

СИНТЕЗ

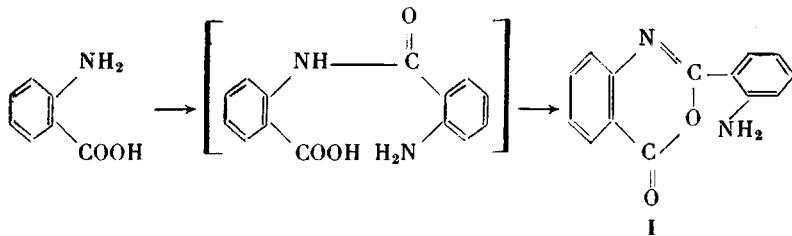
УДК 541.64:542.954

© 1992 г. И. И. Пономарев, Н. А. Скуратова, С. В. Виноградова,
А. Л. Русанов, М. К. Синичкин

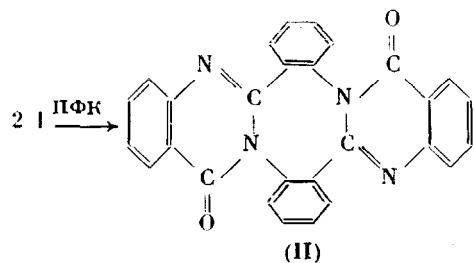
**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЕСТНИЧНЫХ
ПОЛИХИНАЗОЛОНОВ**

Синтезированы новые лестничные и полулестничные полихиназолоны, содержащие восьмичленный гетероцикл. Исследованы процессы их получения в различных условиях. Изучена термостойкость полученных полимеров методами динамического и изотермического ТГА на воздухе. Обнаружено, что полученные полимеры лестничного и полулестничного строения близки по своим термическим свойствам к одноцепочным полихиназолонам. Исследованы процессы термической и термоокислительной деструкции низкомолекулярных моделей лестничного и одноцепочного полихиназолонов. Показано, что по количеству газообразных продуктов деструкции модель лестничного полимера во всем температурном интервале оказалась менее устойчивой.

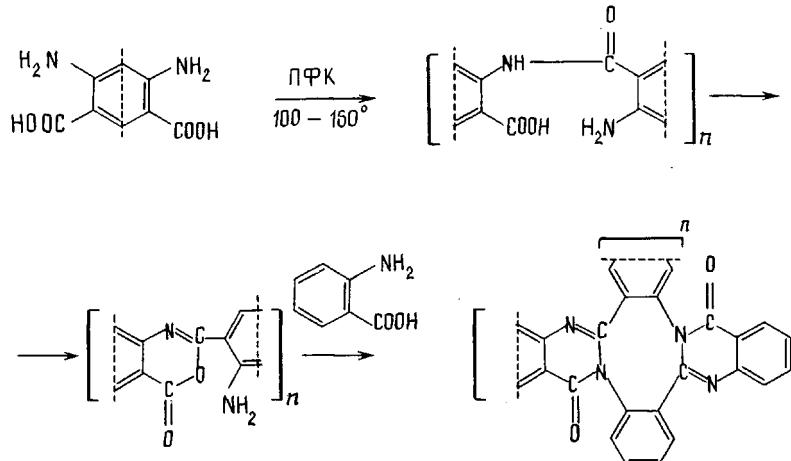
При изучении процесса самокоиденсации антрапилювой кислоты (АК) в полифосфорной кислоте (ПФК) было установлено [1] образование 2-(*o*-аминофенил)бензоксазинона



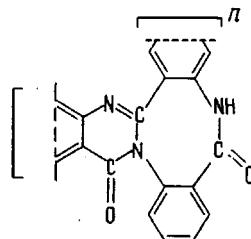
Однако оказалось, что соединение I в ПФК подвергается дальнейшей конденсации с образованием продукта, содержащего восьмичленный гетероцикл, конденсированный с двумя хиназолоновыми [2]



