

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1979

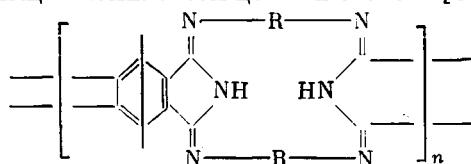
УДК 541.64 : 547.758

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ С ИЗОИНДОЛИНОВЫМИ И ХИНАЗОЛИНОВЫМИ ЦИКЛАМИ В ЦЕПИ

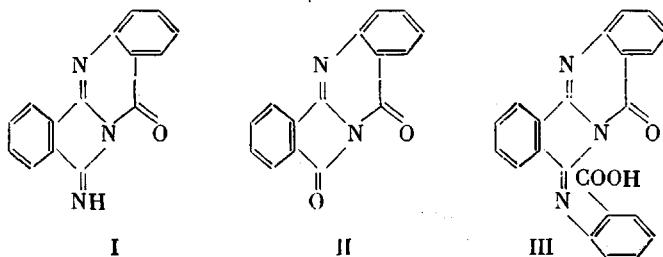
*Виноградова С. В., Силинг С. А., Пономарев И. И.,  
Коршак В. В.*

Изучена поликонденсация тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот и их метокси-иминопроизводных с бис-антраниловыми кислотами в полифосфорной кислоте и получены термо-, тепло- и гидролитически устойчивые полимеры с конденсированными изоиндольными и хиназолиновыми циклами. Показана также возможность получения таких полимеров двухстадийным методом в N-метилпирролидоне в присутствии метилата натрия с последующей циклодегидратацией.

При поликонденсации тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами в спиртах и фенолах образуются термо- и теплостойкие линейные макроциклические полимеры — полигексазоцикланы, обладающие комплексом ценных свойств [1, 2]

