

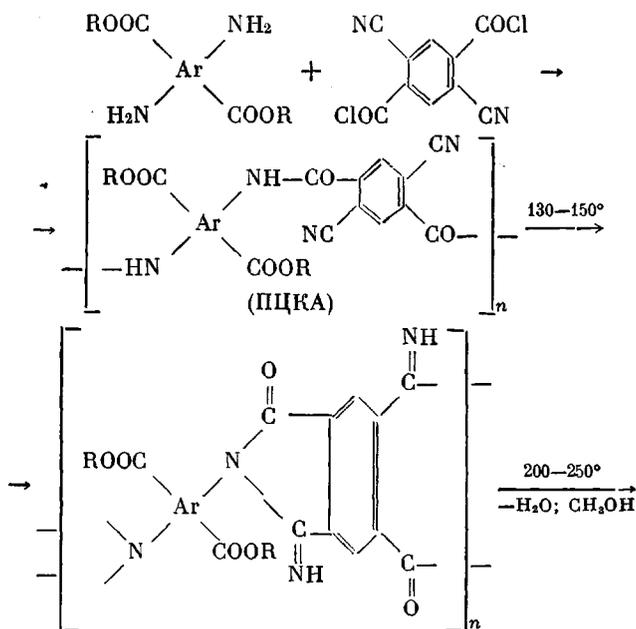
УДК 541.64:542.954

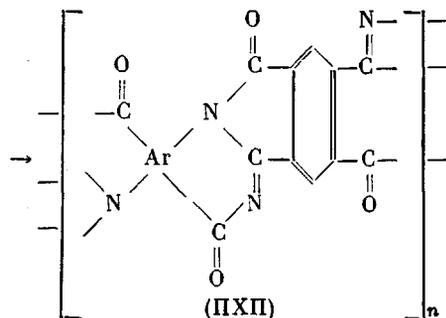
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИХИНАЗOLONПИРРОЛОНОВ

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

Поликонденсацией 2,5-дициантерефталойлхлорида с *бис-о*-карбокси- или карбометоксиамидами получены полицианкарбокси- и полицианкарбометоксиамиды, которые в результате изомеризационной циклизации и последующей циклодегидратации превращаются в полихиназолонпирролоны, строение и химические превращения полученных полимеров подтверждены синтезом и анализом соответствующих модельных соединений.

Известно, что полииминоимиды, полученные методом изомеризационной циклизации полицианамидов, имеющие в качестве *орто*-заместителей такие функциональные группы, как OH, NHPh, NH₂ и другие, способны к дальнейшим термическим циклопревращениям с образованием полибензимидазопирролонов, N-замещенных полибензимидазолов и других гетероциклических полимеров [1, 2]. Поэтому представляло интерес изучить возможности протекания подобных циклопревращений в полииминоимидах, содержащих в качестве *орто*-заместителей в аминной компоненте реакционноспособные карбоксильные группы. В этом случае можно было предположить, что карбоксильная группа будет взаимодействовать с иминогруппой иминоимидного цикла, образуя хиразолонпирролоновую структуру (римские цифры соответствуют номерам полимеров в таблице)





I — Ar : C₆H₃—CH₂—C₆H₃, R : H; II — Ar : C₆H₃—O—C₆H₃, R : H; III — Ar : C₆H₃—C₆H₃, R : H; IV — Ar : C₆H₃, R : H; V — Ar : C₆H₃—CH₂—C₆H₃, R : CH₃.

Известно, что полихиназолонпирролоны, полученные двухстадийным методом в среде высокополярных растворителей амидного типа [3] или поликонденсацией в полифосфорной кислоте ароматических диангидридов с *бис-о*-аминоамидами [4], имеют высокую термическую и термоокислительную стабильность.

В данной работе для получения полихиназолонпирролонов были синтезированы полицианкарбоксамиды (ПЦКА) поликонденсацией 2,5-дициантерефталойлхлорида (ДЦТФХ) с *бис-о*-карбоксо- или карбометоксиаминами и исследованы их термические превращения. Строение образующихся при термической циклизации полихиназолонпирролонов (ПХП) подтверждено ИК-спектроскопически, а также синтезом и термическими превращениями соответствующих модельных соединений.

