

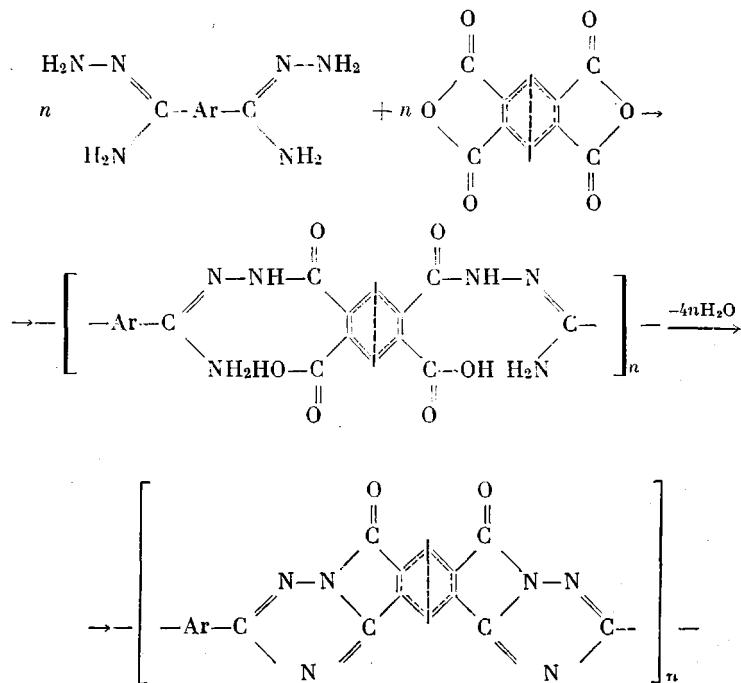
УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕКОТОРЫХ ПОЛИБЕНЗОИЛЕН-S-ТРИАЗОЛОВ

*A. Л. Русланов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашвили,
В. В. Коршак*

Низкотемпературным взаимодействием бисамидразонов дикарбоновых кислот с диангидридами тетракарбоновых кислот в ДМСО получены высокомолекулярные пленкообразующие поли-(*o*-карбокси)бензоиламидразоны. Твердофазной циклодегидратацией синтезированных полимеров получены полибензоилиен-S-триазолы. Показано, что полибензоилиен-S-триазолы являются пространственными структурами, нерастворимыми в органических и кислотных растворителях, не размягчающимися до 400° и претерпевающими деструкцию при 400°. Сравнительно низкая термостойкость полибензоилиен-S-триазолов связана с дефектностью их структуры и низкой устойчивостью гетероциклов, входящих в основные цепи макромолекул.

Ранее [1] был предложен метод синтеза новых «блок-лестничных» полимеров — полибензоилиен-S-триазолов —, заключающийся в многостадийной полициклоцензации бисамидразонов ароматических дикарбоновых кислот с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот по схеме



Впоследствии указанный процесс был использован в [2] для синтеза некоторых представителей полибензоилиен-S-триазолов, однако в литературе отсутствуют систематизированные данные о синтезе и свойствах этого класса полигетероариленов.

Между тем, у полибензоилен-S-триазолов имеются по меньшей мере два серьезных преимущества перед их наиболее близкими аналогами – полибензоиленбензимидазолами [3].

1. В отличие от бис-(*o*-фенилендиаминов), используемых для получения полибензоиленбензимидазолов, бисамидразоны дикарбоновых кислот являются соединениями с неэквивалентными по реакционной способности соседними нуклеофильными центрами. Это обстоятельство определяет возможность осуществления их взаимодействия с диангидридами тетракарбоновых кислот без нежелательных процессов желатинизации [4, 5] и, кроме того, позволяет осуществлять прибавление диангидридов тетракарбоновых кислот к растворам бисамидразонов в твердом виде, что, как известно [6], позволяет получать полимеры с большими молекулярными весами.

