

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ ПОЛИ[БЕНЗ(ДИ(*симв*-ТРИАЗОЛОПИРИМИДИНОВ))]  
МЕТОДОМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ  
ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ**

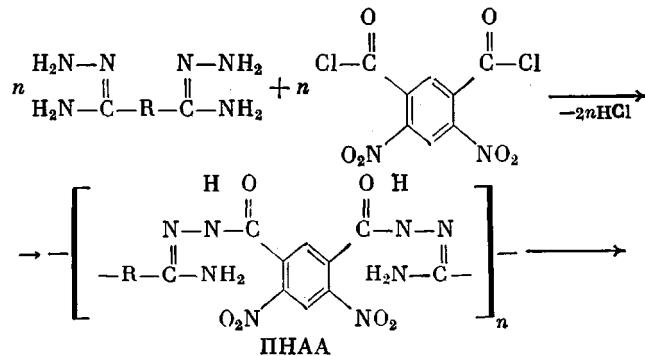
Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Кереселидзе М. К.

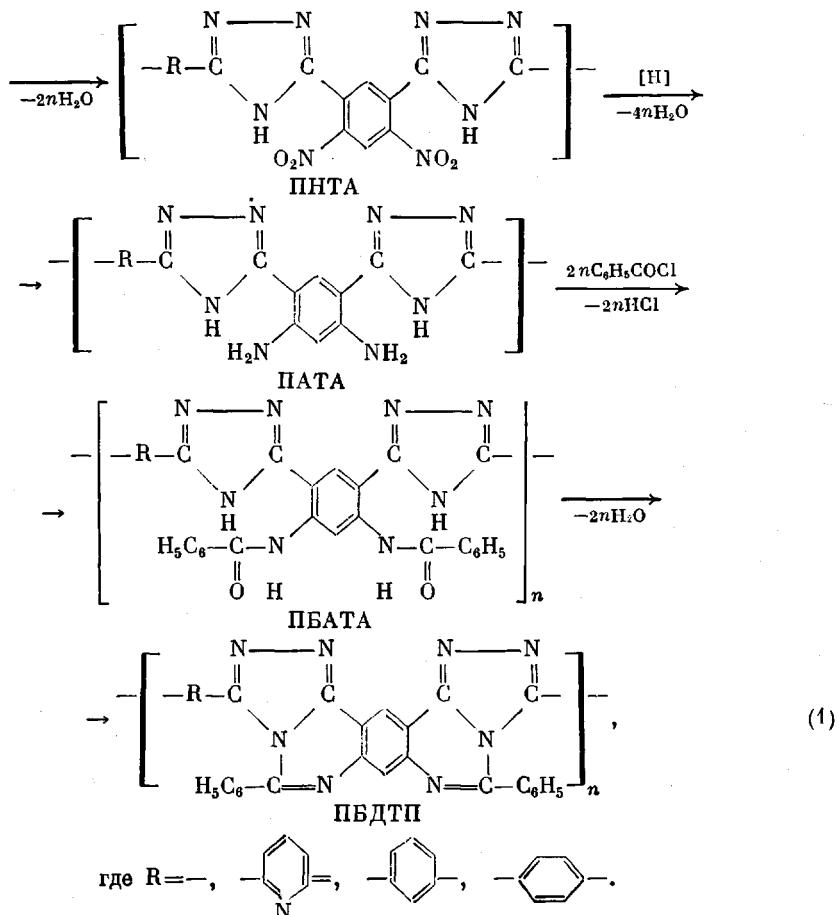
Поли[бенз(ди(*симв*-триазолопиримидины))] синтезированы методом модифицированной восстановительной полигетероциклизации, основанной на взаимодействии дихлорангидрида 4,6-динитроизофталевой кислоты с бисамидразонами дикарбоновых кислот, превращении полученных *o*-нитрозамещенных гетероцепенных полимеров в поли((*o*-амино)-*симв*-триазолы), бензоилировании последних по свободным аминогруппам и каталитической циклодегидратации образовавшихся поли(*o*-бензамидо)-*симв*-триазолов). Синтезированные поли[бенз(ди(*симв*-триазолопиримидины))] обладают повышенной растворимостью в органических растворителях; их термические характеристики сопоставимы с аналогичными характеристиками полученных ранее поли[бенз(ди(*симв*-триазолопиримидинов))].

