

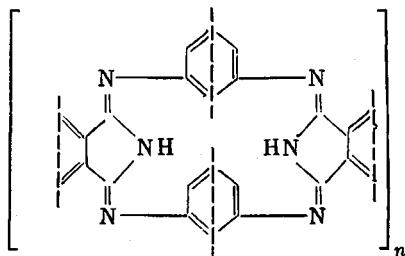
УДК 541:64.547.551

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ТЕТРАНИТРИЛОВ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ,
ТРИАМИНОБЕНЗОЛОВ И бис- (о-ЦИАНАМИНОВ)

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

Поликонденсацией тетранитрилов тетракарбоновых кислот с триаминонензолами и бис-(о-цианаминами) в феноле получены и исследованы макрогетероциклические полимеры, содержащие в макрогетероцикле конденсированные изоиндолиновый и бензимидазольный, а также изоиндолиновый и хиназолиновый циклы. Показано, что этим полимерам свойствена повышенная гидролитическая и термогидролитическая устойчивость по сравнению с полигексазоцикланами.

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

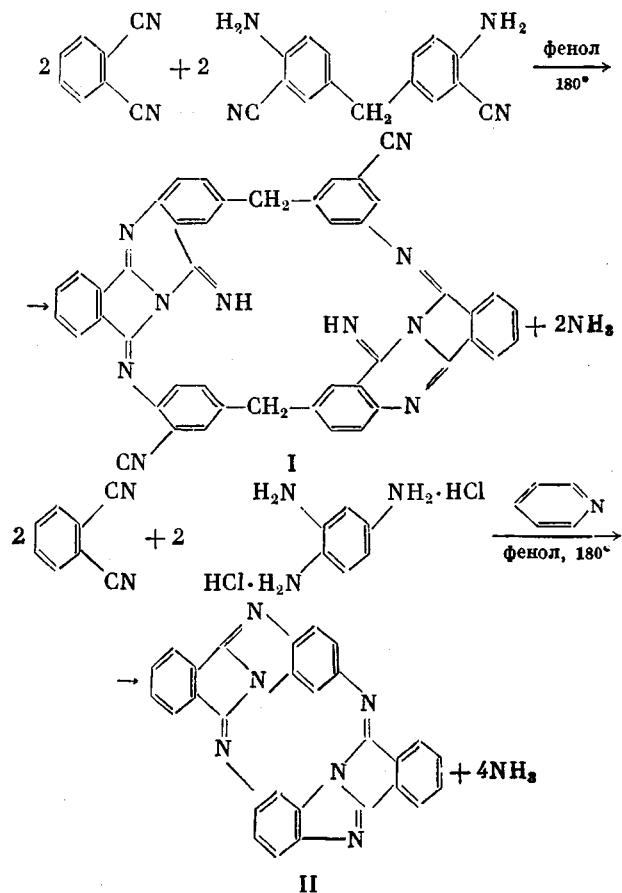


Однако практическая ценность полигексазоцикланов значительно понижается из-за сравнительно низкой температуры начала их гидролитического разложения. Как было показано ранее (3, 4), эти полимеры, высушенные в вакууме 10^{-5} тор при 200° , начинают разлагаться с выделением исходного диамина уже при 200° . Было высказано предположение, что причиной этого является наличие в полимерах воды, связанной со вторичными аминогруппами изоиндолинового цикла, удаление которой при нагревании сопровождается деструкцией макрогетероциклов.

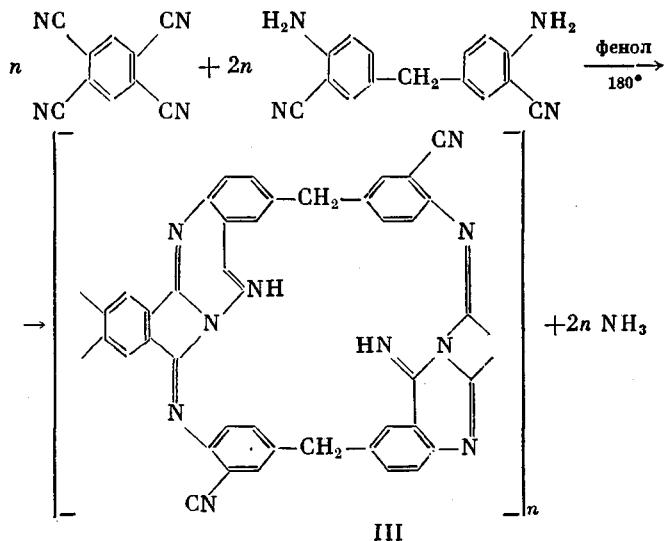
Одним из реальных путей повышения термогидролитической устойчивости полигексазоцикланов является замещение водорода вторичной аминогруппы изоиндолинового цикла, что должно препятствовать образованию координационных связей $\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, например, взаимодействием полимеров с хлорангидридами монокарбоновых кислот [3, 4].