Такая реакция была впоследствии положена в основу процесса получения частично лестничных и лестничных полихиназолонов (**ПХ**) по схеме [3]



Однако, согласно данным, полученным при изучении модельной реакции, разработанный метод не позволяет провести полимераналогичную реакцию полиаминобензоказинона с АК селективно, и в синтезированных ПХ содержатся незациклизованные звенья, а также звенья типа



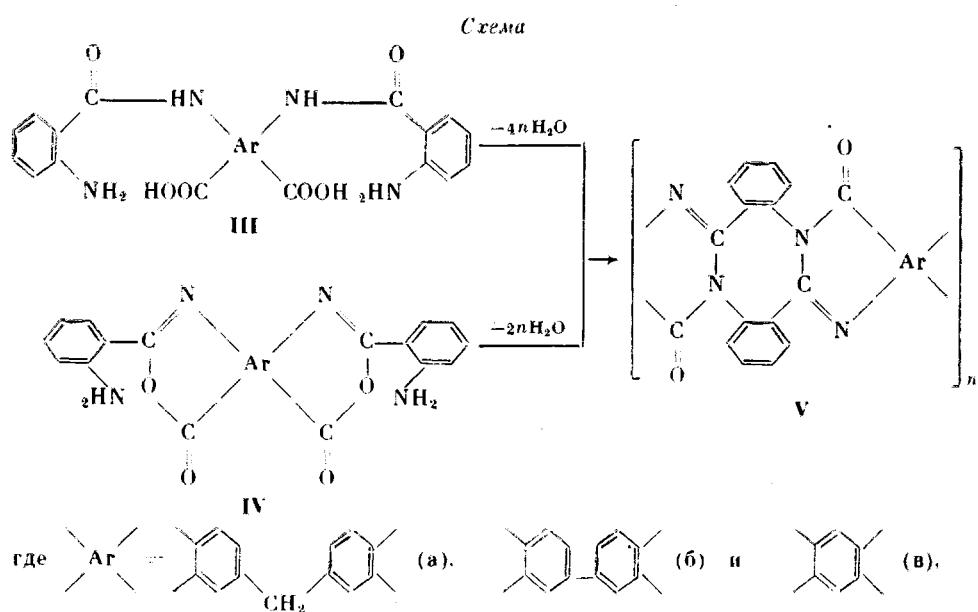
что вызывает понижение термостойкости таких полимеров. Согласно данным ТГА, на воздухе ($\Delta T=5$ град/мин) они теряют 5% веса в интервале 430–460° и несколько уступают по этому показателю однократным ПХ.

Мы полагали, что для получения менее дефектных полимеров исследуемого типа необходимо использование в качестве мономеров либо *bis*-N-(*o*-амино)бензоилантраниловых кислот, либо *bis*-N-(*o*-амино)-бензоказинонов. Поликонденсацию по схеме (см. схему на стр. 22) проводили в среде ПФК при постепенном повышении температуры от 80 до 220° и концентрации мономера от 6 до 17 мас. %. Синтезированные ПХ имели низкие вязкостные характеристики: $\eta=0,13-0,17$ дL/g.

Незначительное повышение вязкости ($\eta=0,20$ дL/g) было достигнуто добавлением в реакционную массу от 10 до 30 мас. % P_2O_5 в процессе синтеза.

С целью повышения молекулярных масс получаемых полимеров были использованы различные методы синтеза, в частности предложенный в работе [4] способ проведения подобных реакций в среде метансульфо-

¹ Здесь и далее η – приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в концентрированной H_2SO_4 .



кислоты (МСК) с добавлением P_2O_5 . Эта смесь является эффективным дегидратирующим и конденсирующим агентом. В этом случае концентрация исходных мономеров изменялась от 17 до 22%, а температура реакции не превышала 150° ($\eta=0,2$ дл/г).

