

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

Том (A) XVI

1974

№ 7

УДК 541.64:542.954

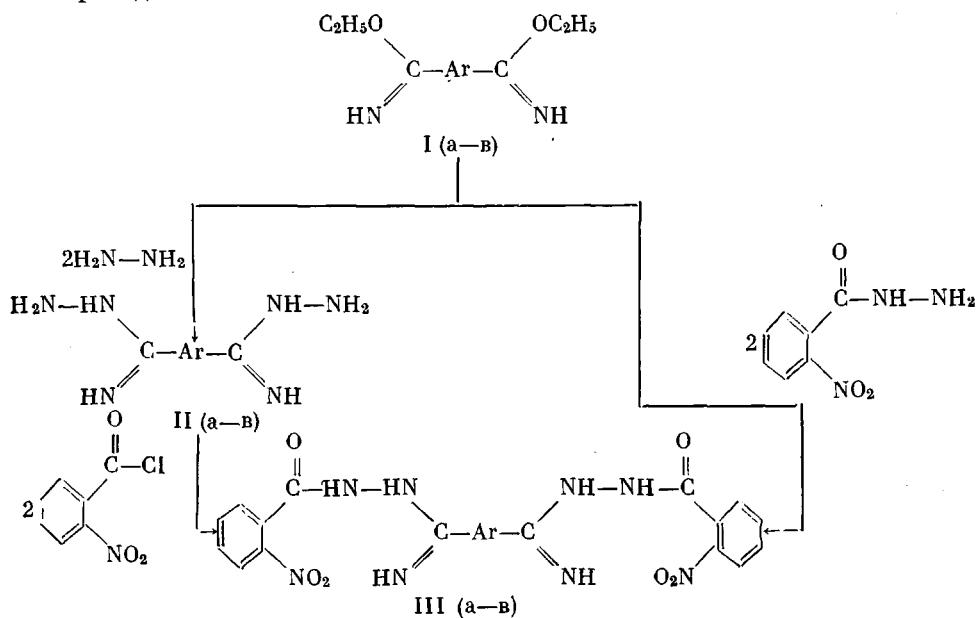
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТРИАЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ**

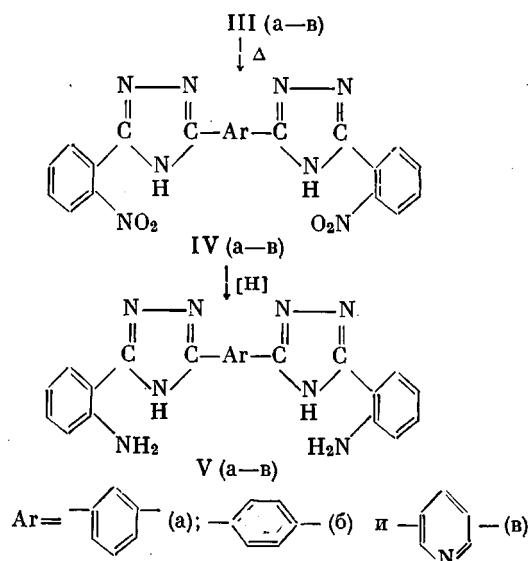
*B. B. Коршак, A. L. Русанов, D. Г. Иремашвили,  
И. В. Журавлева, Е. Л. Баранов*

Взаимодействием ароматических диаминов, содержащих в *ортоположениях* к аминогруппам 1,2,4-триазольные циклы, с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот методом низкотемпературной поликонденсации в гексаметилфосфорамиде получены поли-*o*-амидо-триазолы, растворимые в полярных растворителях. Термической циклодегидратацией полученных полимеров при 350–375° в вакууме получен ряд ароматических политриазолохиназолинов, растворимых в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CF<sub>3</sub>COOH. Методами динамического и изотермического термогравиметрического анализа показано, что политриазолохиназолины обладают высокой термоокислительной устойчивостью.

