

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ЦИКЛОПРЕВРАЩЕНИЯ
ПОЛИИМИНОИМИДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ орто-АМИНОГРУППЫ В ЦЕПИ**

**Н. Н. Вознесенская, В. Н. Ярош, Э. Н. Телешов,
А. Н. Праведников**

Низкотемпературной поликонденсацией 2,5-дициантантерефталоилхлорида с тетрааминоциридином и тетрааминодифениловым эфиром синтезированы соответствующие полицианаминоамиды, которые термической циклизацией превращены в полиаминоиминоимиды. Показано, что термическая обработка последних при 350–400° приводит к образованию полибензимидазопирролонов. Эти данные подтверждены синтезом и изучением термических циклопревращений модельных соединений.

Известно, что полиимиды, содержащие свободные аминогруппы, подвергаются термической дегидратации и превращаются в полибензимидазопирролоны — термостойкие полимеры с хорошими физико-механическими свойствами [1, 2]. С этой точки зрения представляет интерес исследование возможности протекания подобной реакции в полииминоимидах — полимерах, получаемых изомеризационной циклизацией полицианамидов [3]. В этом случае аминогруппа может взаимодействовать или с имино- или с карбонильной группой иминоимидного цикла, что должно привести к образованию полимера, содержащего имидазо- или имидазоиминоипропионовые структуры (соответственно VII a и VII b на схеме 2).

Для проверки этого предположения в настоящей работе поликонденсацией 2,5-дициантантерефталоилхлорида (2,5-ДЦТФХ) с тетрааминоциридином (ТАП) и 3,3', 4,4'-тетрааминодифениловым эфиром (ТАДФО) получены полицианаминоамиды (ПЦАА) и исследованы их термические превращения. Строение образующихся гетероциклических структур подтверждено синтезом и анализом соответствующих модельных соединений.

Исходные соединения. *o*-Фенилендиамин, т. пл. 102–103° (из хлороформа); *o*-цианбензоилхлорид, т. пл. 71–72° (абс. гексан); 2,3,5,6-тетрааминоциридин гидрохлорид (ТАП·3HCl), т. пл. >360° [4], получен из 3,5-бис-фенилазо-2,6-диаминоциридина с т. пл. 214–315°; 3,3', 4,4'-тетрааминодифениловый эфир гидрохлорид (ТАДФО·4HCl) (из разбавленной HCl), получен из ТАДФО с т. пл. 150–151° [2]; 2,5-дициантантерефталоилхлорид (2,5-ДЦТФХ), т. пл. 195–196° (из абс. бензола) [3].

Модельные соединения. N-(*o*-цианбензоил)-1,2-диамиробензол (I) получен из *o*-фенилендиамина и *o*-цианбензоилхлорида в диметилацетамиде (ДМАА). Выход 56%, т. пл. 159–160°, индивидуальность вещества подтверждена хроматографически (носитель — силуфол, R_f =0,66 (этилацетат), проявление в парах иода). Найдено, %: C 70,91, H 4,72, N 17,68. $C_{14}H_{14}N_3O$. Вычислено, %: C 70,98, H 4,64, N 17,71.

Термическую изомеризацию I в 2-(*o*-аминофенил)-3-иминоизондолинон (II) проводили в расплаве при нагревании до 140–150° в токе аргона в течение 1,5 часа. Полученный желто-зеленый расплав растворяли в абс. бензоле и высаживали абс. гептаном соединение II, очистку которого проводили двукратным переосаждением из раствора в абс. бензоле. Индивидуальность вещества подтверждена хроматографически (носитель SiO_2 , R_f =0,60 (этилацетат), проявление в парах иода). Найдено, %: C 70,83, H 4,60, N 17,64. $C_{14}H_{14}N_3O$. Вычислено, %: C 70,98, H 4,64, N 17,71. Температура плавления не характеризует чистоту вещества в данном случае, так как в процессе плавления происходит дальнейшая циклизация II. В маточник (бензол — гептан) переходит образующийся в небольшом количестве (~1%) 1,2-бензоилбензимидазол (IV).