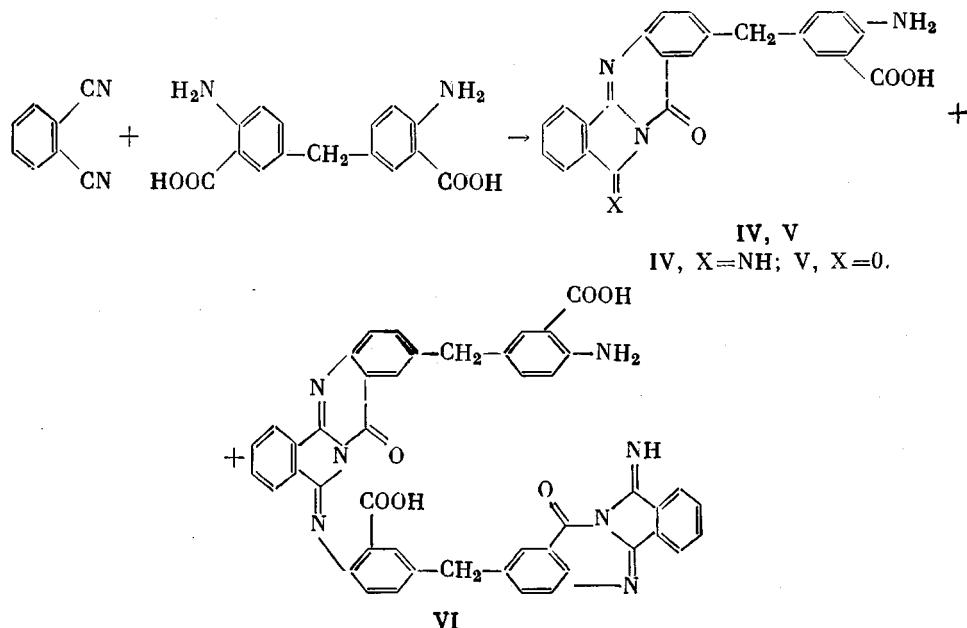


Однако, как было показано ранее [3], полигексазоцикланы содержат в своем составе связанную координационно со вторичной аминогруппой изоиндольного цикла воду, которая является причиной гидролитических процессов распада полимеров, протекающих при 250–400°. Можно было полагать, что повышение гидролитической, а следовательно, и термической устойчивости возможно за счет получения макроциклических полимеров, не содержащих вторичных аминогрупп. Одним из путей синтеза таких полимеров представляется использование в качестве исходных диаминов, содержащих в *ортого*-положении карбоксильные группы. Можно было надеяться, что они будут реагировать с вторичными аминогруппами изоиндольного цикла с образованием хиназолинового цикла. Для проверки этого предположения вначале нами была исследована модельная конденсация фталодинитрила с антраниловой кислотой [4]. Реакцию проводили в феноле, полифосфорной кислоте (ПФК) и в метаноле с последующей термической циклодегидратацией продукта реакции. Оказалось, что во всех случаях образуются одни и те же соединения I–III, содержащие изоиндолиновые и хиназолиновые циклы

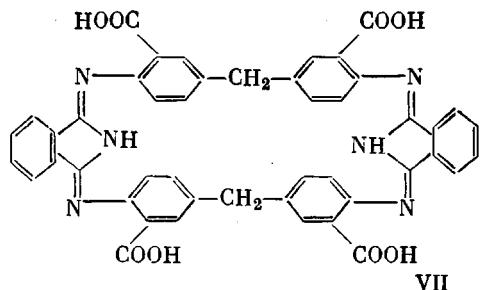


Однако все же наиболее целесообразным представляется проведение реакции в ПФК, связывающей воду, поскольку последняя, выделяясь при циклизации, может гидролизовать связи C=N.

При конденсации фталонитрила с 5,5'-метилендиантраниловыми кислотой в ПФК процесс протекает с получением веществ IV–VI



#### Образование же макрогетероцикла VII



не наблюдается.

В этом, по-видимому, проявляется специфическое влияние ПФК на процесс образования макрогетероциклов вообще, так как в ПФК не образуются также и известные макроциклы на основе фталодинитрила и диаминов и фталоцианин.

Однако данные о строении полученных нами модельных соединений дали основание полагать, что поликонденсацией тетранитрилов тетракарбоновых кислот с бис-антраниловыми кислотами в ПФК могут быть получены полимеры (содержащие конденсированные изоиндолиновый и хиназолиновый циклы), которые, несмотря на отсутствие в их составе макрогетероциклов, будут сочетать в себе повышенную термо-, тепло- и гидролитическую устойчивость [5].

Исследованию возможностей синтеза таких полимеров и посвящена настоящая работа.

Основываясь на данных изучения модельных реакций [4], поликонденсацию тетранитрилов тетракарбоновых кислот с бис-антраниловыми кислотами проводили в ПФК при 180–200° и концентрации исходных веществ  $10^{-4}$  моль/г ПФК в течение 6–10 час.

В ряде случаев в качестве исходных соединений вместо тетранитрилов тетракарбоновых кислот использовали их метокси-иминопроизводные, а вместо свободных бис-антраниловых кислот — их дихлоргидраты, поскольку они лучше растворяются в ПФК. Однако оказалось, что скорость поликонденсации тетранитрилов с дихлоргидратами значительно ниже, чем со свободными бис-антраниловыми кислотами, и приведенная вязкость конечного полимера в этом случае меньше почти в 2 раза (рис. 1). Полимеры на основе метокси-иминопроизводных практически идентичны полученным из тетранитрилов по всем характеристикам (таблица).