2. Существенной проблемой использования бис-(*o*-фенилендиаминов) является малая доступность и легкая окисляемость наиболее интересного представителя этого класса нуклеофилов – 1,2,4,5-тетрааминонензола; в то же время, аналогичные ему по строению бисамидразоны изомерных фталевых кислот являются устойчивыми к окислению соединениями, получающимися с высокими выходами из иминоэтиловых эфиров соответствующих дикарбоновых кислот. Эти обстоятельства определили продолжение исследования в области синтеза и свойств полибензоилен-S-триазолов; основные результаты проведенного исследования приведены в данной работе.

Синтез полибензоилен-S-триазолов был осуществлен в соответствии с вышеупомянутой схемой, т. е. путем мягкого взаимодействия бисамидразонов дикарбоновых кислот с диангидридами тетракарбоновых кислот и последующей твердофазной поликлиодегидратацией образующихся поли(*o*-карбокси)бензоиламидразонов при повышенных температурах.

В качестве бисамидразонов дикарбоновых кислот были использованы соответствующие производные терефталевой, изофталевой, 2,6-пиридиндикарбоновой и щавелевой кислот; диангидриды тетракарбоновых кислот – пиromеллитовой, 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой, 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой и 3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой.

Для выбора оптимальных условий синтеза полимеров и идентификации их строения был осуществлен синтез ряда модельных соединений, основные характеристики которых приведены в [7].

Синтез поли(*o*-карбокси)бензоиламидразонов был осуществлен взаимодействием бисамидразонов с диангидридами тетракарбоновых кислот в полярных аprotонных растворителях – ДМСО, ДМАА, ДМФА. Наилучшие результаты, как и при синтезе поли(*o*-карбокси)амидов [6], были получены при проведении процесса в среде ДМСО, что находится в соглашении с [2].

Аналогично реакциям диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами [8] и бис-(*o*-фенилендиаминами) [9] взаимодействие диангидридов (например, пиromеллитового) с бисамидразонами характеризуется появлением интенсивной окраски в момент ввода диангидрида в реакционную смесь, что, согласно данным [8], обусловлено образованием комплексов с переносом заряда.

Изучение зависимости вязкостных характеристик поли(*o*-карбокси)-бензоиламидразонов от условий их получения показало, что полимеры с наивысшими вязкостными характеристиками получены при взаимодействии эквимольных количеств исходных состояний, температуре 10–20° и концентрации исходных соединений 0,60–0,65 моль/л.

В связи с высокой нуклеофильной реакционной способностью бисамидразонов [10] вязкость реакционной системы быстро нарастала по мере введения диангидридов тетракарбоновых кислот, что позволяло получить во всех случаях через 10–15 мин. после окончания прибавления диангидридов вязкие однородные прозрачные желтые растворы поли(*o*-карбокси)бензоиламидразонов.

Следует отметить, что гелеобразование в ходе взаимодействия бисамидразонов с диангидридами не наблюдалось за исключением реакций с участием диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и бисамидразона изофталевой кислоты, что, вероятно, связано с реакцией между амидразоном и карбонильной группой бензофенона. Вязкостные характеристики полимеров приведены в таблице. Растворы поли(*o*-карбокси)-

**Приведенная вязкость и температура начала разложения
полибензоилен-S-триазолов**

Обозна- чение полиме- ра	Исходный диангидрид кислоты	* $\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Темпера- тура на- чала раз- ложения, °C **	Обозна- чение полиме- ра	Исходный диангид- рид кислоты	* $\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Темпера- тура на- чала раз- ложения, °C **
Полимеры на основе бисамидра- зонов терефталевой кислоты							
I	Пиромилловый (ПМ)	0,4	390(420)	IX	ПМ	0,63	390(410)
II	3,3',4,4'-Дифенилоксидтет- ракарбоновой (ДФОК)	0,5	380(430)	X	ДФОК	0,75	400(420)
III	3,3',4,4'-Бензофенонететра- карбоновой	0,6	390(420)	XI	БФТК	0,59	380(420)
IV	3,3',4,4'-Дифенилсульфон- тетракарбоновой (ДФСК)	0,43	380	XII	ДФСК	0,38	400(420)
Полимеры на основе бисамидра- зонов изофталевой кислоты							
V	ПМ	0,2	350(400)	XIII	ПМ	0,30	400(440)
VI	ДФОК	0,5	400(430)	XIV	ДФОК	0,39	390(410)
VII	БФТК	0,45	400(420)	XV	БФТК	0,39	390(420)
VIII	ДФСК	0,32	390(420)	XVI	ДФСК	0,43	410(440)