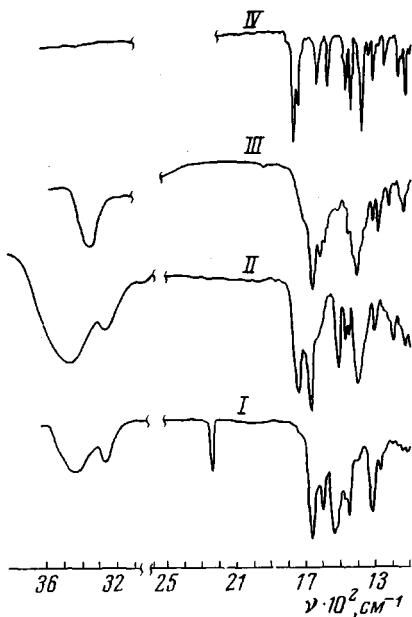


Рис. 1

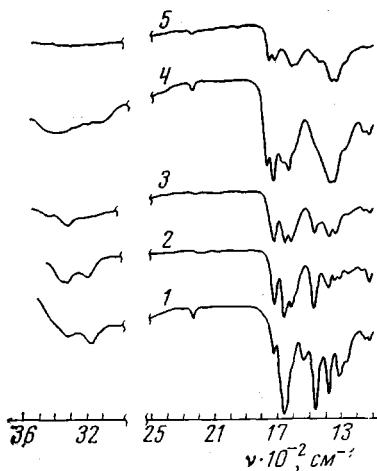


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры модельных соединений I-IV

Рис. 2. ИК-спектр полимера на основе ТАФО-3HCl и 2,5-ДЦТФХ

1 — V; 2 — ПАИИ VI, полученный при обработке гидрохлорида V морфолином или при прогревании V в вакууме при 150° в течение 1 часа; 3, 4 — ПАИИ VI, прогретый в вакууме при 250 и 350° в течение 1 часа (соответственно); 5 — полибензимидазопирролон VIIg после прогревания ПАИИ при 380° в вакууме в течение 1 часа

Рис. 3. ИК-спектр полимера на основе ТАДФО-4HCl и 2,5-ДЦТФХ

1 — исходный ПЦАА с примесью структуры ПАИИ, выделенный из реакции поликонденсации при комнатной температуре; 2 — ПАИИ, полученный изомеризацией исходного полимера в вакууме при 250° в течение 1 часа; 3 — ПАИИ, прогретый при 350° в вакууме в течение 1 часа; 4 — полибензимидазопирролон VIIg после прогрева ПАИИ при 450° в вакууме в течение 1 часа

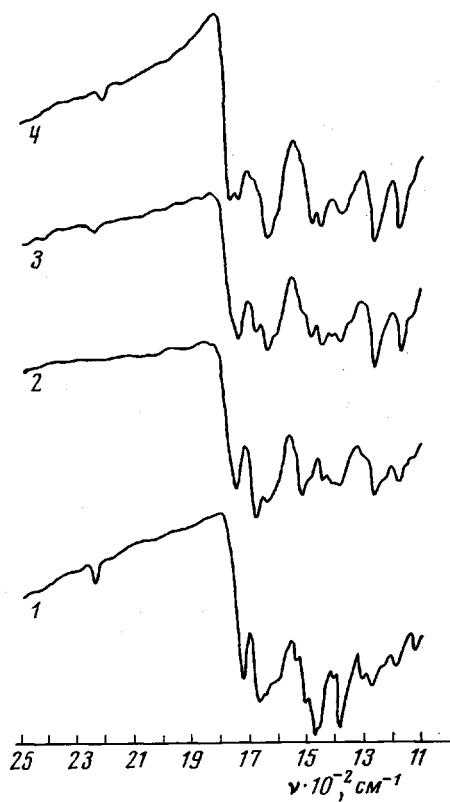


Рис. 3

При проведении термической изомеризации I в вакууме при постоянной откачке при 180–190° в течение 1,5 часа из полученного расплава при обработке его бензолом, как описано выше, был выделен и идентифицирован продукт II в количестве 62%. Не растворившееся в бензоле белое вещество отфильтровывали, промывали горячим abs бензолом, спиртом, сушили. Полученное соединение с т. пл. 257–258°