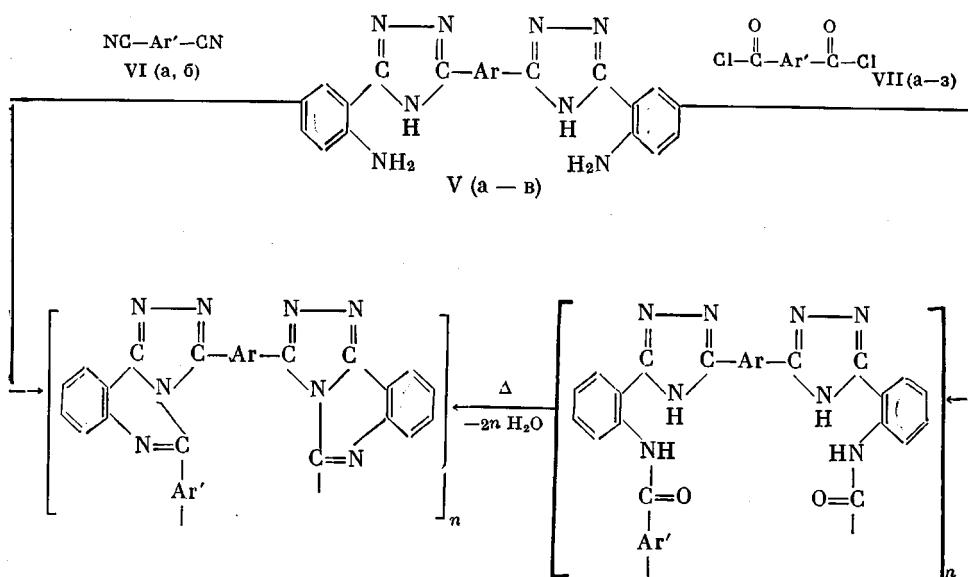
Продолжая ранее начатые исследования в области новых гетероциклических полимеров — политриазолохиназолинов [1–4], мы синтезировали ряд полимеров этого класса взаимодействием арилен-*bis*-[5-(*o*-аминофенилен)-1,2,4-триазолилов-(3)] с ароматическими дикарбоновыми кислотами или их производными в условиях двухстадийной полипицикллизации или одностадийной реакции в среде полифосфорной кислоты (ПФК).

Синтез исходных диаминов — 1,3-*bis*-[5-(*o*-аминофенилен)-1,2,4-триазолил-(3)]бензола (V<sub>a</sub>), 1,4-*bis*-[5-(*o*-аминофенилен)-1,2,4-триазолил-(3)]бензола (V<sub>b</sub>), 2,6-*bis*-[5-(*o*-аминофенилен)-1,2,4-триазолил-(3)]пиридина (V<sub>b</sub>) — осуществляли двумя путями [5], принципиальная применимость которых показана ранее [2–4]. Общая схема синтеза указанных диаминов приведена ниже.

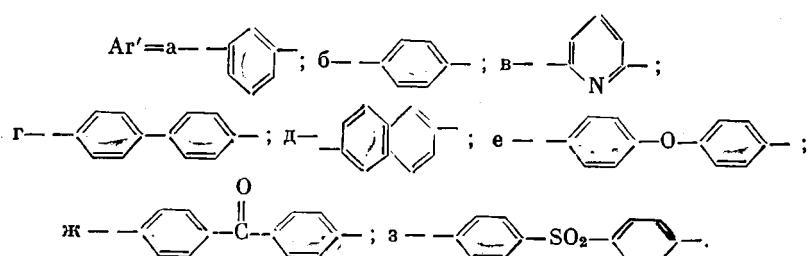




Синтез полимеров проводили по следующей схеме:



где  $Ar$  то же, что и выше:



Синтез политетриазолохиназолинов в среде ПФК [1, 3, 4] осуществляли взаимодействием V(а, б) с динитрилами изофталевой и терефталевой кислот. Полученные полимеры обладали сравнительно высокими вяз-

костными характеристиками ( $\eta_{\text{пр}}=0,62-1,2 \text{ дL/g}$ ), однако растворялись только в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что в значительной степени затрудняло их переработку в изделия. Поэтому основное внимание в ходе данного исследования уделяли двухстадийному методу синтеза полигидрохиноназолинов.

Первую стадию — синтез полигидрохиноназолов — осуществляли взаимодействием V(а-в) с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в гексаметилфосфорамиде (ГМФА) с добавкой  $\text{LiCl}$  или без нее.