Как видно из таблицы, все полимеры получены с высокими выходами. Они представляют собой мелкодисперсные порошки от светло-желтого

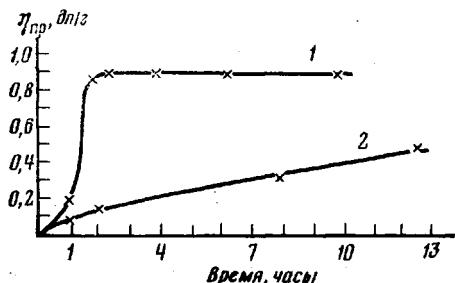


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полимеров 1 (1) и 8 (2) от времени проведения поликонденсации

Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров 1–7, снятые при постоянно приложенной нагрузке  $50 \text{ кГ/см}^2$

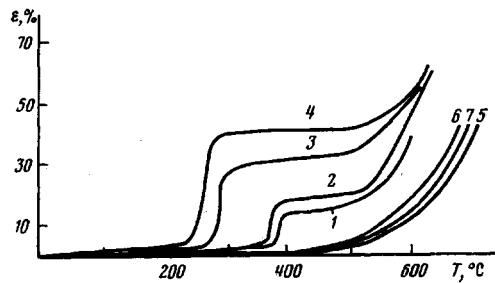


Рис. 2

до темно-коричневого цвета. Полимеры обладают достаточно высокими вязкостными характеристиками. Невысокая вязкость полимеров на основе тетранитрила 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты и его метокси-иминопроизводного, а также на основе 2,5-диаминотерефталевой кислоты, по-видимому, связана с низкой реакционной способностью этих соединений. Полимеры обладают высокой термо- и теплостойкостью. По данным динамического ТГА, температура 5%-ного уменьшения их веса на воздухе при скорости нагревания 4,5 град/мин составляет 420–440°. На рис. 2 приведены термомеханические кривые для полимеров 1–7, снятые при постоянно приложенной нагрузке  $50 \text{ кГ/см}^2$ , из которых можно сделать заключение о высокой теплостойкости полимеров.

Нагревание полимеров выше 300° приводит к их частичному структурированию. После такой обработки они уже не размягчаются до температуры интенсивного разложения. Синтезированные полимеры растворимы в серной кислоте и метансульфокислоте, частично растворимы в ДМАА и N-метилпирролидоне, содержащих 5% LiCl, а полимеры 3 и 4 растворимы в амидных растворителях и ДМСО.