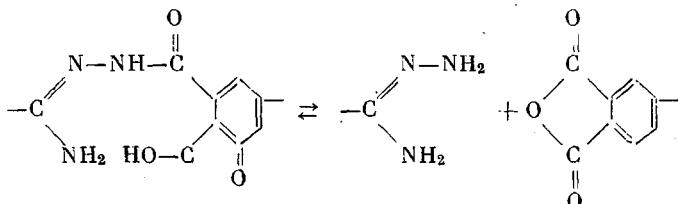
* 0,5%-ный раствор в диметилсульфоксида при 30°.

** За температуру начала разложения принимали температуру 5%-ной потери веса в условиях динамического ТГА на воздухе при скорости нагревания 4,5 град/мин; в скобках приведена температура 10%-ной потери веса.

бензоиламидразонов выливали в сухой ацетон, получая волокнистые полимеры, или поливали на стеклянные пластиинки с последующим удалением ДМСО при 60°/5 тор и получением желтых прочных пленок.

Строение поли-(*o*-карбокси)бензоиламидразонов было доказано данными ИК-спектрального анализа и сравнением их с соответствующими характеристиками модельных соединений [7].

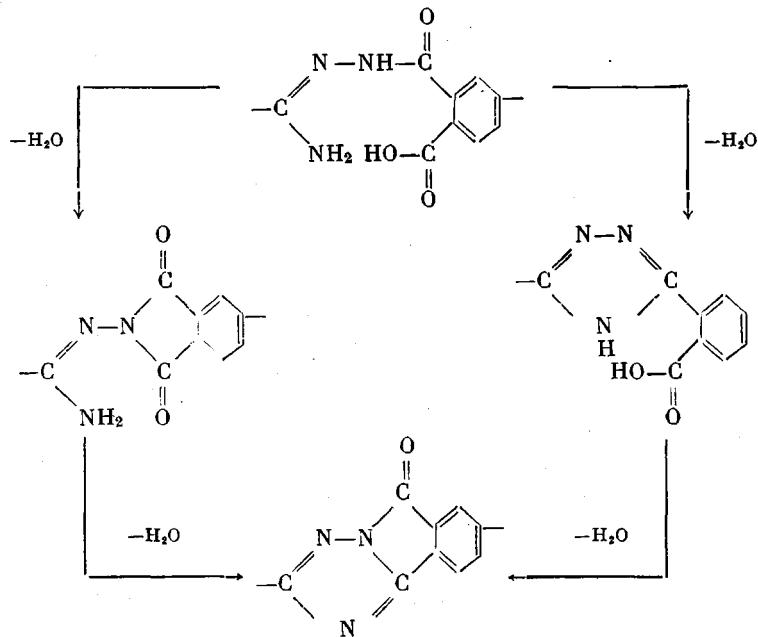
Подобно поли-(*o*-карбокси)амидам [11] и поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)-амидам [9], поли-(*o*-карбокси)бензоиламидразоны сравнительно неустойчивы, что, вероятно, связано как с гидролитической неустойчивостью амидных групп с *o*-карбоксильными заместителями [12], так и с легким сдвигом равновесия



в сторону исходных компонентов под действием различных факторов и, в частности, гидролиза концевых ангидридных [13] и разрушения концевых амидразонных групп. Так, $\eta_{\text{пр}}$ поли-(*o*-карбокси)бензоиламидразона II (таблица) при выдерживании 0,5%-ного раствора полимера в ДМСО на воздухе в течение 5 дней уменьшалась от 0,5 до 0,25 дл/г. Еще более значительное уменьшение вязкостных характеристик полимеров наблюдается при высаждении их в ацетон, вследствие чего вязкостные характеристики поли-(*o*-карбокси)бензоиламидразонов измеряли непосредственно для реакционных растворов, разбавленных до концентрации 0,5%.