Несмотря на то что нам не удалось получить чистые диамино-бис(бензоксазиноны) IV, так как по данным ИК-спектроскопии и ТСХ в процессе восстановления они начинают олигомеризоваться, мы сочли возможным использовать их для получения ПХ, поскольку присутствие

Таблица 1

Вязкостные и термические показатели полихиназолонов различного строения на воздухе ($\Delta T = 5$ град/мин)

Полимер	$\eta_{\text{пр.}, \text{дл/г}}$	$T_{5\%}^0$	$T_{10\%}^0$
V _a	0,22	475	500
V _b	0,20	490	530
V _c	0,21	440	470
ПХ-ДАФ	0,23	460	490

Таблица 2

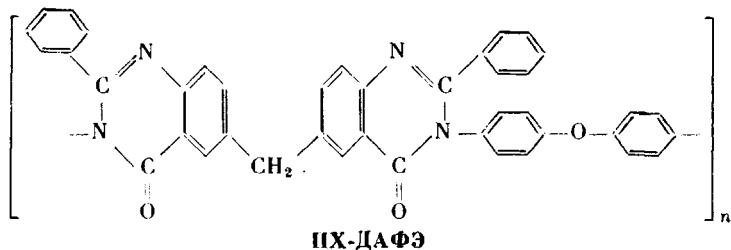
Данные изотермического ТГА полихиназолонов на воздухе (450°)

Продолжительность нагревания, ч	Потеря массы (мас.%) для полимеров			
	V _a	V _b	V _c	ПХ-ДАФ
1	7,94	4,89	15,01	10,65
2	14,44	8,40	20,81	14,93
3	19,20	10,95	24,90	18,81
5	34,53	20,40	37,15	29,88
7	46,71	28,24	46,69	38,95
12	71,80	57,23	71,45	72,59

таких примесей не может привести к нарушению стехиометрии в ходе реакции. Реакцию проводили в среде MgCl_2 и P_2O_5 , с добавлением небольшого количества хлорсульфоновой кислоты (ХС) при концентрации исходного мономера 31 %. В таких условиях нами были получены полимеры с $\eta=0,39$ дL/g.

Для выяснения причин, не позволяющих добиться повышения молекулярной массы ПХ, было проведено подробное рентгеноструктурное исследование модельного соединения II, являющегося низкомолекулярным аналогом звена ПХ [5]. В результате было выяснено, что восьмичленный цикл имеет конформацию ванны, причем хиназолоновые циклы оказываются *цикло*-расположенными относительно центрального гетероцикла. На основании этих данных было сделано предположение о возможных существенных пространственных затруднениях, возникающих при образовании полимерной цепи, и склонности таких систем к макрополиклизации. Этим можно объяснить сложность получения высокомолекулярных ПХ.

При изучении термостойкости синтезированных полимеров методом ДТГА на воздухе было установлено, что они теряют 5 % исходного веса в интервале $440-490^\circ$ и по этому показателю соответствуют известным одноцепочечным ПХ [6]. В табл. 1 представлены данные ДТГА синтезированных ПХ, а для сравнения приведены аналогичные характеристики одноцепочечного ПХ



Для этих же полимеров нами был проведен изотермический анализ на воздухе при 450° . Как видно из табл. 2, самым устойчивым оказался частично лестничный полимер Vб на основе N,N' -дibenзоил-производного 3,3'-бензидиндинкарбоновой кислоты, в то время как полностью лестничный полимер Vв на основе *bis-N*-(*o*-амино)бензоил производных смеси 2,4-диаминоизофталевой и 2,5-диаминотерефталевой кислот был менее устойчив, чем одноцепной ПХ, что, по-видимому, можно объяснить его высокой химической и структурной дефектностью (в его ИК-спектре есть полосы поглощения в области $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$, которые относятся