Ранее был осуществлен синтез поли[бенз(ди(*симв*-триазолопиримидинов))] (ПБДТП) [1–3], основанный на двухстадийной реакции 1,3-бис-(5-фенил-*симв*-триазол-3-ил)-4,6-диамино-бензола с ароматическими дикарбоновыми кислотами или их дихлорангидридами.

ПБДТП обладают высокими термическими характеристиками [1–3], однако они растворимы только в концентрированной серной кислоте, что предопределяет низкую перерабатываемость их в изделия; к тому же используемый диамин с *симв*-триазолильными *o*-заместителями является сравнительно труднодоступным веществом.

С целью устранения указанных недостатков синтеза ПБДТП нами были предприняты попытки синтеза этих полимерных систем с применением метода модифицированной восстановительной полигетероциклизации, успешно использованного ранее для получения различных классов полигетероариленов [4–6]. Синтез ПБДТП с применением метода модифицированной восстановительной полигетероциклизации был осуществлен взаимодействием дихлорангидрида 4,6-динитроизофталевой кислоты (ДХА) с бисамидразонами дикарбоновых кислот с последующими реакциями полимераналогичных превращений полученных нитрозамещенных гетероцепенных полимеров [7]





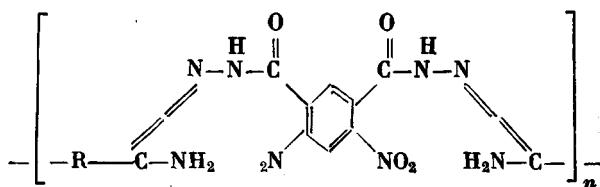
В качестве бисамидразонов дикарбоновых кислот были использованы соответствующие производные щавелевой (I), 2,6-пиридиндикарбоновой (II), изофталевой (III) и терефталевой (IV) кислот.

Изучение оптимальных условий первых стадий процессов (схема 1) — синтеза поли((*o*-нитро)ациламидаразонов) (ПНАА) — было проведено на примерах взаимодействия ДХА с бисамидразоном II. Оптимальными условиями для синтеза ПНАА с наибольшими вязкостными характеристиками оказались N-метил-2-пирролидон (МП) в качестве реакционной среды, эквимольное соотношение мономеров, концентрация исходных соединений 0,50–0,55 моль/л, температура –20–15° и продолжительность реакции 1–2 ч. ПНАА на основе бисамидразонов I, III и IV были синтезированы в условиях, оптимальных для получения ПНАА на основе бисамидразона II. Основные свойства синтезированных ПНАА приведены в табл. 1.

Строение полученных ПНАА было подтверждено данными ИК-спектрального анализа. Так, ИК-спектры всех ПНАА содержат максимумы поглощения при 3490 и 3200 см<sup>–1</sup> (NH и NH<sub>2</sub>), 1670–1660 см<sup>–1</sup> (СО-группы амида), 1540–1515 и 1350–1340 см<sup>–1</sup> (NO<sub>2</sub>), полностью аналогичные максимумам поглощения соответствующих модельных соединений [8].

Полученные ПНАА являются волокнистыми продуктами оранжевого цвета, растворимы в МП, гексаметилфосфорамиде (ГМФА), смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1) (табл. 1). Использование в качестве нуклеофильных мономеров высокореакционноспособных бисамидразонов дикарбоновых кислот [9] приводит к образованию ПНАА с высокими вязкостными характеристиками (табл. 1), с пленкообразующими свойствами. Из 10–15%-ных растворов ПНАА в смеси ТХЭ : фенол получены прочные и прозрачные пленки золотистого цвета, обладающие при 25° разрыв-

Таблица 1

Некоторые характеристики поли((*o*-нитро)ациламидразонов)

—R—	$\eta_{\text{пр.}}$ , дЛ/г	$T^{\circ}$ разл.	Растворимость в			
			N—МП	CF <sub>3</sub> COOH	TXЭ : фенол	ГМФА
	0,76	290	±	+	+	±
	0,93	305	+	+	+	+
	0,87	300	+	+	+	+
	0,95	310	+	+	+	+

Примечание. Здесь и в табл. 2—4 + растворим, ± растворим при нагревании, — нерастворим.