При проведении поликонденсации в других биполярных аprotонных растворителях (DMAA, N-метил-2-пирролидоне и т. д.) наиболее жесткоцепные полимеры выделялись из реакционных растворов, что препятствует

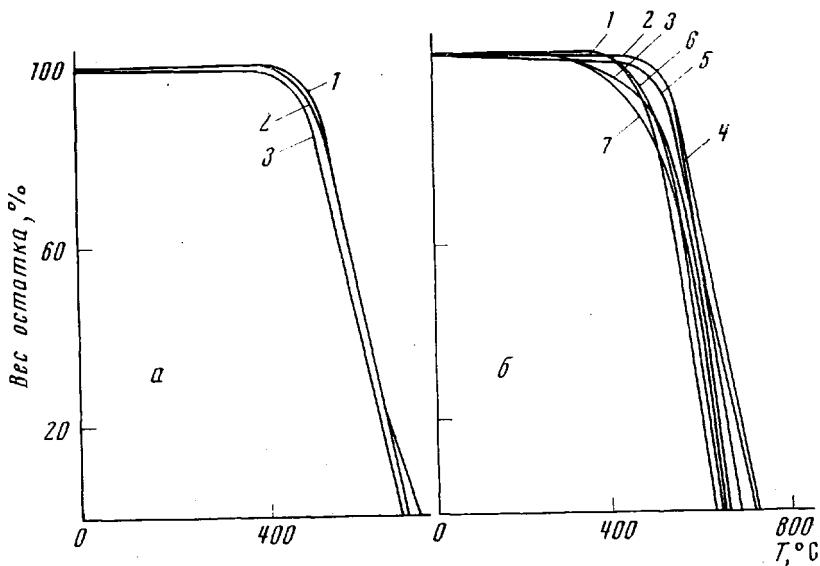


Рис 1. Кривые динамического ТГА полигидрохиноназолинов на основе:  
а — VII<sub>6</sub> и диаминов V<sub>a</sub> (1), V<sub>b</sub> (2) и V<sub>c</sub> (3); б — V<sub>a</sub> и дихлорангидридов VII<sub>b</sub> (1), VII<sub>a</sub> (2), VII<sub>a</sub> (3), VII<sub>d</sub> (4), VII<sub>J</sub> (5), VII<sub>b</sub> (6) и VII<sub>e</sub> (7)

вовало достижению высоких степеней превращения в этих процессах.

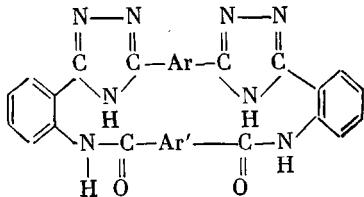
Строение синтезированных полимеров было доказано данными элементного анализа, а также сравнением их ИК- и УФ-спектральных характеристик с соответствующими характеристиками модельных соединений.

В ИК-спектрах полимеров содержатся максимумы поглощения в области 1640–1670  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для  $-\text{CO}-\text{амидной}$  связи, а также в области 2800–3400  $\text{cm}^{-1}$ , приписываемые связи  $-\text{NH}-\text{триазольного цикла}$  и амидной группы. ИК-спектры полимеров почти полностью идентичны ИК-спектрам ряда модельных соединений, описанных ранее [5, 6].

Поли-(*o*-амидо)триазолы — порошкообразные вещества, окрашенные в цвета от белого до светло-коричневого и растворимые, в зависимости от их строения, в гексаметилфосфорамиде, трифтормукусной, муравьиной и серной кислотах.

Сравнительно невысокие вязкостные характеристики полученных полимеров ( $\eta_{\text{пр}}=0,28-0,72 \text{ дL/g}$ ) могут быть связаны как с низкой нуклеофильной реакционной способностью использованных диаминов, так и с возможностью образования, наряду с линейными макромолекулами, различных макроциклов, простейшие из которых могут быть изображены

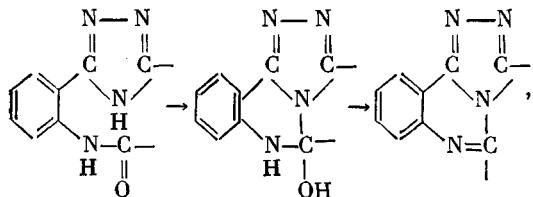
следующим образом:



Вследствие невысоких вязкостных характеристик полимеров из их растворов были получены лишь хрупкие пленки.