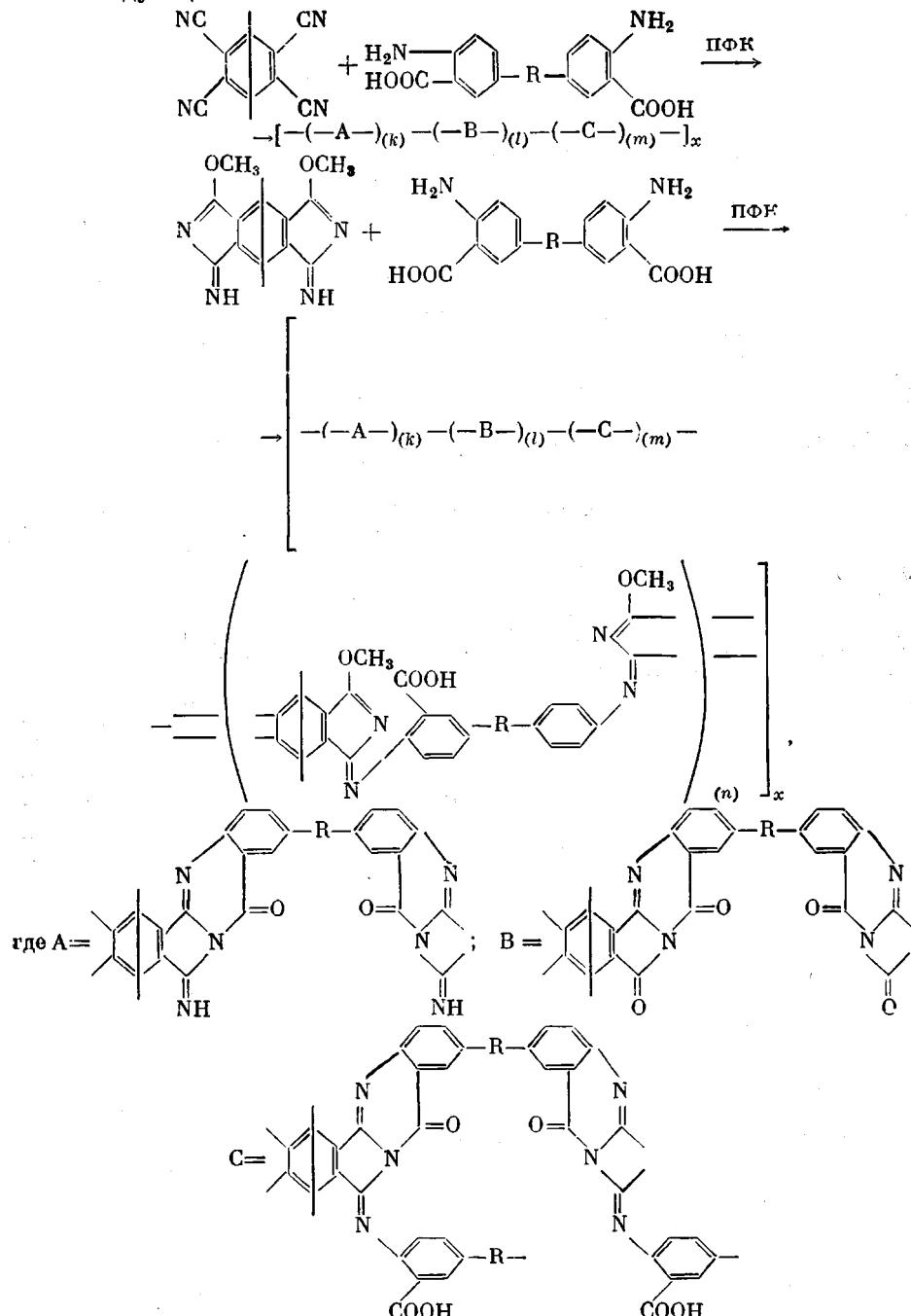
Все синтезированные полимеры обладают высокой гидролитической устойчивостью. При пересаждении их из сернокислотных растворов в воду приведенная вязкость полимеров практически не изменяется.

Они устойчивы к действию сильных кислот; так, вязкость раствора полимера 6 в 96%-ной серной кислоте не изменялась в течение двух недель.

По данным, полученным при проведении термодеструкции полимера 1 в вакууме, в газообразных продуктах деструкции  $\text{CO}_2$  отсутствует до 400°, а при 450° выделение  $\text{CO}_2$  составляет 0,21 моль/осново-моль, что свидетельствует о практически полной циклизации полимеров, получаемых в условиях поликонденсации в ПФК\*, и незначительном количестве свободных карбоксильных групп в них.

\* Данные по термодеструкции получены П. Н. Грибковой и Т. Н. Балыковой.

Основываясь на ранее полученных нами данных по строению продуктов модельной конденсации фталодинитрила и 1-метокси-3-иминоизондола с антрациловыми кислотой [4] и 5,5'-метилендиантрациловыми кислотами в ПФК, можно полагать, что полимеры, синтезированные поликонденсацией тетранитрилов и их метокси-иминопроизводных с бис-антрациловыми кислотами в ПФК, являются разнозвездными и реакции протекают по следующим схемам:



Данные ИК-спектроскопии полученных полимеров подтверждают их вышеупомянутое строение: в ИК-спектрах полимеров имеются полосы поглощения  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3300, (NH), 1780, 1740, 1700 (C=O хиназолон-пирролоновой системы), 1660 (C=N) [6].