ной прочностью  $\sigma = 58-55$  МПа и удлинением  $\varepsilon = 1-6\%$  в зависимости от строения нуклеофильного мономера.

Вторая стадия синтеза ПБДГА на основе ПНАА заключается в получении *o*-аминозамещенных поли-*симм*-триазолов (ПАТА).

Наиболее удобным вариантом получения ПАТА на основе ПНАА оказалось осуществление процесса в две стадии, т. е. сначала катализитическая циклодегидратация ПНАА в среде ПМ в присутствии триэтиламина (ТЭА) при  $160-180^{\circ}$  с последующим восстановлением образовавшегося поли(*(o*-нитро)-*симм*-триазола) (ПНТА) до ПАТА, поскольку распространение метода восстановительной полигетероциклизации на указанный процесс с применением смеси восстановленного железа с хлористым водородом приводит к образованию поли[*(o*-амино)-1,3,4-оксадиазолов] [10].

Промежуточные ПНТА являются волокнистыми продуктами темно-красного цвета, растворимыми только в концентрированной серной кислоте после их выделения из реакционных растворов; приведенные вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при  $30^{\circ}$  равняются 0,50—0,82 дL/g в зависимости от их строения.

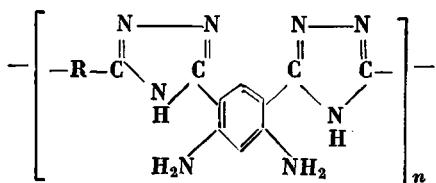
ПНТА восстанавливали до ПАТА обработкой 13—15%-ных растворов первых в МП смесью восстановленного железа с хлористым водородом при  $135-165^{\circ}$ .

Строение ПАТА подтверждено данными ИК-спектрального анализа: в ИК-спектрах полимеров содержатся максимумы поглощения при  $3400-3100 \text{ см}^{-1}$  (NH-групп *симм*-триазола и NH<sub>2</sub>) и  $1615 \text{ см}^{-1}$  (C=N-групп *симм*-триазола) и полностью отсутствуют максимумы поглощения, характерные для нитрогрупп. Основные характеристики ПАТА приведены в табл. 2.

Бензоилирование синтезированных ПАТА, приводящее к образованию поли(*(o*-бензамидо)-*симм*-триазолов] (ПБАТА), было осуществлено обработкой свободных аминогрупп полимеров эквимольным количеством хлористого бензоила в присутствии ТЭА при  $20-30^{\circ}$  в течение 2—3 ч.

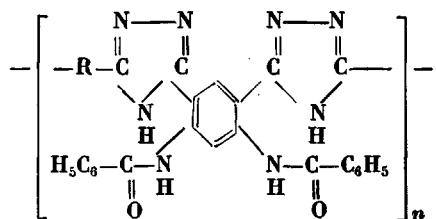
Строение полученных ПБАТА подтверждено данными ИК-спектрального анализа. Бензоилирование ПАТА сопровождалось исчезновением максимумов поглощения, характерных для аминных групп, и появлением

Таблица 2

Некоторые характеристики поли ((*o*-амино)-с.имм.-триазолов)

<i>-R-</i>	$\eta_{\text{пр'}}$ дл/г	<i>T</i> ° разл	Растворимость в				
			$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{CF}_3\text{COOH}$	ТХЭ : фенол	ГМФА	МП
—	0,62	370	+	+	+	+	+
	0,84	380	+	+	+	+	+
	0,75	390	+	+	+	+	+
	0,89	400	+	+	+	+	+

Таблица 3

Некоторые характеристики поли ((*o*-бензамидо)-с.имм.-триазолов)

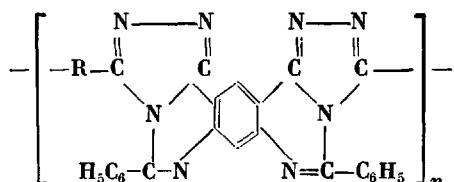
<i>-R-</i>	$\eta_{\text{пр'}}$ дл/г	Растворимость в				
		$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{CF}_3\text{COOH}$	ТХЭ : фенол	ГМФА	МП
—	0,59	+	+	+	+	+
	0,92	+	+	+	+	+
	0,80	+	+	+	+	+
	1,01	+	+	+	+	+

максимумов поглощения при 1670–1640 и 3300–3200  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{CO}$ - и  $\text{NH}$ -групп амида соответственно).