(из спирта, выход 20%), по данным ИК-спектрометрического и элементного анализа, идентифицировано как 1,2-бензиминобензимидазол (III) (см. схему 1 и рис. 1). В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения 1665 и 3300 см^{-1} , характерные для иминогруппы, и 1620 см^{-1} (поглощение C=N в имидазольном цикле). Найдено, %: C 76,66, H 4,20, N 19,05. C₁₄H₁₀N₂. Вычислено, %: C 76,71, H 4,11, N 19,18.

Кроме того, на стенках ампулы, в которой проводили термическую циклизацию, возникалось ярко-желтое вещество, очищенное хроматографически (выход 15%); оно идентифицировано как 1,2-бензоилбензимидазол (IV), т. пл. 215–216°. Температура плавления смешанной пробы с IV, полученным другим способом, депрессии не давала. Хроматограммы обоих соединений идентичны ($R_f=0,66$, этилацетат : бензол = 1 : 1, проявление в парах иода, носитель – силуфол).

При нагревании I в вакууме при постоянной откачке при 250° в течение 1 часа выделены соединения III (выход 5%) и IV (выход 74%) (схема 1). На дне ампулы остались кристаллы с т. пл. 367°, выход 16%. В ИК-спектре этого вещества присутствуют полосы поглощения 1665 (иминогруппа) и 1730 см^{-1} (карбонильная группа). Полученное соединение, согласно работам [2, 6], имеет, вероятно, структуру N,N'-диминоимид-*o*-фенилендиамина.

Термическая циклизация I и II в запаянных вакуумированных ампулах в условиях, аналогичных описанным выше, приводит в конечном итоге к указанным соединениям, включая еще продукт гидролиза водой, выделяющейся в процессе циклизации, а именно N, N'-(*o*-аминофенил)-фталimid [2].

Поликondенсация. 1) К суспензии 0,2921 г (0,0011 моля) ТАП·3HCl в 3 мл ац. N-метилпирролидона (N-МП) в токе аргона при перемешивании постепенно присыпали 0,2980 г (0,0011 моля) 2,5-ДЦТФХ. В ходе реакции гидрохлорид ТАП постепенно переходит в раствор. Реакционный раствор перемешивали в течение 6 час., затем выливали в ац. метанол, отфильтровывали, промывали метанолом, эфиром, сушили в вакууме. Получено 0,30 г (60%) желто-зеленого порошка гидрохлорида V (схема 2, рис. 2).

0,14 г гидрохлорида ПЦАА (V) взвешивали с 10 мл ДМСО, добавляли 5 мл N-МП и пятикратный избыток по отношению к расчетному морфолина [5], полученную смесь перемешивали 40 мин. По мере того как соль переходит в основание, раствор из темно-зеленого становится темно-фиолетовым. Полимер высаживали метанолом, фильтровали и сушили; $\eta_{\text{D}}=0,26$ (0,5%-ный раствор в N-МП, 30°). При переводе гидрохлорида полимера в основание происходит одновременно циклизация полицианаминоамида в полиаминоимид VI (ПАИИ). При проведении поликонденсации в тетраметиленсульфоне к образованию ПЦАА не приводит ни откачка HCl, ни добавка в качестве акцептора HCl N-МП. Лишь при использовании в качестве акцептора HCl морфолина равновесие реакции сдвигается вправо, реакционная смесь разогревается, но и в этом случае выход полимера составляет всего 20%.