Таблица 3
Термодеструкция в вакууме модельных соединений II и VI

Газ	Соединение	Количество газа, моль/осново-моль				
		450°	500°	550°	600°	650°
CO	II	—	0,12	0,79	1,50	—
	VI	—	0,005	0,29	0,67	—
CO_2	II	—	0,17	0,74	0,66	—
	VI	—	0,01	0,27	0,48	—
H_2	II	—	Следы	0,1	0,27	—
	VI	—	0,005	0,012	0,38	—

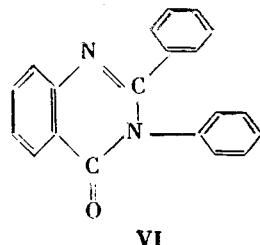
Таблица 4

Термоокислительная деструкция (2,5 моля O_2 /1 моль вещества) модельных соединений II и VI

Газ	Соединение	Газовыделение или поглощение, моль/осново-моль				
		300°	350°	400°	450°	500°
CO	II	0,15	—	0,21	—	0,56
	VI	0,02	0,07	0,16	0,22	0,24
CO_2	II	0,15	—	0,3	—	0,39
	VI	0,01	0,02	0,03	0,16	0,34
Поглощение O_2	II	0,23	—	0,47	—	0,75
	VI	0,14	0,18	0,28	0,4	0,57

к группам $-NH-$ и $-NH_2-$ незавершенных структур). В целом полученные нами полимеры оказались весьма близки по своим термическим свойствам к одноцепным ПХ.

Как известно, термостойкость полимеров определяется термостойкостью входящих в его состав гетероциклов. Поэтому для более детального исследования процессов деструкции ПХ представляло интерес изучить термическую стабильность соединений, моделирующих элементарные звенья лестничных (соединение II) и одноцепных ПХ (2,3-дифенилхиназолон (2,3-ДФХ))

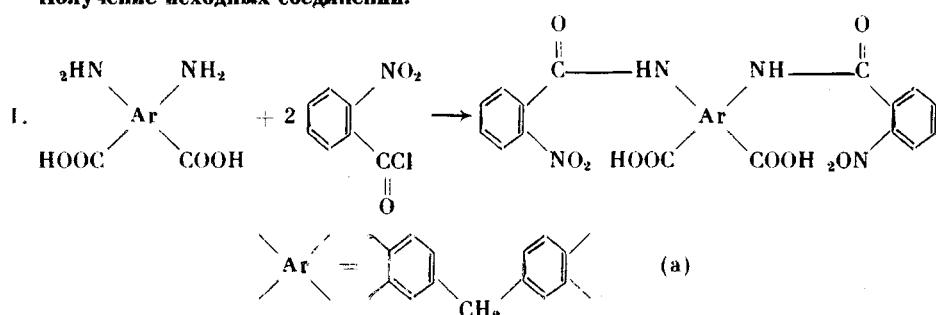


VI

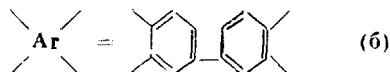
Как видно из табл. 3 и 4, модельное соединение II во всем исследованном интервале температур оказалось менее устойчивым, чем 2,3-ДФХ, как в условиях термической, так и термоокислительной деструкции. Однако если сравнить количества газообразных продуктов деструкции, то можно отметить, что при одной и той же температуре у соединения II оно в ~2 раза больше, чем у 2,3-ДФХ.

Это позволяет считать, что в данном случае термостойкость полимера определялась не его лестничным или одноцепным характером, а устойчивостью основного гетероцикла, которая оказалась близка к устойчивости неконденсированного хиназолона.

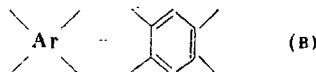
Получение исходных соединений.



