber., **86**, 1132, 1953.
 12. P. Ruggli, E. Gassendmeier, Helv. Chim. Acta, **22**, 496, 1939; **24**, 9, 1941.
 13. D. T. Langone, H. Howard, J. Polymer Sci., **A3**, 3117, 1965.
 14. O. V. Schickh, Ber., **69**, 242, 1936.
 15. C. Hauesermann, H. Teichmann, Ber., **29**, 1446, 1896.
 16. J. Brown, Ber., **41**, 2148, 1908.
 17. M. H. Hubacher, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5885, 1951.
 18. Препартивная органическая химия, изд-во «Химия», 1964, стр. 788.
-

POLYKETOAMINES AS NOVEL TYPE OF HETEROCHAIN POLYMERS

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, A. S. Lebedeva, I. A. Bulgakova

Summary

Polyketoamines, which are the novel type of heterochain polymers, have been obtained by reaction of 4,4'-*bis*-(bromacetyl)diphenyloxide and 4,4'-*bis*-(bromacetyl)benzenes with different aromatic diamines in hexamethylphosphamide medium. All the polyketamines except the one based on 4,4'-*bis*-(methylamino)-diphenylmethane are infusible and hardly soluble in organic solvents. The soluble and fusible polymers have been prepared on the basis of secondary aromatic diamines (e. g. 4,4'-*bis*-(methylamino)diphenylmethane or by separation of the polymers on the basis of the primary diamines (e. g. 4,4'-diaminodiphenylmethane) with 10% HCl from the reaction mixture. Yield of the polymers 76—95% from the theoretical.