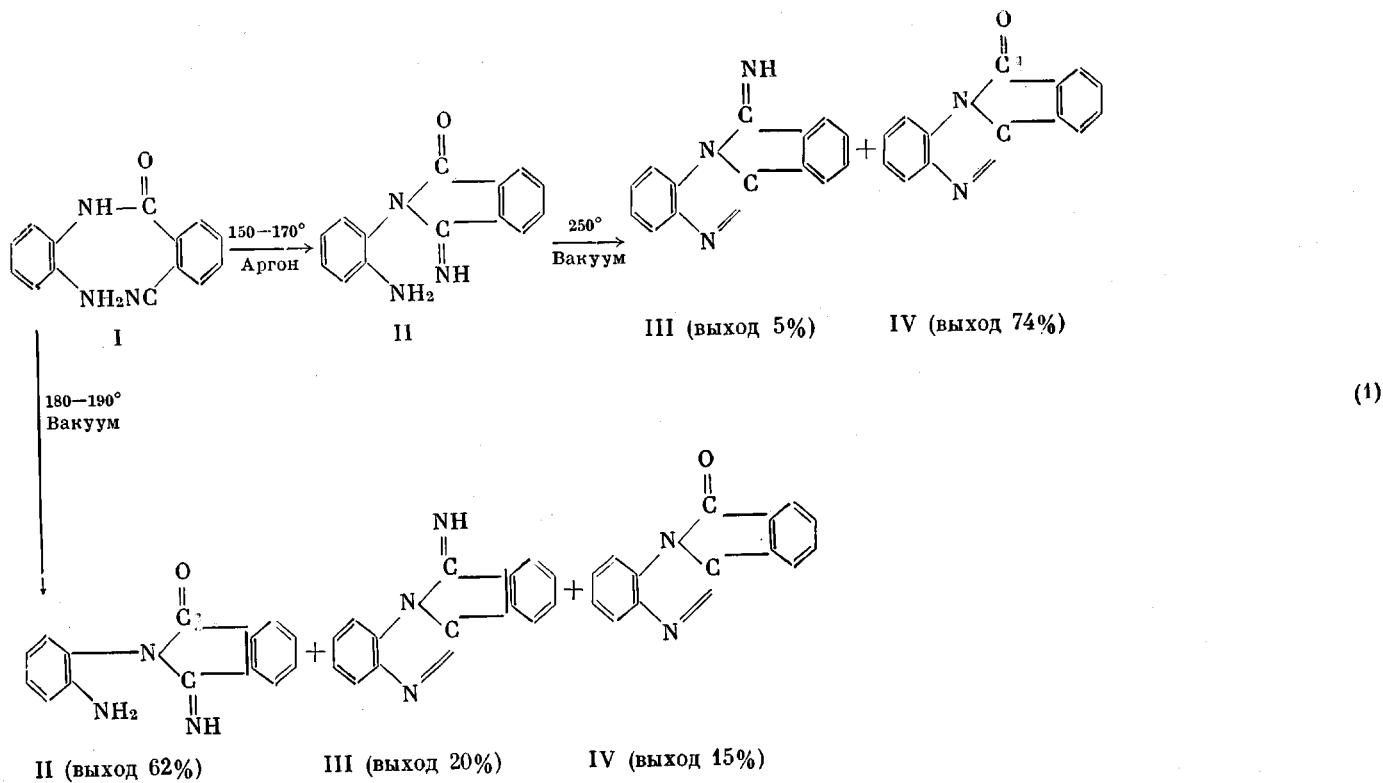
2) 0,3969 г ТАДФО·4HCl растворяли в 3 мл ац. N-МП и охлаждали до –10°, очень медленно присыпали 0,2790 г 2,5-ДЦТФХ в токе аргона и при интенсивном перемешивании. Периодическое охлаждение снимали, доводили температуру реакционной среды до комнатной, затем охлаждали снова. Реакционный раствор перемешивали 5 час., выливали в метанол или в воду, отфильтровывали, промывали спиртом и сушили в вакууме при комнатной температуре. По данным ИК-спектроскопии полимер содержит значительную часть структуры полиаминоимиды (рис. 3); $\eta_{\text{D}}=0,28$ (N-МП с добавкой 2% LiCl, 0,5%-ный раствор, 30°).