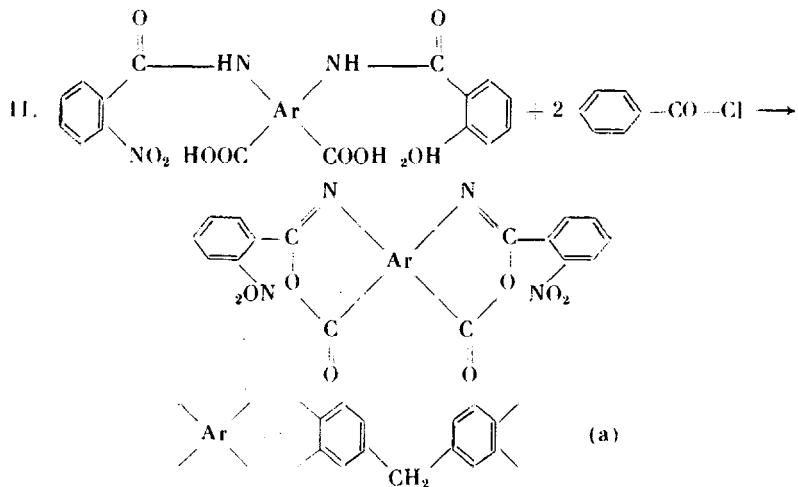
В колбу, снабженную мешалкой и барботером для ввода аргона, загружали 2,9 г (0,01 моля) 5,5'-метилендиантраниловой кислоты и 20 мл ДМАА, содержащего 3% LiCl. После образования раствора колбу помещали в ледяную баню и при перемешивании небольшими порциями добавляли 4,103 г (0,022 моля) (с избытком) *o*-нитробензоилхлорида (*o*-НБХ). После добавления всего *o*-НБХ процесс вели еще 3 ч. Полученную массу осаждали водой со льдом и избыток *o*-НБХ нейтрализовали добавлением раствора NH₃ до pH=7. Образовывающийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили. Выход 86%. $T_{пл}=278-280^{\circ}$.



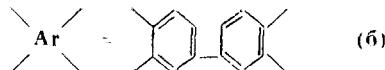
Реакцию проводили аналогично синтезу (а) с той разницей, что загружали 5,3 г (0,019 моля) 3,3'-бензидинидикарбоновой кислоты и 50 мл ДМАА/LiCl, а после образования раствора добавляли 7,9 г (0,04 моля) *o*-НБХ. Выход 96%, $T_{пл}>400^{\circ}$.



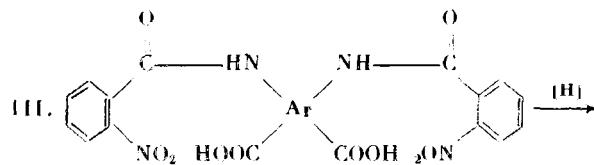
Реакцию проводили аналогично синтезу (а), но загружали 2 г (0,01 моля) смеси диаминофталевых кислот. Выход 95%, $T_{пл}>400^{\circ}$.

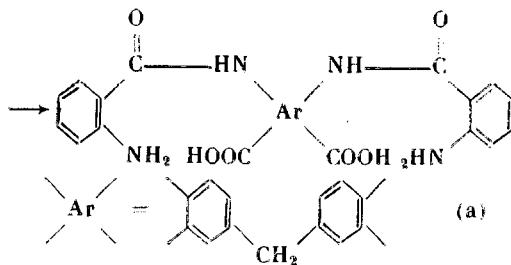


Не выделяя продукт, полученный на стадии Ia, вынимали колбу из ледяной бани и при перемешивании постепенно небольшими порциями добавляли избыток 3,09 г (0,022 моля) хлористого бензоила (ХБ). После добавления всего количества ХБ вели процесс еще 3 ч при комнатной температуре. Полученную массу осаждали водой со льдом и избыток ХБ нейтрализовали, добавляя раствор NH₃ до pH=7. Образовывающийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили 2 ч в вакууме при 180°. Выход 95%. $T_{пл}=265-270^{\circ}$.