По данным динамического ТГА, все синтезированные ПБАТА теряют до 7% от начального веса в температурном интервале 300–370°, что свидетельствует о протекании процесса твердофазной циклизации *o*-амидаозолильных фрагментов с образованием соответствующих гетероциклических структур [1–3]; разложение полимеров с максимальной скоростью наблюдается в температурном интервале 500–550° в зависимости от их строения. Основные характеристики ПБАТА приведены в табл. 3.

Циклизация ПБАТА в соответствующие ПБДТП осуществлялась термической обработкой их реакционных растворов в температурном интервале 160–170° в присутствии хлористого водорода в течение 3–4 ч.

Таблица 4

Некоторые характеристики поли[бенз(ди(*симм*-триазолопirimидинов))]

$-\text{R}-$	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ , дЛ/г	$T^{\circ}$ разл	Растворимость в				
				$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{CF}_3\text{COOH}$	ТХЭ : фенол	ГМФА	МП
—	88	0,68	520	+	+	+	+	+
	94	0,92	495	+	+	+	+	+
	82	0,86	592	+	+	+	+	+
	87	1,04	540	+	+	+	±	±

Строение синтезированных поли[бенз(ди(*симм*-триазолопirimидинов))] подтверждено данными ИК-спектрального анализа. Так, в ИК-спектрах полимеров содержатся максимумы поглощения при 1630—1620  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ -групп *симм*-триазольного цикла) и 1390—1380 ( $-\text{N}-$ ) и полностью отсутствуют максимумы поглощения, свойственные для  $\text{CO}$ - и  $\text{NH}$ -групп амида, а также  $\text{NH}$ -группы *симм*-триазольного цикла.

Проведение завершающей стадии синтеза ПБДТП в мягких условиях, характерных для катализитических процессов синтеза полигетероариленов, определяет повышенную растворимость целевых полимерных систем в органических растворителях (табл. 4). В то же время осуществление циклизации в катализитических условиях определяет высокую завершенность целевых структур, подтвержденную их ИК-спектрами, и соответственно высокие термические характеристики этих полимеров (табл. 4), сопоставимые с аналогичными параметрами ПБДТП, полученных двухстадийным методом [1—3].

Исходные вещества. ДХА синтезировали и очищали по методике [11]; выход продукта 72%, т. пл. 105—106° (т. пл. 106°) [11].

Бисамидазоны I—III получали и очищали согласно работам [12, 13]. МП и ТЭА очищали в соответствии с методикой [14].

Полимеры. ПБДТП синтезировали по следующей общей методике. В четырехгорловую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, вводом для инертного газа, термометром и загрузочной воронкой, поместили 0,01 моля бисамида дикарбоновой кислоты, 32 мл МП и перемешивали в течение 15 мин.

К полученному раствору прибавляли 0,01 моля ДХА при  $-20^{\circ}$  в течение 30 мин и выдерживали при этой температуре 1 ч. После самопроизвольного разогрева реакционный раствор выдерживали при  $25^{\circ}$  еще 1 ч до получения желтого однородного вязкого раствора ПНАА. После окончания поликарбонирования в образовавшийся реакционный раствор ПНАА вводили 0,02 моля ТЭА, нагревали за 1 ч в токе инертного газа при перемешивании до 180° и выдерживали 2 ч; при этом раствор постепенно окрашивался в темно-красный цвет.

