

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЦИАНГИДРИДОВ

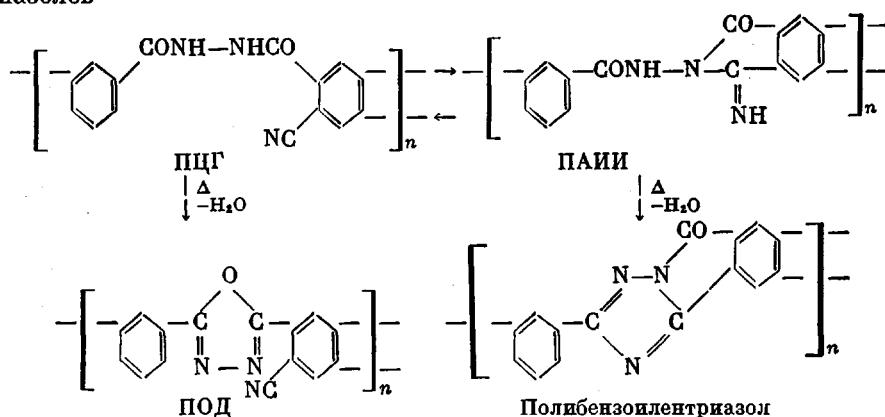
**В. Н. Ярош, Н. Н. Вознесенская, Э. Н. Телешов,
Л. А. Оксентьевич, А. Н. Праведников**

Низкотемпературной поликонденсацией 2,5-дициантерефталоилхлорида и дигидразида изофталевой кислоты синтезированы полизиангидриды, которые могут легко изомеризоваться в полииаминоиминоимиды. Показано, что термическая обработка последних при 300—400° приводит параллельно с деструктивными процессами к образованию полизиан-1,3,4-оксадиазолов. Изучены строение и термические превращения соответствующих модельных соединений.

Ранее было показано, что полизианамиды методом изомеризационной циклизации могут быть превращены в новый класс соединений — полииаминоимиды [1], обладающие интересными электрофизическими свойствами. Полииаминоимиды, имеющие в качестве орто-заместителей различные функциональные группы, способны к дальнейшим термическим циклопревращениям с образованием полигетероариленов полулестничного или лестничного строения [2].

В связи с этим было интересно изучить реакцию изомеризационной циклизации на примере полизиангидридов (ПЦГ). В этом случае также возможно образование полииаминоимидной структуры при взаимодействии CN-группы с гидразидной группой полимерной цепи.

Известно также, что полигидразиды, не содержащие нитрильных групп, при нагревании, отщепляя воду, образуют полизиан-1,3,4-оксадиазолы [3]. Можно ожидать, что при дегидратации ПЦГ также будут образовываться соответствующие полизиан-1,3,4-оксадиазолы (ПОД), а дегидратация полииаминоимидов (ПАИИ) приведет к образованию полибензоилентриазолов



Возможность протекания этих реакций была изучена нами на примере ПЦГ, полученного из 2,5-дициантерефталоилхлорида (2,5-ДЦТФХ) и дигидразида изофталевой кислоты. Структура полимеров и их превращения были подтверждены синтезом и анализом соответствующих модельных соединений.

Исходные соединения. Дигидразид изофталевой кислоты, т. пл. 219–220° (из водного метанола) [4]; 2,5-ДЦТФХ, т. пл. 195–196° (из абс. бензола) [1]; *o*-цианбензоилхлорид, т. пл. 71–72° (абс. гексан) [1]; бензгидразид, т. пл. 112° (из воды) [5].