Исходные соединения. Антрапиловая кислота, т. пл. 146° (из воды), сублимация; *о*-цианбензоилхлорид, т. пл. 71–72° (абс. гексан); ДЦТФХ, т. пл. 195–196° (из бензола) [5]; 2,5-диаминотерефталевая кислота, т. пл. 300° (с разложением) (из спирта) [6]; 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксибифенилметан, т. пл. 258° (из воды) [7]; 3,3'-бензидиндикарбоновая кислота, т. пл. ~300° (с разложением) [8]; 4,4'-диамино-3,3'-бензидиндикарбоновая кислота, т. пл. 261–262° (из воды); 4,4'-диамино-3,3'-карбометоксибифенилметан, т. пл. 146–147° (из бензола) [9].

Поликонденсацию ДЦТФХ с *бис-о*-карбоксо- или карбометоксиаминами проводили при комнатной температуре в среде тетраметилсульфона (ТМС) или высокополярных растворителей амидного типа. Полицианамиды из реакционного раствора осаждали водой или спиртом, промывали на фильтре спиртом, сушили в вакууме.

Циклизацию полицианамидов в виде пленок или порошков до соответствующих ПХП проводили термически в вакууме (10⁻³ тор) в интервале температур 200–250°. За ходом циклизации следили по исчезновению полос поглощения амидных и нитрильных групп в ИК-спектрах полимеров.

Модельные соединения. *о*-Цианбензантрапид (VI) получали из антрапиловой кислоты и *о*-цианбензоилхлорида в ДМАА при 25°. Продукт осаждали водой, перекристаллизовывали из смеси бензол — этанол (2 : 1), т. пл. 195°; выход 80%. Индивидуальность соединения подтверждали хроматографически, R_f=0,55 (бензол : этилацетат=1). Найдено, % : С 68,32; 67,95; Н 3,70; 3,75; N 10,44. C₁₅H₁₀N₂O₃. Вычислено, % : С 67,60; Н 3,76; N 10,50.

Циклизацию VI в 2-(*о*-карбоксофенил)-3-аминоизоиндолинон (VII) проводили в растворе в ДМАА при 120–130°, продукт осаждали бензолом, идентифицировали хроматографически; R_f=0,7 (проявление в парах вода), определить температуру плавления не удалось, так как он плавился с превращением. Найдено, % : С 67,43; 67,55; Н 3,89; 3,84; N 10,89. C₁₅H₁₁N₂O₃. Вычислено, % : С 67,60; Н 3,76; N 10,50. При нагревании VII в вакууме (10⁻³ тор) при 200–250° или в растворе в ДМАА при 165° происходит дальнейшее превращение с выделением воды и образованием 1,2-бензоилнхиназолона-4 (VIII) — светло-желтые иглы, т. пл. 241–242° (из бензола); по данным работы [3] т. пл. 242°. Индивидуальность вещества подтверждена хроматографически, R_f=0,9. Найдено, % : С 71,84; 72,10; Н 3,36; 3,23; N 11,58; 11,31. C₁₅H₈N₂O₂. Вычислено, % : С 72,60; Н 3,23; N 11,30.

Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках «силуфол», подвижная фаза бензол — этилацетат (1 : 1), проявление в парах вода или в УФ-свете. ИК-спектроскопические исследования образцов проводили на спектрофотометре UR-10. Термогравиметрические испытания — на электронных термовесах фирмы «Сетеран» (Франция).

В таблице приведены условия синтеза полицианамидов и ПХП, а также значения вязкости полимеров. ИК-спектры пленок полимера, полученного из 4,4'-диамино-3,3'-дикарбосидифенилметана и ДЦТФХ, содержат полосы поглощения 1685, 1525, 1310 см^{-1} , а также 2230 и 1690 см^{-1} , подтверждающие структуру полицианкарбоксамид (кривая, *a*). При нагревании пленки в вакууме (10^{-3} тор) при 130 и 150° в течение 1 часа при каждой температуре (кривые *b*, *в*) в полимере происходит внутримолекулярное взаимодействие нитрильных групп с амидными группами и образованием полииминоимидной структуры. При этом исчезают полосы поглощения, со-