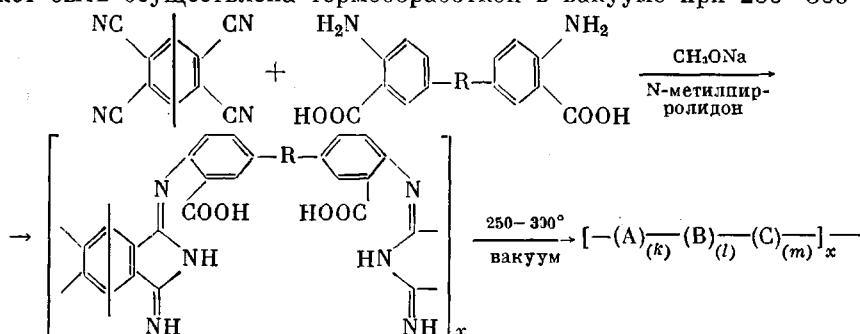
**Свойства полимеров на основе тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот или их метокси-иминопроизводных и бис-антраниловых кислот**

Поли- мер, №	Исходные соединения		Вы- ход, %	$\eta_{\text{пр}}$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ , дл/г	Темпера- тура 5%-ной потери в веесе **, °C
	производное тетракарбо- новой кислоты	бис-антраниловая кислота			
1	Пиромеллитонитрил	5,5'-Метилендиантрани- ловая кислота	95	0,91	430
2	1,3-Диметокси-5,7-ди- иминоциклический димид	То же	94	0,89	420
3	Тетранитрил 3,3',4,4'- дифенилоксидтетра- карбоновой кислоты	»	94	0,20 **	430
4	1,6-Диметокси-8,11-ди- иминоциклический димид	»	93	0,30 **	430
5	Пиромеллитонитрил	3,3'-Бензидинди карбо- новая кислота	96	0,90	440
6	1,3-Диметокси-5,7-ди- иминоциклический димид	То же	95	0,98	430
7	Пиромеллитонитрил	2,5-Диаминотерефтале- вая кислота	92	0,10	420
8	То же	5,5'-Метилендиантра- ниловая кислота, ди- хлоргидрат	93	0,50	-
9	»	3,3'-Бензидинди карбо- новая кислота, ди- хлоргидрат	93	0,34	-
10	»	2,5-Диаминотерефтале- вая кислота, дихлор- гидрат	93	0,10	-

\* По данным ТГА при скорости нагревания на воздухе 4,5 град/мин.

\*\* Вязкость определяли в N-метилпирролидоне.

Указанные полимеры могут быть синтезированы не только одностадийной поликонденсацией в ПФК, но и двухстадийной через стадию образования форполимеров, хорошо растворимых в органических растворителях. Так, при взаимодействии тетранитрилов с бис-антраниловыми кислотами в N-метилпирролидоне при комнатной температуре в присутствии метилата натрия были получены растворимые форполимеры с  $\eta_{\text{пр}} = 0,2-0,4$  дл/г (25°, N-метилпирролидон), циклодегидратация которых может быть осуществлена термообработкой в вакууме при 250–300°



Исследование модельной реакции фталодинитрила с антраниловой кислотой в условиях, аналогичных синтезу полимеров, и ИК-спектры циклизованных форполимеров дают основание полагать, что строение конечных полимеров идентично описанным выше продуктам одностадийной поликонденсации в ПФК.

Таким образом, поликонденсация тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот и их метокси-иминопроизводных с бис-антраниловыми кислотами может быть успешно использована [5] для синтеза новых полимеров, содержащих конденсированные изоиндолевые и хиназолиновые циклы; этим полимерам свойственна высокая термо-, тепло- и гидролитическая устойчивость.

Исходные вещества получали и очищали по известным методикам. Тетранитрил пиромеллитовой кислоты имел т. пл. 265–266° (лит. т. пл. 263–265° [7]); тетранитрил дифенилоксидетракарбоновой кислоты — т. пл. 251–252° (лит. т. пл. 251,5° [8]); 5,5'-метилендиантраниловая кислота — т. пл. 256° (лит. т. пл. 258° [9]); 3,3'-бензиндикарбоновая кислота — т. пл. 300° (с разл.) (лит. т. пл. 300° (с разл.) [10]); 2,5-диаминотерефталевая кислота — т. пл. 300° (с разл.) (лит. т. пл. 300° (с разл.) [11]). Метокси-иминопроизводные тетранитрилов получали по методике [2].