Модельные соединения. N-(*o*-цианбензоил)-бензгидразид (I) получен из *o*-цианбензоилхлорида и бензгидразида в растворе N,N-диметилацетамида (ДМАА), выход 70%; вещество, выделенное из ДМАА водным спиртом, дает одно пятно на хроматографической пластиинке, R_f 0,6 (этилацетат). Здесь и далее ТСХ проводили в следующих условиях: носитель – силуфол, подвижная фаза – этилацетат или смесь его с бензолом в разных соотношениях, проявление – парами иода или УФ-светом. Найдено, %: С 67,44; Н 4,64; N 15,80. C₁₅H₁₀N₂O. Вычислено, %: С 68,00; Н 4,45; N 15,80. ИК-спектр I (таблетка в КBr) содержит полосы поглощения: 3440, 3210 cm⁻¹ (NH-группа), 2230 cm⁻¹ (CN-группа), 1665, 1610, 1580, 1280 cm⁻¹ (амидные полосы). Т. пл. в данном случае не характеризует индивидуальности соединения вследствие изомеризации при нагревании I в запаянной вакуумированной ампуле при 150–160° или в растворе ДМАА при 165° в течение часа. Выход 80%, т. пл. 224–225° (из абс. бензола), R_f 0,3 (этилацетат). Найдено, %: С 67,83; Н 3,98; N 15,43. C₁₅H₁₀N₂O. Вычислено, %: С 68,00; Н 4,45; N 15,80. В ИК-спектре II присутствуют полосы поглощения 3280, 1675 cm⁻¹ (C≡N), 1750 cm⁻¹ (C=O), исчезает полоса поглощения CN-группы (2230 cm⁻¹).

Нагревание как I, так и II в запаянной ампуле при температурах 200–220° привело к образованию сложной смеси веществ, из которых хроматографическим методом деления на колонке с SiO₂ бензолом были выделены и охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопического, масс-спектрометрического, элементного анализа следующие индивидуальные вещества: фталимид, т. пл. 234°, 3-иминоизоиндолинон (V) с т. пл. 203° [6], N-бензамидофталимид (III) с т. пл. 216° [7]; 2-фенил-5-(*o*-цианфенил)-1,3,4-оксадиазол (IV) с т. пл. 143–145°, в ИК-спектре которого содержались полосы поглощения, характерные для оксадиазольного цикла: 1630–1610, 1555, 1070 cm⁻¹ и полоса 2230 cm⁻¹ (CN-группа) и др., кроме того, в верхней части ампулы сублимировались вещества, из которых были выделены и идентифицированы по т. пл., ИК-спектрам, а также методом ГЖХ бензамид (т. пл. 130°), бензойная кислота (т. пл. 122°) и фталимид (т. пл. 234°).

*Bis-(*o*-цианбензоил)дигидразид изофталевой кислоты был получен аналогично I из дигидразида изофталевой кислоты и *o*-цианбензоилхлорида в растворе N-метилпирролидона (N-МП). Продукт осаждали водой, выход 95%, т. пл. 257–258°. Найдено, %: С 63,70; Н 3,75; N 18,50. C₂₄H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: С 63,71; Н 3,54; N 18,58.*

N,N'-Bis-(3-иминоизоиндолинон)диамид изофталевой кислоты (VII) был получен термической изомеризацией VI в токе аргона при атмосферном давлении и 260° в течение 15 мин., либо в растворе N-МП при 150–160° (30 мин.). Выход VII 50%, т. пл. 263–265° (бензол – гексан). Строение VI и VII подтверждено ИК-спектрами.

