

УДК 541.64:542.954

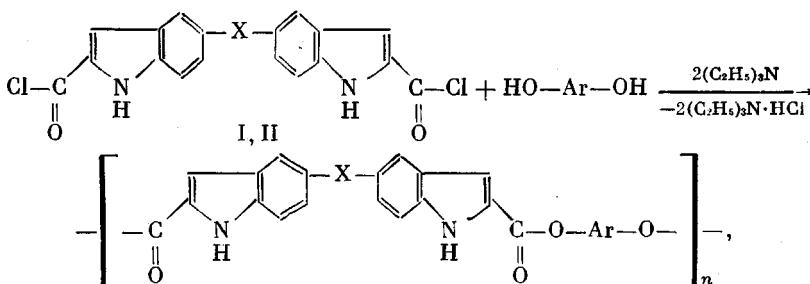
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ИНДОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛАТОВ**

*Овсянникова Н.Н., Самсония Ш.А., Васнеев В.А.,
Суворов Н.Н.*

Синтезированы и охарактеризованы ранее неописанные дихлорангидриды 2,2'-диоксикарбонил-бис-(5-индолил)оксида и 2,2'-диоксикарбонил-бис-(5-индолил)сульфона. На основе полученных дихлорангидридов и бисфенолов в условиях акцепторно-катализитической полизэтерификации получены индолсодержащие полиарилаты, которые растворимы в ряде органических растворителей и размягчаются в области 180–270°.

Полимеры, содержащие индольные фрагменты в макромолекулах, обладают комплексом ценных свойств, в том числе физиологической активностью [1]. Однако, к сожалению, в большинстве случаев, индолсодержащие полимеры размягчаются при очень высокой температуре и плохо растворимы [2].

В настоящей работе синтезированы ранее неописанные индолсодержащие полиарилаты на основе новых дихлорангидридов 2,2'-диоксикарбонил-бис-(5-индолил)оксида (I) и 2,2'-диоксикарбонил-бис-(5-индолил)сульфона (II) и бисфенолов различного строения.



де $X=O$ (I), SO_2 (II).

Бисфенолы, триэтиламин и растворители очищали по описанным методикам; их константы соответствовали лит. данным [3, 4].

Дихлорангидриды получали из 2,2'-диэтоксикарбонил-бис-(5-индолил)оксида (т. пл. 180–181°) (III) и -сульфона (т. пл. 235–236°), которые в свою очередь синтезировали циклизацией 4,4'-дифенилокси- и 4,4'-дифенилсульфондигидразонов этилового эфира пиронинградной кислоты [5, 6].

В качестве примера приведена методика синтеза дихлорангидрида 2,2'-диоксикарбонил-бис-(5-индолил)оксида (I). 7,84 г (0,02 моля) соединения III растворяли в 1,5 л кипящего абсолютного изопропанола, добавляли раствор 8 г (0,2 моля) NaOH в 200 мл абсолютного изопропанола и кипятили 2 ч. Выпавшую натриевую соль 2,2'-диоксикарбонил-бис-(5-индолил)оксида (IV) отфильтровывали, промывали абсолютным этианолом, затем серным эфиром и высушивали на воздухе, а затем в вакууме 2,66 кПа. Получили 7,5 г (98%) соединения IV, к которому при охлаждении льдом добавляли 8 мл (0,08 моля) $POCl_3$ в 16 мл абсолютного бензола, реакционную смесь выдерживали 2 ч при комнатной температуре, затем нагревали при 50° в течение 1 ч, после чего бензол и избыток $POCl_3$ отгоняли в вакууме 1,33–2,00 кПа. Из кубового остатка горячим бензolem экстрагировали дихлорангидрид I, который высаживали n -гексаном (выход 5,5 г (74%)). Аналогично с выходом 67% получали дихлорангидрид II. Некоторые характеристики соединений I и II приведены в табл. 1.

Синтез полиарилатов проводили по следующей методике. К раствору 0,4476 г (0,0012 моля) мономера I в 6 мл ацетона в атмосфере аргона при 30° добавляли 0,3564 г (0,0012 моля) бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2'-пропана и 0,34 мл (0,0024 моля)

триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, затем выливали в 200 мл метанола, полиарилат отфильтровывали, промывали водой до отрицательной пробы на ионы хлора, этанолом и высушивали при 40–60° в вакууме 0,6–2,6 кПа (выход 82%, $[\eta]=0,28$ дЛ/г). Найдено, %: С 66,95; Н 4,12; Cl 4,01; N 11,46. Вычислено для $C_{33}H_{23}N_2Cl_2O_5$, %: С 66,33; Н 3,69; Cl 4,69; N 11,89.