**Синтез полимеров.** Поликонденсация в полифосфорной кислоте. В трехгорлую колбу, снабженную капилляром для подачи инертного газа, мешалкой и хлоркальциевой трубкой, заливали 10 г ПФК и растворяли при 60–120° 0,178 г (0,001 моля) тетранитрила пиромеллитовой кислоты, затем температуру поднимали до 130–140°, к полученному раствору тетранитрила постепенно прибавляли 0,286 г (0,001 моля) 5,5'-метилендиантраниловой кислоты. После получения гомогенного раствора температуру поднимали до 180–200° и реакционную смесь выдерживали в течение 6–8 час., после чего охлаждали, выливали в дистиллированную воду со льдом, нейтрализовали 5%-ным раствором NH<sub>3</sub>. Выпавший полимер отфильтровывали, тщательно промывали водой, сушили и экстрагировали метанолом. Все остальные полимеры получены в аналогичных условиях.

Поликонденсация в N-метилпирролидоне. В трехгорлую колбу, снабженную капилляром для подачи инертного газа и мешалкой, загружали 0,286 г (0,001 моля) 5,5'-метилендиантраниловой кислоты и 2 мл абсолютного N-метилпирролидона. После растворения аминокислоты добавляли раствор 0,2 г Na в 1 мл abs. CH<sub>3</sub>OH, затем при перемешивании постепенно прибавляли 0,178 г (0,001 моля) тетранитрила пиромеллитовой кислоты и перемешивали в течение 10 час. Реакционную массу выливали в воду, подкисляли уксусной кислотой до pH 5, выпавший полимер отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 90%,  $\eta_{\text{пр}}=0,4 \text{ дL/g}$  (0,5%-ный раствор в N-метилпирролидоне, 25°). Циклизацию проводили в вакууме  $10^{-3} \text{ torr}$  в порошке в течение 5 час. при температурах 250–300°. Термогравиметрические исследования осуществляли на дериватографе при скорости нагревания 4,5 град/мин.

Термомеханические кривые снимали на приборе ПП-4.

ИК-спектры получали на приборе ИКС-22 в суспензии в гексахлорбутадиене и в вазелиновом масле.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. B. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Л. А. Федоров, Докл. АН СССР, 195, 1113, 1970.
2. S. V. Vinogradova, S. A. Siling, W. N. Solowjow, Makromolek. Chem., 177, 1905, 1976.
3. В. Н. Соловьев, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1977.
4. С. А. Силинг, И. И. Пономарев, Изв. АН СССР, серия химич., 1978, 1871.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, И. И. Пономарев, Авт. свид. 603648, 1978; Бюлл. изобретений, 1978, № 15, 75.
6. В. Н. Ярош, Н. Н. Вознесенская, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А18, 1360, 1976.
7. М. Г. Разумовская, А. И. Беляева, Т. И. Корельская, Сб. Методы получения химических реагентов и препаратов, ИРЕА 12, 111, 1965.
8. C. S. Marvell, J. H. Rassweiler, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6600, 1958.
9. G. Heller, G. Fisselman, Angew. Chemie, 324, 118, 1902.
10. Б. О. Лукашевич, Пром-сть орган. химии, 7, 506, 1940.
11. G. Caronna, S. Palazzo, Gazz. chim. ital., 94, 804, 1964.

THE SYNTHESIS AND STUDY OF POLYMERS WITH ISOINDOLINE  
AND QUINAZOLINE CYCLES IN THE CHAIN  
*Vinogradova S.V., Siling S.A., Ponomarev I.I., Korshak V.V.*

#### Summary

The polycondensation is studied of tetranitriles of aromatic tetracarbonic acids and their methoxy-iminoderivatives with bis-anthranoilic acids in polyphosphoric acid and thermo- and hydrolytically stable polymers with condensed isoindoline and quinazoline cycles are obtained. The possibility is also shown to obtain such polymers using the two-stage method in N-methylpyrrolidone in the presence of sodium methoxide with the following cyclohydratation.