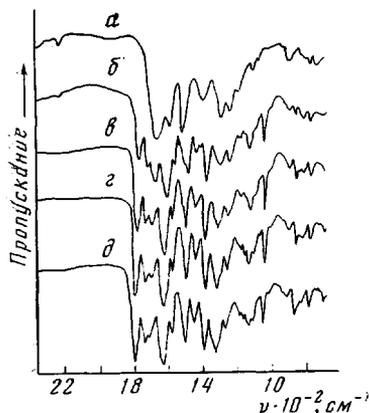


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры пленки полимера на основе ДЦТФХ и 4,4'-диамино-3,3'-дикарбосидифенилметана, полученного в среде ТМС+LiCl:

a — полицианкарбоксамид, *б* — то же после термообработки при 130 (*б*), 150 (*в*), 200 (*г*) и 250° (*д*) в течение 1 часа при каждой температуре

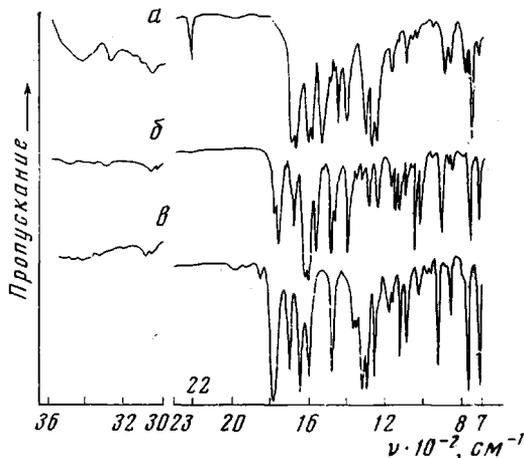


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры модельных соединений: VI (*a*), VII (*б*), VIII (*в*)

ответствующие нитрильным (2230 см^{-1}) и амидным (1685 и 1525 см^{-1}) группам. Одновременно с изомеризационной циклизацией при 150° начинается процесс дегидратации с образованием хиначолонпирролоновой структуры, о чем свидетельствует

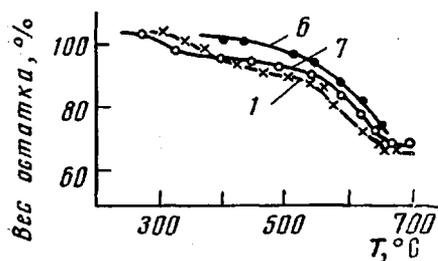


Рис. 3. Кривые ТГА полихиначолонпирролонов при нагревании в атмосфере азона со скоростью 10 град/мин: 1 — ПХП-I; *б* — ПХП-II; 7 — ПХП-III

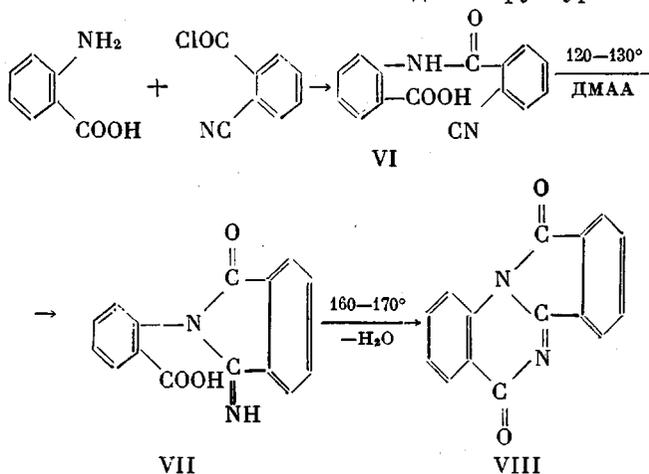
наличие в спектре полос 1735 и 1782 см^{-1} . При дальнейшем нагревании пленки полимера в вакууме (10^{-3} тор) при 200 и 250° в течение 1 часа при каждой температуре (рис. 1, кривые *г*, *д*) увеличивается интенсивность полос 1785, 1735, 1703, 1640, 1390 см^{-1} , относящихся к хиначолонпирролоновому циклу. Прогревание пленки при более высоких температурах (300 и 360°) не изменяет ИК-спектра полимера. Данные элементного анализа ПЦКА и ПХП также подтверждают строение этих полимеров. Для сравнения на рис. 2 приведены ИК-спектры соединения VI, являющегося моделью ПЦКА; полосы 1672, 1535, 1310 см^{-1} следует отнести к поглощению амидных групп, 2230 см^{-1} — поглощению нитрильной группы, а 1690 см^{-1} — поглощению С=О-группы в карбоксильной группе (рис. 2, кривая *a*). Переход в иминоимидную структуру протекает легко: в ИК-спектре соединения VII, полученного нагреванием VI в растворе в ДМАА при 120° в течение 1 часа (рис. 2, кривая *б*),