Рентгеноструктурный анализ поли-(*o*-амидо)триазолов показал, что эти полимеры частично кристалличны; они начинают размягчаться, согласно данным термомеханического анализа в интервале 300–350°.

Дифференциальный термический анализ, дифференциальный и интегральный термогравиметрические анализы типичного поли-(*o*-амидо)триазола — продукта взаимодействия Va с IIIб показали, что этот полимер теряет в весе в температурных интервалах 60–150, 300–350 и выше 475°. Потеря веса в области 60–150° связана, вероятно, с удалением адсорбционной влаги; потеря веса при 300–350° — с протеканием процесса циклизации (*o*-амидо)триазольных фрагментов в триазолохиназолиновые



а потеря веса выше 470° — с протеканием процесса деструкции политриазолохиназолинов.

Синтезированные поли-(*o*-амидо)-триазолы циклодегидратировали до соответствующих политриазолохиназолинов в вакууме (0,5 torr) при 350–375° в течение 12 час. Режимы циклизации полимеров приведены в экспериментальной части.

Строение политриазолохиназолинов было подтверждено данными элементного, а также УФ- и ИК-спектральных анализов. Спектральные характеристики полимеров находятся в соответствии со спектральными характеристиками модельных соединений [5, 6].

Циклизация поли-(*o*-амидо)триазолов сопровождается исчезновением в их ИК-спектрах максимумов поглощения амидных связей и связей  $-\text{NH}$ -триазольного цикла (1640–1670 и 2800–3400  $\text{cm}^{-1}$ ), а также появлением максимума поглощения в области 1380  $\text{cm}^{-1}$ , приписываемого третичному атому азота. Согласно данным УФ-спектрального анализа, циклизация сопровождается значительным увеличением интенсивности поглощения, указывающим на образование полимеров с более высокой системой сопряжения.

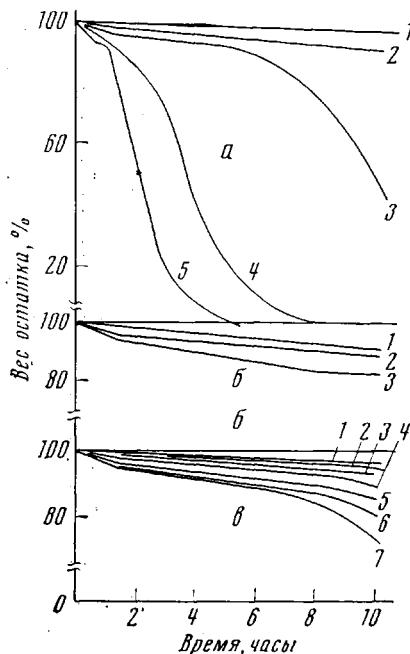


Рис. 2. Кривые изотермического ТГА на воздухе политриазолохиназолинов на основе:

*д* — Va и Vб при 400 (1), 425 (2), 450 (3), 475 (4) и 500° (5); *б* — VIIб и Vб (1), Va (2), Vb (3) при 425°; *в* — Va и VIIб (1), VIIa (2), VIIг (3), VIIд (4), VIIж (5), VIIз (6) и VIIе (7) при 425°

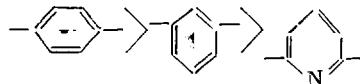
Полученные политриазолохиназолины — коричневые порошкообразные вещества, растворимые в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, циклизация сопровождается ростом упорядоченности этих полимеров — все политриазолохиназолины кристалличны.

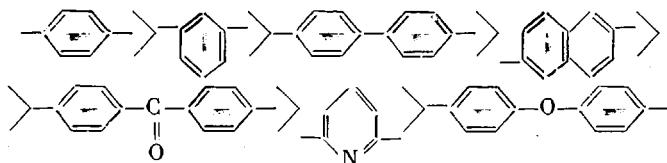
Термомеханические кривые указывают на то, что эти полимеры размягчаются в интервале 400—450°.