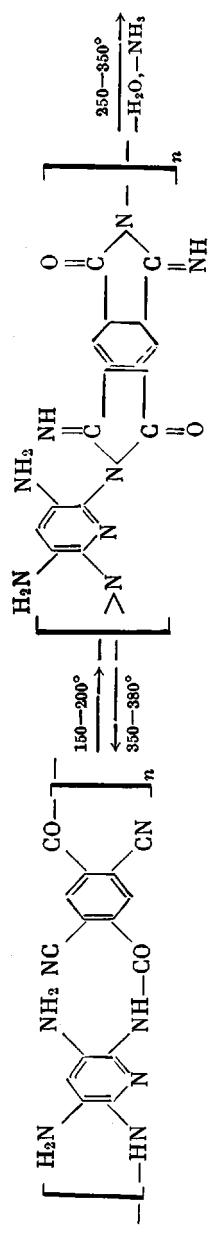
Циклизацию полученных ПЦАА проводили в вакууме ($\sim 10^{-3}$ тор) при постоянной откачке, ступенчато, в интервале температур 150–450°. Полимеры циклизовали в виде пленок, отлитых на подложке из КВг, либо в таблетках с КВг.

На основании результатов, приведенных в экспериментальной части, можно представить следующую схему термических циклопревращений модельного N-(*o*-цианбензоил)-1,2-диаминобензола (схема 1). Изомеризация I подобно изомеризации NHPh- и OH-замещенных *o*-цианбензанилидов [3] протекает значительно легче, чем изомеризация незамещенного *o*-цианбензанилида.

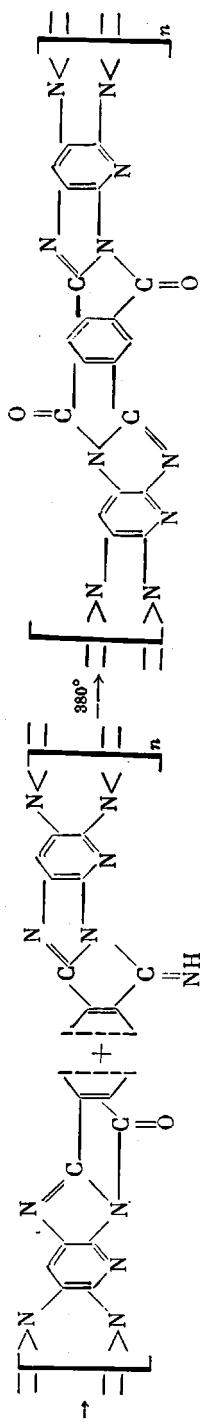
Дальнейшая циклизация II, по-видимому, начинает протекать одновременно с изомеризацией, так как при температуре 180–190° наряду с 2-(*o*-аминофенил)-3-иминоизоиндолиноном II в заметных количествах образуются 1,2-бензиминобензимидазол III и 1,2-бензоилбензимидазол IV. При более высоких температурах (250°) основным продуктом циклизации II является 1,2-бензоилбензимидазол IV; возможно, это обусловлено тем, что образующееся промежуточное иминопроизводное III в этих условиях гидролизуется до IV.