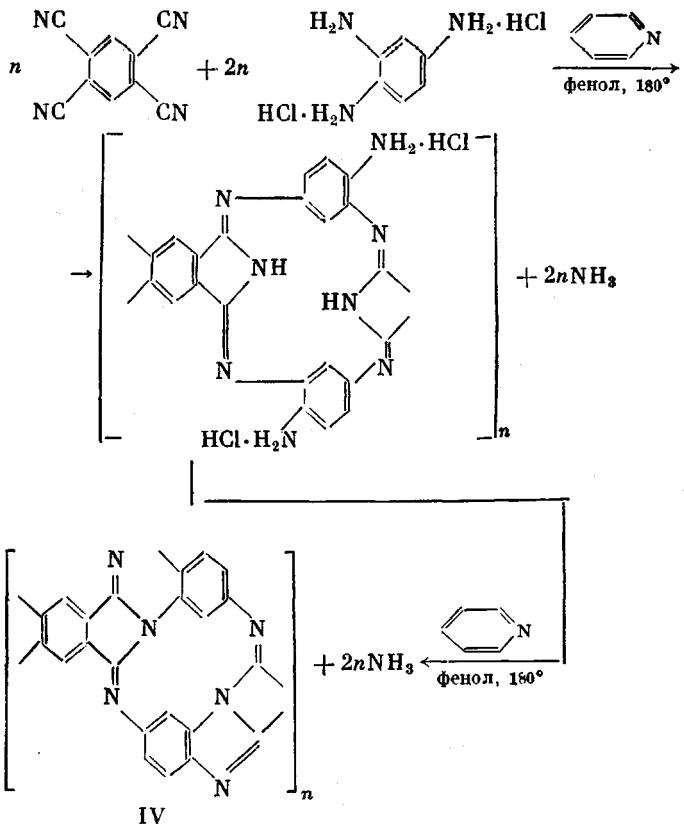
Целесообразным с этих же позиций является использование в качестве одного из исходных диаминов соединения, содержащего такие группы, конденсация которых с NH-группами изоиндолинового цикла может привести к образованию системы конденсированных пяти- и шести-членных гетероциклов [5–7].

В качестве исходных для синтеза макротетроциклов с системой конденсированных циклов были выбраны бис-(*o*-цианамины) и триамино-бензолы [8, 9]



Полимеры, строение элементарного звена которых аналогично I и II, были получены поликонденсацией различных тетранитрилов тетракарбоновых кислот, бис-(*o*-цианаминов) и триаминобензолов в феноле при 180°, например





Строение полимеров подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектре полимеров III имеются полосы поглощения 3200 (NH), 2200 (C≡N), 1670 и 1635 см⁻¹ (C=N). Количественная оценка содержания C≡N-групп в полимерах с помощью ИК-спектроскопии [8] показала, что полимеры содержат две свободные C≡N-группы на элементарное звено.

В ИК-спектре полимеров IV имеются слабые полосы в области поглощения групп NH₂ и NH, присутствие которых в спектре связано, по-видимому, с неполной циклизацией и разветвленностью полимеров, а также полосы поглощения в области 1620 и 1660 см⁻¹, относящиеся к связям C=N системы конденсированных циклов. Некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, все полимеры получены с высокими выходами, близкими к количественному. Полимеры 1–4 растворимы в органических растворителях, а полимеры 5–8 – лишь в концентрированной серной кислоте.

Полимеры обладают высокой устойчивостью к действию концентрированной серной кислоты, а также разбавленных кислот и щелочей. Так, приведенная вязкость 5%-ных растворов полимеров 1 и 6 в 98 и 75%-ной серной кислоте и 5%-ного раствора полимера 1 в смеси N-МП – 50% NaOH (3 : 1, по объему) не изменялась в течение двух недель.

По данным термомеханических исследований все полимеры не размягчаются вплоть до температуры их интенсивного разложения.

Нами была подробно исследована термическая деструкция полимеров и соединений, моделирующих их элементарные звенья, при температурах 400–600° в вакууме. Деструкцию проводили в течение 1 ч при каждой температуре. Продукты деструкции исследовали методами ГЖХ и ИК-спектроскопии.