Температуры разложения политриазолохиназолинов определяли в условиях динамического и изотермического термогравиметрического анализа на воздухе. Согласно данным динамического анализа ( $\Delta T=4,5$  град./мин), полимеры начинают разлагаться на воздухе (потеря веса 10%) при 460—540° (рис. 1).

Согласно данным изотермического анализа (воздух, 10 час.), наиболее термостойкие полимеры почти не теряют в весе при 425°; при более высоких температурах наблюдается их весьма заметное разложение (рис. 2). Сравнение полимеров, полученных на основе различных диаминов и терефталоилхлорида (рис. 2, б), показало, что термостойкость полимеров уменьшается в зависимости от остатка диамина в ряду



Сравнение полимеров, полученных на основе Va и дихлорангидридов различных дикарбоновых кислот (рис. 2, в), показало, что введение в макромолекулы «шарнирных» групп приводит к значительному уменьшению термических характеристик полимеров; это находится в согласии с ранее полученными результатами [7]. Изучение влияния строения кислотного остатка на устойчивость политриазолохиназолинов в условиях изотермического термоокисления показало, что термостойкость полимеров убывает в следующей последовательности:



Из растворов некоторых политриазолохиназолинов в трифторуксусной кислоте были получены хрупкие пленки.

### Экспериментальная часть

Бисиминоэтиловый эфир изофталевой кислоты (Ia) получали по методике [8] и очищали кристаллизацией из сухого эфира при охлаждении последнего до  $-15$ — $-20^\circ$ ; т. пл. 71° (лит. данные 71° [8]).

Бисиминоэтиловый эфир терефталевой кислоты (Ib) получали по методике [9] и очищали кристаллизацией из сухого серного эфира; т. пл. 105° (лит. данные 102,5—103,5° [9]).

Дихлоргидрат бисиминоэтилового эфира пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты получали по следующей методике. 12,9 г (0,1 моля) динитрила пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты, синтезированного по [10], 250 мл безводного диоксана и 15 мл сухого спирта при  $0^\circ$  насыпали сухим  $\text{HCl}$  в течение 14—16 час. Реакционную смесь выдерживали 5 суток при  $0^\circ$ , образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали серным эфиром, сушили; т. пл. 110°. Выход 87%. Найдено, %: C 44,83; H 5,69; N 14,25; Cl 24,01.  $\text{C}_{11}\text{N}_3\text{H}_{15}\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Вычислено, %: C 44,89; H 5,78; N 14,29; Cl 24,15.

Бисиминоэтиловый эфир пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (Ia) получали следующим образом. Дихлоргидрат бисиминоэтилового эфира пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты растворяли в охлажденной до  $0^\circ$  дистиллированной воде, затем обрабатывали 30%-ным раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$  до нейтральной реакции, получая свободный бисиминоэтиловый эфир пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты. Продукт очищали кристаллизацией из сухого серного эфира; т. пл. 67°; выход 90%. Найдено, %: C 59,92; H 6,70; N 19.  $\text{C}_{11}\text{N}_3\text{H}_{15}\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 60; H 6,78; N 18,99.

Гидразид *o*-нитробензойной кислоты синтезировали по методике [11] и очищали кристаллизацией из этанола; выход 95%; т. пл. 123° (лит. данные 123° [11]).

Бисамидразон изофталевой кислоты (IIa) синтезировали по методике [5] и кристаллизовали из ацетонитрила; при 150° продукт становится оранжевым, а при 280° – бесцветным [5].

Бисамидразон терефталевой кислоты (IIb) получали по методике [12]; продукт не плавится; при 180° окрашивается в оранжевый цвет, а при 300° вещество становится бесцветным, что согласуется с литературными данными [12].

Бисамидразон пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (IIv) получали по [13] и очищали перекристаллизацией из воды; т. пл. 231° (в предварительно нагретом до 210° блоке). Лит. данные т. пл. 231° (с разложением) [13].