Процесс вели аналогично Ia с той разницей, что в реакционную массу, полученную на стадии Iб, добавляли 5,9 г (0,0418 моля) ХБ. Выход 96%. $T_{пл}=300^{\circ}$.

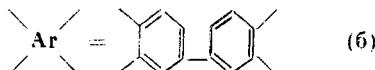




(a)

В автоклав объемом 0,5 л загружали 12 г вещества, полученного на стадии Ia, 150 мл ДМФА, катализитическое количество Ni-Ренея и вели процесс в атмосфере водорода при $p_{исх}=120$ атм. Затем температуру в автоклаве поднимали до 100°, $p_{макс}=164$ атм. Процесс вели 12 ч. Реакционный раствор отфильтровывали и осаждали водой. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили. Выход 43%, $T_{пл}=170-172$ °.

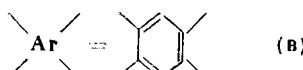
Вычислено, %: С 66,35; Н 4,58; N 10,68. $C_{29}H_{24}N_4O_6$. Найдено, %: С 67,27; Н 4,45; N 10,40.



(b)

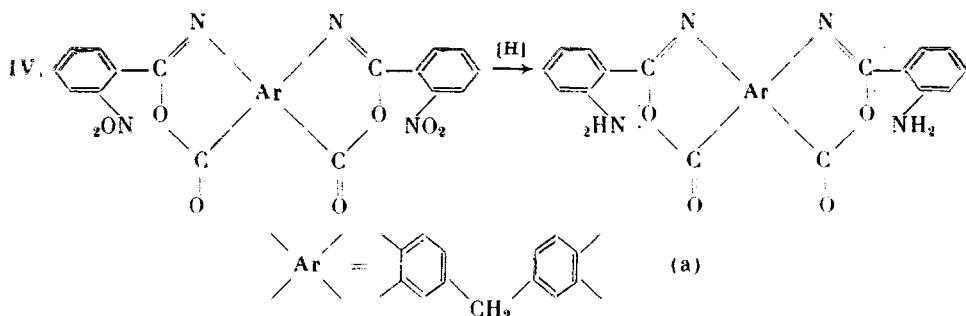
Процесс вели аналогично IIIa: загружали 10,3 г вещества, полученного на стадии Iб, и 130 мл ДМФА. Выход 56%, $T_{пл}>400$ °.

Вычислено, %: С 63,75; Н 4,97; N 11,00. $C_{28}H_{22}N_4O_6 \cdot HCO-N(CH_3)_2$. Найдено, %: С 63,35; Н 4,99; N 10,79.



(b)

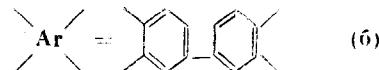
Процесс вели аналогично IIIa: загружали 10 вещества, полученного на стадии Iв и в 120 мл ДМФА. Выход 89%, $T_{пл}>400$ °. Вычислено, %: N 12,9. $C_{22}H_{18}N_4O_6$. Найдено, %: N 12,48.



(a)

В автоклав объемом 0,25 л загружали 4,4 г вещества, полученного на стадии Ia, 20 мл N-МП_{абс}, катализитическое количество Ni-Ренея и молекулярные сита 4 Å и вели процесс в атмосфере водорода при $p_{исх}=100$ атм. Температуру реакционной массы поднимали до 80°, при этом $p_{макс}$ достигало 129 атм. Процесс вели 12 ч. Полученный раствор отфильтровывали и осаждали водой. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили. Выход 94%, $T_{пл}=220-222$ °.

Вычислено, %: С 84,21; Н 4,79; N 10,33. $C_{58}H_{46}N_8O_{11} \cdot 3H_2O$. Найдено, %: С 84,01; Н 4,80; N 10,50.

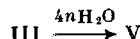


(b)

Процесс вели аналогично IVa: загружали 10 г вещества, полученного на стадии Iб и 40 мл N-МП. Выход 99%, $T_{пл}>400$ °.