По окончании процесса циклизации в образовавшийся раствор ПНТА загружали 5,0 г восстановленного железа и при 40—50° начинали насыщать реакционную смесь хлористым водородом. За счет теплоты экзотермической реакции, а затем внешнего обогрева температуру смеси поднимали до 160° и выдерживали на таком уровне до полного израсходования железа ( $\sim 3$  ч); при этом раствор обесцвечивался и принимал светло-зеленый цвет. По окончании процесса восстановления раствор охлаждали до 25°, добавляли 10 мл МП и 0,02 моля ТЭА, а затем вводили 0,02 моля хлористого бензоила в течение 30 мин. Процесс бензоилирования продолжали в течение 2 ч в температурном интервале 20—25°, а затем насыщали реакционный раствор хлористым водородом в течение 15—20 мин с постепенным увеличением температуры реакции до 180° и выдерживали его при 180° 3 ч. По окончании циклизации реакционный

раствор образовавшегося ПБДТП охлаждали до 80°, пропускали через стеклянный фильтр и выливали в дистиллированную воду, получая серые хлопья полимера. Полимер отфильтровывали, промывали водой до отрицательной реакции на Cl-ион в промывных водах, затем ацетоном и сушили в вакууме при 180–200° до постоянного веса. При необходимости аналогично выделяли и сушили все описанные преполимеры.

Приведенную вязкость растворов 0,05 г полимера в 10 мл смеси ТХЭ: фенол определяли при 25°.

Динамический ТГА полимеров проводили на дериватографе фирмы МОМ на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh., Kereselidze M. K., Lekae T. V. *Macromolecules*, 1976, v. 9, № 4, p. 626.
2. Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Кереселидзе М. К., Джашишвили Т. К., Лекае Т. В. В кн.: Тез. докл. Междунар. симпоз. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978, т. 3, с. 42.
3. Коршак В. В., Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Кереселидзе М. К., Джашишвили Т. К., Лекае Т. В. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1979, т. 5, № 1, с. 27.
4. Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Кипиани Л. Г., Джапаридзе З. Ш., Шубашвили А. С., Русанов А. Л. В кн.: Тез. докл. Междунар. симпоз. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978, т. 3, с. 13.
5. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Цотадзе М. В., Гвердцители И. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 6, с. 1348.
6. Коршак В. В., Русанов А. Д., Тугуши Д. С., Кипиани Л. Г., Джапаридзе З. Ш., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1980, т. 6, № 2, с. 122.
7. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Андроникашвили Г. Г., Кереселидзе М. К., Джашишвили Т. К. А. с. 734223 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 18.
8. Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Кереселидзе М. К., Коршак В. В. Химия гетероциклических соединений, 1977, № 9, с. 1274.
9. Балагинская Л. Н., Мильев Ю. Ф., Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Кереселидзе М. К., Табидзе Р. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 4, с. 862.
10. Русанов А. Л. Успехи химии, 1974, т. 43, № 9, с. 1669.
11. Ruggli P., Schmid O. Helv. Chim. Acta, 1935, v. 18, № 2, p. 247.
12. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Стилла Дж. К., Кэмпбелла Т. В. М.: Мир, 1976, с. 588.
13. Коршак В. В., Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Джашишвили Т. К. Изв. АН ГССР, 1973, т. 81, № 2, с. 357.
14. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Гвердцители И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1855.

Тбилисский государственный университет  
Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2.1.1985

## SYNTHESIS OF POLY [BENZO (DI(SYMM-TRIAZOLOPYRIMIDINES))] BY THE MODIFIED REDUCTIVE POLYHETEROCYCLIZATION METHOD

Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S., Kereselidze M. K.

### Summary

Poly[benzo(di(symm-triazolopyrimidines))] have been synthesized by modified reductive polyheterocyclization method based on interaction of 4,6-dinitroisophthalic dichloride with bis-amidrazone of dicarboxylic acids, transformation of obtained *o*-nitro-substituted heterochain polymers into poly((*o*-amino)symmm-triazols), their benzoylation via free amino groups and catalytic cyclodehydration of formed poly((*o*-benzamido)symmm-triazols). Synthesized poly[benzo(di(symm-triazolopyrimidines))] have the elevated solubility in organic solvents, their thermal characteristics are comparable with analogous characteristics of poly[benzo(di(symm-triazolopyrimidines))] obtained earlier.