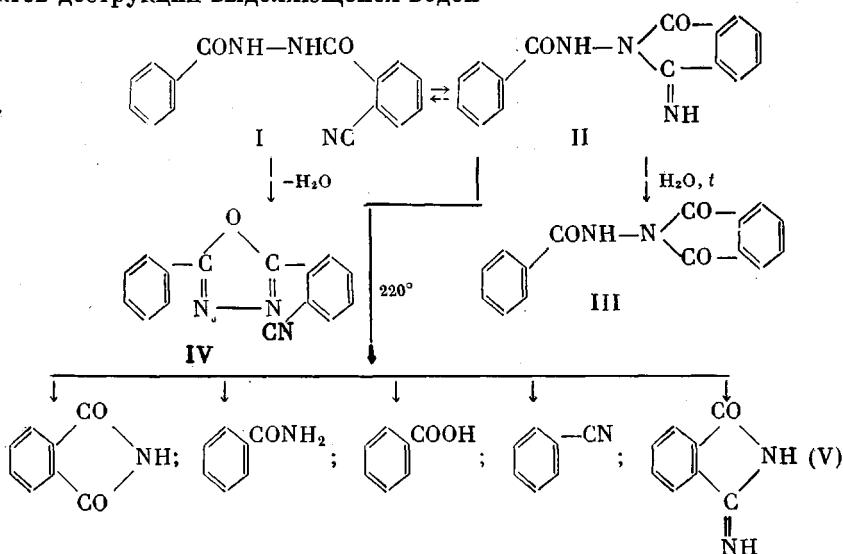
При термической изомеризации как VI, так и VII при температурах 260–280° в течение 1 часа были выделены и охарактеризованы продукты деструкции VI и VII, аналогичные описанным выше (см. также данные масс-спектрометрического анализа в таблице); N,N'-bis-(фталимид)диамид изофталевой кислоты, т. пл. 258–259° (водный спирт), получающийся в результате гидролиза иминогруппы VII. Кроме вышеуказанных соединений, из расплава было выделено вещество, которое не удалось очистить до индивидуального соединения вследствие его плохой растворимости. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения 2230 (C≡N), 1570 (C=N), 1080 (C—O—C) и 970 cm⁻¹ (оксадиазольный цикл) и исчезают полосы поглощения, характерные для гидразидной группы. Все эти данные позволяют говорить об образовании 1,3-*bis*-[5,5'-(*o*-цианфенил)-1,3,4-оксадиазолил]бензола.

Поликонденсация. 0,0388 г дигидразида изофталевой кислоты растворяли при легком нагревании в 5 мл сухого N-МП, содержащего 0,085 г LiCl. Раствор охлаждали и постепенно присыпали в токе аргона 0,506 г 2,5-ДЦТФХ при интенсивном перемешивании и температуре 0°. Реакционный раствор перемешивали в течение 3 час., полимер осаждали водой, отмывали от LiCl и сушили в вакууме. Из реакционного раствора отливали прозрачные желтые пленки. Выход 95%, η_{пл} полученного ПЦГ 0,30 (0,5%-ный раствор в N-МП, 25°). Поликонденсацию проводили также обычным способом при концентрации реагентов 10–15% и температуре от 0 до 20° в растворах гексаметилфосфортиамида (ГМФА) или в смеси ГМФА и N-МП (2 : 1), η_{пл} равны соответственно 0,25 и 0,23. После высушивания полимер не растворяется в растворителях амидного типа.

Циклизацию полученного ПЦГ проводили в вакууме 10⁻³ torr при постоянной откачке, нагревая ступенчато в интервале температур 150–450°. Полимеры циклизовали в виде пленок и порошков.

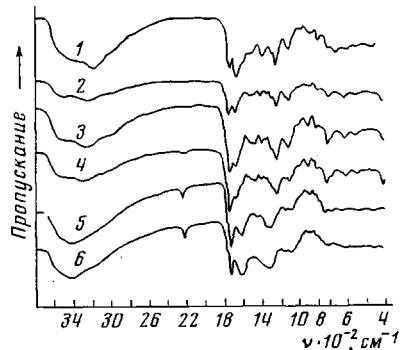
На основании данных, приведенных в экспериментальной части, видно, что термическая изомеризация модельных циангидразидов приводит главным образом к образованию амидоимиimidных структур (соединения II, VII). При повышении температуры выше 200° протекают одновременно несколько процессов: сдвиг равновесия реакции изомеризационной цикли-

зации в сторону образования исходного циангидрида (I, VI), отщепление воды и образование циансодержащего 1,3,4-оксадиазола (IV), деструкция II с разрывом N—N-связи и гидролиз соединения II и некоторых продуктов деструкции выделяющейся водой