Термообработка поли-(*o*-карбокси)бензоиламидразонов (в виде порошков или пленок) в вакууме при медленном подъеме температуры от ком-

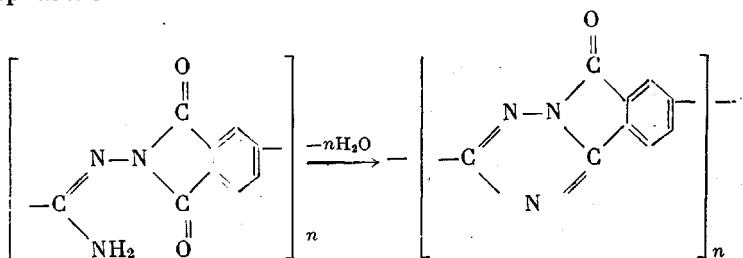
натной до 200° в течение 10 час. сопровождалась, согласно ИК-спектрам, изменением структуры полимеров, связанным с протеканием процесса полициклогидратации. Несмотря на то, что циклогидратация может протекать по двум направлениям — с образованием полиимидоамидинов или поли-(*o*-карбокси)фенил-S-триазолов, в ИК-спектрах продуктов полициклогидратации были найдены только максимумы поглощения, характерные для имидных циклов (720, 1380, 1710 и 1770 см⁻¹); это указывает на протекание циклогидратации в сторону образования полиимидоамидинов.



подобно тому, как при полициклогидратации поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амидов образуются поли-(*o*-амино)имиды [9].

Аналогично поли-(*o*-амино)имидам, полиимидоамидины не растворяются ни в одном из растворителей, что возможно, является следствием образования в процессе твердофазной циклогидратации «спицых» структур — продуктов реакций, рассмотренных ранее на примере поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амидов [14].

Термообработка полученных полимеров при 200–380° в течение 10 час. сопровождается циклизацией полиимидоамидинов до полибензоилен-S-триазолов



Образование полибензоилентриазолов сопровождалось исчезновением в ИК-спектрах полимеров различных максимумов поглощения в области 2600–3400 см⁻¹, приписываемых амидиновым группам, увеличением интенсивности максимума поглощения в области 1770 см⁻¹, а также появлением максимума поглощения, характерного для C=N триазольного цикла (1600–1620 см⁻¹). Подобно полибензоиленбензимидазолам [9, 14], полибензоилентриазолы являются черными порошками или пленками,

окрашенными в черно-красный цвет, нерастворимыми ни в одном из растворителей, включая серную и трифтторуксусную кислоты, что, вероятно, является следствием пространственной структуры полимера. Аналогия с полибензоиленбензимидазолами просматривается и при анализе термических характеристик полибензоилентриазолов — независимо от их строения, эти полимеры в условиях динамического термогравиметрического анализа на воздухе начинали терять в весе (5%) в области 380—410°. Сравнительно низкая термостойкость полимеров определяется, вероятно, их низкой степенью циклизации и низкой прочностью фрагмента $O=C-N$ бензилентриазольного цикла.

Интересно отметить, что полимеры на основе пиromеллитового диангидрида обладают меньшей термостойкостью, чем полимеры на основе диангидридов 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и 3,3',4,4'-тетракарбоксibenзофенона. Это, вероятно, связано с меньшей степенью циклизации первых, обусловленной их повышенной жесткостью.

Согласно данным термомеханического анализа, все исследованные полимеры не деформировались до 400°, т. е. до начала их разложения, что является дополнительным подтверждением пространственной структуры этих полимеров.

Из реакционных растворов большинства поли-(*o*-карбокси)бензоиламидразонов были отлиты прозрачные желтые пленки, однако в процессе термообработки пленок лишь некоторые из них сохраняли удовлетворительные механические свойства. Так, пленки на основе полимеров II и III обладали разрывной прочностью 1000 и 1350 кГ/см² и разрывным удлинением 13 и 7% соответственно.

Синтез исходных соединений. Бисамидразон щавелевой кислоты получали по методике [15] взаимодействием дитиооксамида с гидразингидратом в кипящем этаноле. Выход 60%. При 140° желтоватый продукт окрашивался в оранжевый цвет и обесцвечивался при 250°, что соответствует лит. данным [15].