*Bis-(o-nitrobenzoil)-amidrazones (III(a–v))* получали следующими путями: а) 0,1 моля бисаминоэтилового эфира дикарбоновой кислоты (III(a–v)) кипятили с 0,2 молями гидразида *o*-нитробензойной кислоты в 300 мл этанола. Выделяющиеся при кипячении желтые вещества отфильтровывали и кристаллизовали; б) к перемешиваемой смеси 0,01 моля бисамидразона ароматической дикарбоновой кислоты (II(a–v)), 30 мл диметилацетамида и 2,12 г (0,02 моля) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> прикапывали при 0° 0,02 моля хлорангидрида *o*-нитробензойной кислоты. Реакционную смесь перемешивали 3 часа и выливали в ледяную воду; при этом выделялись желтые продукты, идентичные продуктам, синтезируемым методом «а». Свойства продуктов приведены в [5]. Арилен-*bis-[5-(2-nitrophenyl)-1,2,4-triazolyls-3]* (IV(a–v)) получали термообработкой III(a–v) в вакууме (0,5–1 тор). Условия синтеза и основные характеристики IV(a–v) приведены в [5].

V(a–v) получали восстановлением IV(a–v) гидразин-гидратом на никеле Ренея в кипящем этаноле в течение 4–6 час. [5]. Основные свойства продуктов приведены в [5].

Синтез и очистку дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот (VII(a–z)) проводили по известным методикам.

Синтез поли-*o*-амидотриазолов осуществляли по следующей общей методике. В четырехгоршую колбу емкостью 50 мл, снабженную механической мешалкой, термометром, вводом для аргона и воронкой для загрузки дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, помещали 0,01 моля арилен-*bis-[5-(o-аминофенил)-1,2,4-триазолила-3]*, заливали 30 мл гексаметилфосфорамида, содержащего 5% LiCl, и перемешивали до полного растворения. Затем при интенсивном перемешивании добавляли эквимолянное количество дихлорангидрида соответствующей ароматической дикарбоновой кислоты. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 6–8 час. Образующийся реакционный сироп выливали в дистilledированную воду. Полимер тщательно отмывали водой до отрицательной реакции на Cl<sup>-</sup>, экстрагировали этанолом 45–50 час. и сушили в вакууме до постоянного веса при 50–60°.

Политриазолохиназолины получали твердофазной циклодегидратацией ароматических поли-*o*-амидотриазолов в вакууме (0,5–1 тор) в следующем режиме: (град./час): 50/1, 100/1, 150/1, 200/1, 250/1, 300/1 и 350–375/12.

Синтез полимеров в ПФК. В трехгоршую колбу, снабженную механической мешалкой и вводом для аргона, загружали 0,01 моля арилен-*bis-[5-(o-аминофенил)-1,2,4-триазолила-3]*, 0,01 моля динитрила ароматической дикарбоновой кислоты и заливали 20 г ПФК. Смесь перемешивали в следующем температурном режиме (град/час): 100/1, 150/1; 200/1; 250/3. Полученные полимеры растворимы только в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и имеют  $\eta_{sp}$  = 0,62–1,2.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 VII 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. *B. B. Коршак, A. L. Русанов, Ц. Г. Иремашвили*, Авт. свид. 413847, 1973; Бюлл. изобретений, 1970, № 10.
2. *B. B. Коршак, A. L. Русанов, Е. Л. Баранов, Ц. Г. Иремашвили, Т. Б. Бежуашвили*, Докл. АН СССР, 196, 1357, 1971.
3. *P. M. Hergenrother*, Polymer Preprints, 12, 255, 1971.
4. *P. M. Hergenrother*, J. Polymer Sci., 9, A-2, 2377, 1971.
5. *B. B. Коршак, A. L. Русанов, Ц. Г. Иремашвили, И. В. Журавлева, С. С. Гитис, Е. Л. Вулах, В. М. Иванова*, Химия гетероциклич. соед., 1973, 1574.
6. *B. B. Коршак, A. L. Русанов, Ц. Г. Иремашвили*, Авт. свид. 334219, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 12.
7. *W. Wrasidlo*, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1107, 1970.
8. Яп. пат. 15991, 1968.
9. *Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович, Г. И. Браз, Г. П. Базов*, Ж. общ. химии, 34, 3709, 1964.
10. *H. Mayer*, Monatsh. 24, 205, 1903.
11. *R. Curtius, R. Trachmann*, J. prakt. Chem., 2, 168, 1895.
12. *W. Ried, P. Schomann*, Ann., 714, 128, 1968.
13. *P. M. Hergenrother*, J. Polymer Sci., 7, A-1, 945, 1969.