Таблица 1

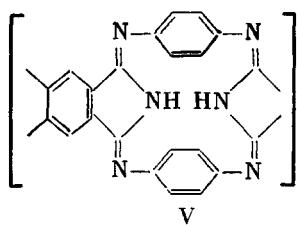
Свойства полимеров на основе тетранитрилов тетракарбоновых кислот, бис-(*o*-цианаминов) и триаминобензолов

Исходные вещества		Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}$ дЛ/г (0,5%-ного раствора)	Растворители, в которых растворим полимер
тетранитрил	диамин			
		99	0,30 * 0,11 **	N-МП, ДМАА, ГМФА, ДМСО
		98	0,21	То же
		97	0,15 *	»
		98	0,17 *	»
		99	—	H_2SO_4 ****
		97	0,30 ***	H_2SO_4
		97	0,10 ***	То же
		98	0,11 ***	»

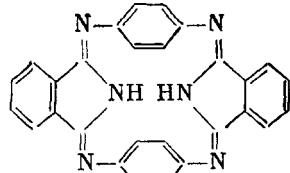
* В N-метилпирролидоне. ** $M_n = 3800$ (криоскопически в ДМСО). *** В H_2SO_4 . **** Трудно растворим.

Ранее было показано [4], что в случае полигексазоцикланов до 450° преобладают гидролитические процессы деструкции и первым актом деструкции, которая начинается уже при 250°, является гидролиз связей C=N макрогетероцикла, сопровождающийся выделением диамина и появлением в ИК-спектре интенсивной полосы поглощения 1730 cm^{-1} , относящейся к CO-группе изоиндолевого цикла. В отличие от полигексазоцикланов в полимерах III и IV слабое поглощение в области 1730 cm^{-1} появляется лишь после прогревания при 450°.

Данные, полученные с помощью ГЖХ, приведены в табл. 2. Для сравнения здесь же представлены соответствующие данные для полигексазоциклона V на основе пиромеллитонитрила и *n*-фенилендиамина, а также для его модельного соединения VI



V



VI

Как видно из табл. 2, гидролитические процессы у полимеров III и IV выражены весьма слабо. Так, количество CO_2 , выделившееся в результате термодеструкции полигексазоциклона V при 450° в 4–6 раз, а при 500 – 550° в 2–4 раза больше, чем у полимеров III и IV. При температурах выше 450° преобладают гомолитические процессы распада [4]. В частности, CO является продуктом гомолитического распада соединений, образующихся в результате гидролиза полимеров, поэтому естественно, что количество выделившегося CO при 450 – 600° у полимеров III и IV существенно ниже, чем у полигексазоциклона V. Аналогичные результаты получены и для соответствующих им модельных соединений I, II и VI.

Таким образом, макрогетероциклические полимеры, содержащие в своем составе конденсированные пяти- и шестичленные циклы, обладают значительно более высокой термогидролитической устойчивостью, чем полигексазоциклоны.

Обусловлено это, по-видимому, следующим. Во-первых, в полигексазоциклонах количество «слабых» связей C=N в 2 раза больше, чем в аналогичных полимерах III и IV. Во-вторых, согласно данным элементного анализа, в этих полимерах, в отличие от полигексазоциклона, отсутствует координационно-связанная вода и гидролитическая деструкция в них происходит, по-видимому, лишь за счет адсорбционной воды, количество которой, определенное методом Фишера, не превышает 0,3 вес.%. Максимальное количество выделившихся окислов углерода удовлетворительно согласуется с количеством воды, содержащейся в исследованных полимерах.

Таким образом, наличие в макрогетероциклических полимерах системы конденсированных пяти- и шестичленных гетероциклов приводит к значительному повышению гидролитической, а следовательно, и термической устойчивости полимеров по сравнению с полигексазоциклонаами.

Таблица 2
Выделение окислов углерода в процессе деструкции полимеров III–V
и соответствующих им модельных соединений I, II и VI

Соеди- нение	Количество окислов углерода (моль/осново-моль), образующихся в процессе деструкции при температуре									
	400°		450°		500°		550°		600°	
	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO
III	0,01	—	0,02	0,01	0,08	0,04	0,09	0,13	0,12	0,20
IV	0,01	—	0,03	0,02	0,08	0,05	0,10	0,11	0,11	0,14
V	0,04	—	0,13	0,02	0,16	0,12	0,15	0,35	0,15	0,42
I	0,01	—	0,02	Следы	0,02	0,02	0,06	0,03	0,09	0,06
II	0,01	—	0,02	0,01	0,03	0,02	0,05	0,04	0,07	0,07
VI	0,03	—	0,08	0,02	0,09	0,06	—	—	—	—

Исходные вещества получали и очищали по известным методикам. Т. пл. тетранитрила пиromеллитовой кислоты 265–266° (лит. данные 263–265° [10]); тетранитрила дифенилоксидетракарбоновой кислоты – 251–252° (лит. данные 251,5° [11]); 3,3'-дициано-4,4'-диаминодифенилметана – 161° (лит. данные 161,5° [12]); 3,3'-дициано-4,4'-диаминодифенилоксида – 186° (лит. данные 186–187° [12]); 1,2,4-триамино-бензола – 100° (лит. данные 100° [13]); 3,4,4'-триаминодифенилоксида – 151° (лит. данные 152° [14]); фталодинитрил – т. пл. 141° (лит. данные 140° [15]).