Аналогичные процессы происходят и в полимерах. Как показали данные ИК-спектров, полимеры со структурой ПЦГ существуют лишь в реакционных растворах. Об этом свидетельствует интенсивная полоса поглощения 2230 см^{-1} (CN-группа) реакционного раствора, которая уменьшается по мере его нагревания. При нагревании реакционного раствора до $100-110^\circ$ в течение часа наблюдается выпадение полимера из раствора, что можно объяснить образованием в этих условиях более жесткой структуры ПАИИ. Анализ ИК-спектров порошков полимеров, полученных осаждением из реакционных растворов, а также полимерных пленок показал, что в них отсутствует полоса 2230 см^{-1} , относящаяся к CN-группе ПЦГ, а присутствие полос $1750, 1680, 730 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует об образовании ПАИИ (рисунок, спектр 1). Следовательно, уже в реакционном растворе, а затем при сушке полимерных пленок и порошков проходит изомеризационное превращение ПЦГ в ПАИИ (схема).

Нагревание полимеров в вакууме при $180, 250^\circ$ в течение 1 часа при каждой температуре не изменяет их ИК-спектра (рисунок, спектры 2 и 3). После нагревания порошка ПАИИ в вакууме при $300, 350$ и 400° в ИК-спектре происходят изменения (рисунок, спектры 4–5). Появляется и увеличивается по мере нагревания ПАИИ полоса 2230 см^{-1} (CN-группа), появляются полосы $1630, 1650-1670 \text{ см}^{-1}$, что может указывать на возможность смещения равновесия при повышенных температурах в сторону образования исходного ПЦГ, который далее дегидратирует с образованием поли-1,3,4-оксадиазола (рисунок, спектры 5, 6). Об этом свидетельствует увеличение интенсивно-



ИК-спектры полимеров на основе 2,5-ДЦТФХ и дигидрида изофталевой кислоты (таблетка с КВг, спектрофотометр UR-10):

1 — ПАИИ, выделенный из реакционного раствора, 2–6 — ПАИИ после термообработки в вакууме в течение 1 часа при температурах: 2 — 180° , 3 — 250° , 4 — 300° , 5 — 350° , 6 — 400°

**Состав газообразных продуктов термической деструкции ПАИИ
и модельных соединений II и VII***

Соединение	T, °C	Состав летучих, мол. %				
		N ₂	CO ₂	CO	NH ₃	HCN
ПАИИ	250	17,35	71,30	11,05	—	0,30
	300	29,70	53,90	15,60	0,60	0,20
	350	24,50	69,60	5,00	0,75	0,15
	400	24,60	70,30	4,75	0,03	0,02
	450	31,70	62,90	4,90	—	0,4
	II	215	84,70	5,60	9,7	—
VIII	350	79,10	20,60	—	0,3	—

* Масс-спектрометр МИ-1305.

сти полосы 1170 cm^{-1} , приписываемой C—O—C связи оксациазольного цикла, а также исследование термических превращений модельных соединений. Аналогичные термические циклопревращения наблюдались нами и на примере полимерных пленок, отлитых из реакционных растворов.

При дальнейшем нагревании полимерных пленок и порошков в вакууме при температурах выше 350° начинаются процессы деструкции незакрепленных участков полимерной цепи, а также образующихся в процессе циклизации полигетероариленов (таблица).

Полученные данные по составу продуктов деструкции полимеров и модельных соединений указывают на преимущественный распад наиболее слабых гидразидных звеньев (выделение азота) и на преобладание гидролитических процессов деструкции (выделение значительных количеств CO₂), на что указано также в работе [8].

По данным термогравиметрического анализа, начало разложения ПАИИ на воздухе наблюдается при 330° (потеря в весе 10%). По данным термо-механических измерений, T_c составляет 300° .

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

Поступила в редакцию
7 IX 1976

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. А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. Б. Немировская, Высокомолек. соед., *8*, 804, 1968.
4. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Th. Curtius, G. Sruve, *Prakt. Chem.*, *50*, 295, 1894.
6. Р. Э. Валтер, С. И. Валтер, Химия гетероциклич. соед., 1972, № 2, 281.
7. J. Nishle, S. Kakimoto, *Nippon Kagaku Zasshi*, *79*, 1403, 1958.
8. В. В. Коршак, В. А. Хомугов, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., *A15*, 2662, 1973.