Условия синтеза полицианкарбокси- и карбометоксиамидов, значения η_{lg}

Тип полимера	Растворитель для проведения реакции синтеза ПЦКА *	η_{lg}^{**} , дл/г		Тип полимера	Растворитель для проведения реакции синтеза ПЦКА *	η_{lg}^{**} , дл/г	
		ПЦКА	ПХП			ПЦКА	ПХП
I	TMC+LiCl ***	0,8	1,0	III	N-МП	0,4	0,4
	TMC ***	0,2	0,3		N-МП	0,4	0,5
	N-МП	0,4	0,5	IV	N-МП	0,2	0,2
	ГМФА	0,3	0,3	V	TMC+LiCl	0,2	0,3
	TMC+LiCl	0,7	—		N-МП	0,2	0,2

* Суммарная концентрация мономеров 10—20 вес.%.
 ** 0,5%-ный раствор полимера в H_2SO_4 , 20°.
 *** N-МП — акцептор HCl.

уже отсутствуют амидные полосы и полоса нитрильной группы, а полосы 1769, 1630 cm^{-1} можно отнести к иминоимидной структуре соединения VII



На рис. 2 (кривая *в*) дан ИК-спектр 1,2-бензоиленахинолона-4, полученного нагреванием в вакууме соединения VII при температуре 180° в течение 1 часа. Полосы поглощения 1785, 1703, 1648 cm^{-1} в ИК-спектре этого соединения, а также его температура плавления (241—242°) хорошо согласуются с литературными данными, относящимися к 1,2-бензоиленахинолону-4, полученному другим методом [3].

Полученные полихинолонпирролоны представляют собой термостойкие полимеры, нерастворимые в растворителях амидного типа. ПХП растворяются в концентрированной серной кислоте. По данным динамического ТГА (рис. 3), при нагревании (500°) в токе азота ПХП-II теряет в весе 6%, при 600° — 18% (рис. 3, кривая *б*); ПХП-I теряет в весе в тех же условиях соответственно 18 и 27%, а ПХП-III 11 и 22% (рис. 3, кривые *1* и *7* соответственно). Потеря веса ПХП-I и ПХП-III до 400°, по-видимому, связана с процессом циклизации незациклизованных карбоксильных групп, а деструкция ПХП начинается при температуре выше 500°. Подтверждением этого является также анализ газообразных продуктов разложения ПХП, который проводили на хроматографе, заблокированном с термовесами. До 400° основным продуктом разложения является CO_2 , выделяющийся при распаде незациклизованных звеньев; количество CO при этом незначительно. Выше 500° резко возрастает количество выделяющегося CO , что указывает на процесс деструкции ПХП при этой температуре*.

* Авторы приносят благодарность В. Н. Шелгаеву, проводившему термогравиметрические испытания образцов полимеров.

Таким образом, методом двухстадийной циклизации полицианкарбоксии карбометоксиамидов получены полихиназолонпирролоны; причем первая стадия циклизации протекает по изомеризационному механизму с образованием промежуточных полииминоимидов, которые далее дегидратируют с образованием полихиназолонпирролонов.

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

Поступила в редакцию
22 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, В. Н. Ярош, В. И. Берендяев, Н. Н. Вознесенская, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., *B16*, 779, 1974.
 2. Н. Н. Вознесенская, В. Н. Ярош, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., *A18*, 140, 1976.
 3. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gandemaris, Makromolek. Chem., *108*, 18, 1967.
 4. M. Kurihara, N. Joda, J. Polymer Sci., *B6*, 875, 1968.
 5. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, Л. Д. Дерюгина, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, *201*, 850, 1971.
 6. G. Caronna, S. Palazzo, Gazz. Chem. Ital. *94*, 804, 1964.
 7. G. Heller, G. Fisselman, Angew. Chemie, *324*, 118, 1902.
 8. Б. О. Лукашевич, Пром-сть орг. химии, *7*, 506, 1940.
 9. Э. И. Хоббауэр, Т. А. Леонова, Ж. прикл. химии, *44*, 699, 1971.
-