Подобные циклопревращения наблюдаются и в полимерах. Однако получить высокомолекулярные ПЦАА нам не удалось. В качестве исходного





V (ПЦА)



vii a

VII 6

VII

四

мономера мы использовали ТАП·3HCl, так как из-за сильного различия в реакционной способности аминогрупп [5] можно было ожидать, что он будет вести себя в реакции поликонденсации как диамин и давать высокомолекулярные полимеры. Но ТАП·3HCl очень плохо растворим в N-МП и DMAA, в результате чего скорость побочных реакций, сопутствующих реакции поликонденсации, проводимой в амидных растворителях, сравнима со скоростью основной реакции [7], что значительно понижает молекулярную массу образующегося полимера. В случае ТАДФО из-за очень близкой реакционной способности четырех аминогрупп мы получали либо низкомолекулярный полимер, либо полимер спиральной структуры.

Полимер V, полученный из ТАП·3HCl и 2,5-ДЦТФХ и выделенный в виде гидрохлорида, имел структуру полиамида, на что указывает наличие в ИК-спектре полос поглощения 1670, 1540 и 1310 см^{-1} (рис. 2). Поглощение при 1720 см^{-1} относится к пиридиновому кольцу.

При переводе гидрохлорида ПЦАА V в основание происходит его циклизация в ПАИИ VI, которая окончательно завершается при нагревании пленки полимера V до 150° в вакууме в течение 30 мин. При этом полностью исчезают полосы поглощения, характерные для амидной структуры полимера, и полоса поглощения, соответствующая нитрильной группе (2230 см^{-1}). Появляются новые полосы при 1735, 1680 и 1380 см^{-1} , указывающие на образование ПАИИ VI (рис. 2, спектр 2). Кроме того, в ИК-спектре присутствуют две полосы поглощения в области 3200–3400 см^{-1} , характерные для свободной аминогруппы.

Дальнейшее нагревание пленки ПАИИ в вакууме при температурах 250 и 350° в течение 1 часа приводит к исчезновению полос поглощения, соответствующих аминогруппам. В спектре полимера присутствуют полосы поглощения: 1620 ($\text{C}=\text{N}$ — в бензимидазольном цикле), 1680 (иминогруппа) и 1770 см^{-1} (карбонильная группа), характерные для структур VIIa и VIIb (рис. 2). При повышении температуры до 380° исчезает полоса поглощения, соответствующая иминогруппе, вероятно, в результате гидролиза, выделяющейся при циклизации водой. ИК-спектр получаемого полимера соответствует структуре полибензимидазопирролона VII (рис. 2, спектр 5). Как видно из рис. 2, при прогревании ПАИИ VI при 350–380° вновь появляется полоса поглощения нитрильной группы. По-видимому, это обусловлено тем, что при этих температурах равновесие V \rightleftharpoons VI смещается влево, а полицианамид необратимо дегидратируется в CN-содержащий полибензимидазол [3].

Аналогичные термические превращения претерпевает полимер, полученный из ТАДФО·4HCl и 2,5-ДЦТФХ (см. экспериментальную часть и рис. 3). Полученные полибензимидазопирролоны представляют собой темные термостойкие порошки, не растворимые в полярных растворителях. Полимер VII растворим в конц. HCOOH, $\eta_{\text{tg}}=0,52$ (0,5%-ный раствор, 30°).

По данным термогравиметрического анализа, начало разложения на воздухе полимера VII наблюдается при 400°, потеря в массе при этой температуре составляет 6%, при 500° – 40%, а VIIg, полученного на основе ТАДФО и 2,5-ДЦТФХ – происходит при 400°, потеря в массе – 5%.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. L. Bell, C. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., B3, 977, 1965.
2. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
3. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, В. Н. Ярош, В. И. Берендеев, Н. Н. Вознесенская, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B16, 779, 1974.
4. R. L. Williams, S. A. Cohen, J. Heterocyclic Chemistry, 8, 842, 1971.
5. A. H. Gerber, J. Polymer Sci., II, 1703, 1973.
6. J. Arient, L. Havalickova, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 28, 2534, 1963.
7. А. Я. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, Высокомолек. соед., A14, 1822, 1972.