Бисамидразон изофталевой кислоты получали по методике [2] взаимодействием бисиминоэфира изофталевой кислоты с гидразингидратом в ацетонитриле при 25° в течение 8 час. Выделившийся бисамидразон не подвергали дополнительной очистке. Выход 70%. Продукт окрашивался в оранжевый цвет при 170° и обесцвечивался при 350°.

Бисамидразон терефталевой кислоты получали по методике [16] взаимодействием бисиминоэфира терефталевой кислоты с гидразингидратом в кипящем спирте. Выход 70%. При 185° желтый продукт окрашивался в оранжевый цвет и обесцвечивался при 300°.

Бисамидразон пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты получали по методике [10] взаимодействием динитрила пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты с гидразингидратом в кипящем этаноле. Продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Т. пл. (в предварительно нагретом блоке) 231° (с разл.), что соответствует данным [10].

Пиromеллитовый диангидрид («Schuchardt», ФРГ) очищали сублимацией в вакууме 1—2 тор при 250—260° через силикагель. Т. пл. 287° (лит. данные, т. пл. 286° [17]).

Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилокситетракарбоновой кислоты синтезировали в филиале ИРЕА (г. Олайне). Вещество перекристаллизовывали из анизола и сушили при 100—120° в вакууме 1—2 тор, т. пл. 228—229° (лит. данные, т. пл. 221° [18]).

Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонитетракарбоновой кислоты синтезировали в филиале ИРЕА (г. Рига). После перекристаллизации из анизола и сушики при 100—120° в вакууме вещество имело т. пл. 226° (лит. данные, т. пл. 226° [19]).

Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилсульфона после перекристаллизации из уксусного ангидрида плавился при 287° (лит. данные, т. пл. 286° [20]).

Синтез полимеров. Все поли-(*o*-карбокси)бензоиламидразоны получали по стандартной методике. К раствору 0,01 моля бисамидразона в 15 мл ДМСО при перемешивании в инертной среде при 25° отдельными порциями прибавляли 0,01 моля диангидрида тетракарбоновой кислоты в твердом виде. Полученный через 15 мин. прозрачный вязкий реакционный раствор после 2 час. перемешивания выливали в сухой ацетон; выделившийся волокнообразный полимер отфильтровывали, тщательно промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме (1—2 тор) при комнатной температуре.

Для получения пленок реакционный раствор разбавляли до ~12%, затем поливали на стеклянные подложки и растворитель удаляли в вакууме (1—2 тор при 50—60°).

Полученные поли-(*o*-карбокси)бензоиламиидразоны подвергали термообработке в течение 10 час. при 200° в вакууме 1–2 тор с образованием полииимидаамидинов, а затем при 380° в течение 10 час. с образованием полибензоилентриазолов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2661.
2. H. Kersten, G. Meyer, Makromolek. Chem., 138, 265, 1970.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513, 1971.
4. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 289.
5. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Polimery, 15, 400, 1970.
6. G. M. Bouer, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
7. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашвили, Химия гетероциклических соед., 1974, № 11.
8. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 164, 1293, 1965.
9. Р. Д. Кацарава, Диссертация, 1971.
10. P. M. Hergenrother, H. A. Carlson, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1003, 1970.
11. L. W. Frost, J. J. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
12. M. L. Bender, J. H. Chow, F. Chloupek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1958.
13. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 1963, 1971.
14. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, А. Л. Русанов, О. И. Паресишили, Р. Д. Кацарава, Высокомолек. соед., A14, 186, 1972.
15. G. Dedichen, Chem. Abstrs, 31, 4985, 1937.
16. W. Ried, P. Schomann, Leibigs Ann. Chem., 714, 128, 1968.
17. Словарь органических соединений, т. 3, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 559.
18. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбаумер, В. Г. Шелгаева, Высокомолек. соед., A9, 612, 1967.
19. G. Rabilloud, B. Sillion, G. De Gaudemaris, Makromolek. Chem., 108, 18, 1967.
20. С. А. Закошников, К. Н. Власова, Г. Н. Золотарева, Высокомолек. соед., B9, 234, 1967.