Термомеханические кривые полимеров (таблетки диаметром 4,5 и толщиной 2 мм) снимали на приборе Цётлина при давлении на пневсон 0,08 МПа и скорости подъема температуры 70–80 град/ч. Термогравиметрические исследования полимеров проводили на воздухе при скорости подъема температуры 5 град/мин. Относительную активность дихлорангидридов определяли методом конкурирующего ацилирования [7]. К раствору хлористого бензола и дихлорангидрида в 5 мл диоксана при 30° при перемешивании добавляли 5 мл раствора фенола и триэтиламина в диоксане. Начальные концентрации фенола, дихлорангидрида и триэтиламина 0,4 моль/л, хлористого бензоила 0,8 моль/л. Через 1 ч в реакционную смесь вводили 3 мл (0,029 моля) диэтиламина и перемешивание продолжали еще 15 мин, затем с помощью *n*-гексана доводили объем раствора до 25 мл и методом ГЖХ по соотношению высот пиков от фенилбензоата и диэтилбензамида определяли конверсию хлористого бензоила в реакции с фенолом. Каждый опыт проводили не менее двух раз (воспроизводимость результатов 8%).

Константу относительной реакционной способности r дихлорангидридов находили по уравнению $r=k^{x_a}/k^{x_b}=\lg[v]/[v_0]/[a]/[a_0]$, где k^{x_a} и k^{x_b} – константы скорости взаимодействия дихлорангидрида и хлористого бензоила в реакции с фенолами; $[a_0]$ и $[a]$ – начальная и текущая концентрация хлористого бензоила, моль/л; $[v_0]$ и $[v]$ – начальная и текущая концентрации COCl-групп дихлорангидрида [7].

Использование для синтеза индолсодержащих полиарилатов ранее неописанных дихлорангидридов предопределило необходимость предварительной оценки их активности. С этой целью методом конкурирующего ацилирования в реакции с фенолом было установлено, что реакционная способность COCl-групп II и I превосходит активность хлористого бензоила в 7,7 и 2,9 раз (табл. 1). Величины того же порядка были получены ранее для дихлорангидридов 4,4'-диоксикарбонилдифенилсульфона и 4,4'-диоксикарбонилдифенилоксида в дихлорэтане при 25°: r соответственно равны 7,7 и 1,5 [7]. Следовательно, индолные циклы по сравнению с бензольными не оказывают существенного влияния на активность COCl-групп. Такой результат позволяет допустить, что оптимальные условия синтеза полимера, в данном случае акцепторно-катализитической полиэтерификации, для индолсодержащих дихлорангидридов, с одной стороны, и дифенилсодержащих дихлорангидридов – с другой, будут аналогичны [8]. Это обстоятельство, а также хорошая растворимость в ацетоне индолсодержащих дихлорангидридов и бисфенолов обусловили выбор следующих условий акцепторно-катализитической полиэтерификации в данном растворителе: мольное соотношение дихлорангидрида, бисфенола и триэтиламина 1:1:2, концентрация мономеров 0,2 моль/л, температура реакции 30°, ее продолжительность 1 ч. Поскольку образующиеся полиарилаты нерастворимы в ацетоне, полиэтерификация протекала в гетерогенной системе [3].

Результаты синтеза и исследования свойств индолсодержащих полиарилатов приведены в табл. 2. Видно, что независимо от строения бисфенола выход и характеристическая вязкость полиарилата на основе дихлорангидрида 2,2'-диоксикарбонил-бис-(5-индолил)оксида выше, чем у полиарилата на основе дихлорангидрида 2,2'-диоксикарбонил-бис-(5-индолил)сульфона. Иными словами, увеличение активности дихлорангидрида более чем 2,5 раза способствует уменьшению указанных характеристик. С ростом активности дихлорангидрида, по-видимому, возрастает вклад побочных реакций по COCl-группам. Ранее подобное явление было установлено на примере акцепторно-катализитической полиэтерификации с участием дихлорангидридовmono- и диядерных ароматических дикарбоновых кислот [9].

Строение полученных полиарилатов подтверждается данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Так, в ИК-спектрах полимеров имеются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний карбонильных групп сложноэфирных связей (1710 – 1740 см $^{-1}$) [10]. Рентгеноструктурный анализ показал, что индолсодержащие полиарилаты аморфны или слабокристалличны. Синтезированные полимеры растворимы в органических растворителях, в том числе в трикрезоле и в смеси тетрахлорэтана с

Таблица 1

Характеристика дихлорангидридов 2,2'-диоксикарбонил-*бис*-(5-индолил)оксида и 2,2'-диоксикарбонил-*бис*-(5-индолил)сульфона

Дихлор-ангидрид	Выход, %	R_f^* (элюент)	$T_{пл}^{\circ}$	Элементный анализ, %**					Данные ИК-спектров, см ⁻¹		τ^{***}
				C	H	N	Cl	S	CO	NH	
I	74	0,84 (эфир : бензол-1 : 1)	204–205	57,62 57,98	2,74 2,70	7,61 7,50	18,82 19,00	—	1740, 1720	3440, 3385	2,9
II	67	0,83 (эфир : ацетон-5 : 1)	278–279	51,65 51,32	2,35 2,39	6,59 6,65	16,37 16,86	7,48 7,61	1730	3300	7,7

* На пластинах «Силуфор UV-254», проявление в УФ-свете, соотношение компонентов элюента объемное.

** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

*** Для дихлорангидрида 2,2'-диоксикарбонил-*бис*-(5-индолил)метана $\tau=2,6$.

Таблица 2

Результаты синтеза и исследования свойств индолсодержащих полиарилатов

Бисфенол	Дихлор-ангидрид	Выход полимеров, %	$[\eta]^*$ при 25°, дЛ/г	$T_{разм}^{\circ}$ (из термомеханических кривых)	Температура потери веса, °C		Данные ИК-спектров, см ⁻¹		Данные рентгеноструктурного анализа **
					5%	10%	C=O	NH	
Бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2'-пропан	I	82	0,28	220	250	340	1730	3400	а
	II	60	0,19	210	150	260	1720, 1740	3320	
Бис-(4-окси-3-метилфенил)-2,2'-пропан	I	81	0,19	180	300	350	1710	3380	с.к то же
	II	58	0,18	200	150	260	1710, 1720	3350	
Бис-(4-оксифенил)-метилфенилметан	I	81	0,22	270	200	350	1720	3400	а
	II	50	0,18	260	200	290	1710, 1720	3400	
Бис-(4-оксифенил)-1,1-диклогексан	I	92	0,28	220	300	360	1710	3390	а
	II	68	0,23	210	150	250	1710	3360	
Фенолфталеин	I	92	0,29	270	250	350	1720	3380	а
	II	62	0,19	260	250	310	1720, 1740	3350	

* В смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу).

** а — аморфный, с.к — слабокристаллический.

фенолом. Термомеханические испытания полимеров показали, что полиарилаты на основе дихлорангидрида I размягчаются в интервале 180–270°, на основе дихлорангидрида II – в интервале 210–260° (табл. 2). По данным динамического ТГА на воздухе, эти температуры в большинстве случаев находятся в области, где потеря веса полиарилатов не превышает нескольких процентов. Термостойкость полиарилатов на основе соединения I выше, чем на основе соединения II.

Таким образом, на основе индолсодержащих дихлорангидридов удается в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации получать растворимые и плавкие полиарилаты. Присутствие в макромолекулах индольных фрагментов с NH-группами и свободными β-положениями открывает перспективу дальнейшей химической модификации таких полимеров, в частности превращения их в водорастворимые соли основания Манниха (грамины).

ЛИТЕРАТУРА

1. Домнин Е. С., Скворцова Г. Г., Махно Л. П., Воронков М. Г. Тез. докл. IV Всес. коллоквиума по химии и фармакологии индольных соединений. Кишинев, 1975, с. 3.
2. Кудрявцев Г. И., Одноралова В. П., Назимова Н., Шаблыгин М. В. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 5, с. 371.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнецов В. А., Мигайшвили Т. И. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 1, с. 81.
4. Виноградова С. В., Васнецов В. А., Коршак В. В., Мигайшвили Т. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 1108.
5. Самсония Ш. А., Табидзе Д. М., Суворов Н. Н. Химия гетероциклич. соед., 1981, № 1, с. 57.
6. Чиквайдзе И. Ш., Самсония Ш. А., Козик Т. А., Суворов Н. Н. Химия гетероциклич. соед., 1980, № 11, с. 1508.
7. Васнецов В. А., Кешелава М. Г., Коршак В. В., Виноградова С. В., Бекаури Н. Г., Гогуадзе Ц. А. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1975, т. 1, № 4, с. 340.
8. Васнецов В. А., Виноградова С. В. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 30.
9. Коршак В. В., Васнецов В. А., Кешелава М. Г., Виноградова С. В., Гвоздева Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 139.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 590.

Тбилисский государственный
университет

Поступила в редакцию
26.I.1983

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF INDOLE-CONTAINING POLYARYLATES

Ovsyannikova N.N., Samsoniya Sh.A., Vasnev V.A.,
Suvorov N.N.

Summary

Acid dichlorides of 2,2'-dioxycarbonyl-*bis*-(5-indolyl)oxide and 2,2'-dioxycarbonyl-*bis*-(5-indolyl)sulfone were synthesized and described. Acid dichlorides that had been obtained, were introduced into acceptor-catalytic polyesterification, resulting in indole-containing polyarylates. The latter were found to be soluble in some organic solvents and were softened at 180–270°.