Синтез полимеров. 1. Поликонденсацию 1,7815 г. (0,01 моля) пиromеллитонитрила и 4,9660 г (0,02 моля) 3,3'-дициано-4,4'-диаминодифенилметана проводили в 50 мл фенола при 180° в токе аргона до резкого замедления выделения аммиака, после чего раствор образовавшегося полимера выливали в метанол, выпавший осадок отфильтровывали, сушили, переосаждали из N-метилпирролидона в метанол и сушили в течение 2 ч при 200° в вакууме 10^{-4} тор. Выход полимера 99%. Вычислено, %: C 74,99; H 3,12; N 121,86. $C_{14}H_{20}N_{10}$. Найдено, %: C 74,05, H 3,72, N 20,98.

Полимеры 2–4 (табл. 1) получены в аналогичных условиях.

Поликонденсацию 1,7815 г (0,01 моля) пиromеллитонитрила 3,9208 г (0,02 моля) дихлоргидрата 1,2,4-триамино-бензола проводили в 100 мл фенола при 180° в токе аргона в присутствии 1,58 г (0,02 моля) пиридина до резкого замедления выделения аммиака, затем добавляли еще 1,58 г (0,02 моля) пиридина и снова вели реакцию до резкого замедления выделения аммиака. Выпавший мелкодисперсный осадок полимера отфильтровывали, экстрагировали метанолом в аппарате Соклетта. Выход 99%. Вычислено, %: C 74,45; H 2,76; N 23,58. $C_{22}H_8N_6$. Найдено, %: C 73,42, H 2,95, N 22,61.

Полимеры 6–8 (табл. 1) получены аналогичным образом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В., Силинг С. А., Федоров Л. А. Докл. АН СССР, 195, 1113, 1970.
2. Vinogradova S. V., Siling S. A., Solowjow W. N. Makromolek. Chem., 177, 1905, 1976.
3. Соловьев В. Н. Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1977.
4. Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Силинг С. А., Соловьев В. Н., Павлова С.-С. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед., A21, 1294, 1979.
5. Силинг С. А., Пономарев И. И. Изв. АН СССР, серия химич., 1978, 1871.
6. Виноградова С. В., Силинг С. А., Пономарев И. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед., A21, 138, 1979.
7. Виноградова С. В., Силинг С. А., Соловьев В. Н., Коршак В. В. Ж. органич. химии, 10, 2437, 1974.
8. Пономарев И. И., Васюкова Н. И., Силинг С. А., Локшин Б. В., Виноградова С. В., Коршак В. В. Изв. АН СССР, серия химич., 1980, 1878.
9. Силинг С. А., Пономарев И. И., Васюкова Н. И., Коршак В. В., Виноградова С. В. Изв. АН СССР, серия химич., 1980, 2335.
10. Разумовская М. Г., Беляева А. И., Корельская Т. И. Сб. Методы получения химических реагентов и препаратов, Москва, ИРЕА, 12, 111, 1965.
11. Marvell C. S., Rassweiler J. H. J. Amer. Chem. Soc., 80, 6600, 1958.
12. Гитина Р. М., Васильева И. В., Зайцева Е. Л., Телешов Э. Н., Шифрина Р. Р., Курковская Л. Н., Праведников А. Н., Ботвинник Е. С., Шмагина Н. Н., Гефтер Е. Л., Ж. органич. химии, 12, 1987, 1976.
13. Salkowski B., Ann., 174, 265, 1875.
14. Япон. пат. 7003,396; Chem. Abstrs, 72, 101411, 1970.
15. Posner T., Ber., 30, 1698, 1897.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29.II.1980

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYMERS ON THE BASIS OF TETRANITRILES OF TETRACARBOXYLIC ACIDS, TRIAMINOBENZENES AND *bis*-(*o*-CYANAMINES)

Korshak V. V., Vinogradova S. V., Siling S. A.,
Ponomarev I. I.

Summary

The macroheterocyclic polymers containing in macroheterocycle the condensed isoindol and benzimidazol as well as isoindol and quinazoline cycles have been synthesized by the polycondensation of tetranitrides of tetracarboxylic acids. The higher hydrolytic and thermohydrolytic stability of these polymers comparing with polyhexaazocyclanes was shown.