Вычислено, %: С 63,63; Н 4,55; N 10,61. $C_{58}H_{42}N_8O_{11} \cdot 3H_2O$. Найдено, %: С 63,38; Н 4,51; N 10,43.

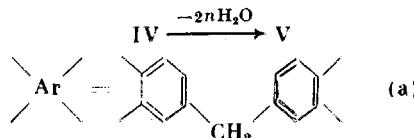
Получение полимеров из бис-N-(o-амино)бензоилантраниловых кислот III.



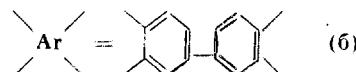
Синтез полимеров в ПФК (а–в). Во всех трех случаях синтез проводили следующим способом. В колбу, снабженную мешалкой и барботером для ввода аргона, загружали 1 г вещества III (а–в) и 10 г ПФК. Реакционную массу нагревали в течение 10 ч от 80 до 200°, после чего вели процесс еще 50 ч, добавляя небольшими порциями в неразогретую массу 3 г P₂O₅. Образующийся полимер осаждали водой, отфильтровывали, экстрагировали ацетоном, переосаждали из муравьиной кислоты в воду, промывали водой и сушили. Вязкость полученного полимера $\eta=0,2$ дл/г.

Синтез полимеров с МСК (а–в). Во всех трех случаях синтез проводили следующим способом. В колбу, снабженную мешалкой и барботером для ввода аргона, загружали 6 г P₂O₅, 10 г МСК и 4 г вещества III (а–в) и промешивали в токе аргона 2 ч при 80–100°, затем температуру поднимали до 140–150° и вели процесс еще 30 ч. Полученный полимер осаждали водой со льдом, промывали водой до pH=7, экстрагировали ацетоном, сушили; $\eta=0,2$ дл/г.

Получение полимеров из бис-2-(o-аминофенил)бензоказинонов.



В колбу, снабженную мешалкой и барботером для ввода аргона, загружали 1,8 г вещества IVа, 1,5 г P₂O₅ и 2,5 г МСК. Колбу помещали в баню, нагретую до 80°, и постепенно поднимали температуру до 150°. При 150° вели процесс еще 20 ч. Полимер осаждали водой со льдом, промывали водой до pH=7, экстрагировали ацетоном, сушили; $\eta=0,21$ дл/г.



В колбу, снабженную мешалкой и барботером для ввода аргона, загружали 1,75 г вещества IVб, 1,5 г P₂O₅ и 2,5 г МСК. Температуру реакционной массы поднимали постепенно от 80 до 150°. Через 15 ч после достижения 150° добавляли еще 2 г МСК, поскольку реакционная масса стала очень густой. Через 15 ч еще добавляли 6 мл смеси МСК : ХС в объемном соотношении (10 : 1), а через 25 ч еще 2 мл этой смеси. В течение всего времени температуру реакционной массы поддерживали 150°. Осаждали водой со льдом. Продукт отфильтровывали, промывали водой до pH=7, экстрагировали ацетоном, сушили. Вязкость полученного полимера $\eta=0,39$ дл/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurihara M. // Makromol. Chem. 1967. № 105. S. 84.
2. Силинг С. А., Пономарев И. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 8. С. 1871.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В., Пономарев И. И., Силинг С. А. А. с. 707935 СССР // Б. И. 1980. № 1. С. 99.
4. Ueda M., Komatsu S. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 27. № 3. Р. 1017.
5. Линдеман С. В., Пономарев И. И., Скуратова Н. А., Стручков Ю. Т., Виноградова С. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 11. С. 2630.
6. Одноралова В. Н., Васильева-Соколова Е. А. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, Т. 12. М., 1978. С. 5.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук.
Москва

Поступила в редакцию
03.10.91

**I. I. Ponomarev, N. A. Skuratova, S. V. Vinogradova,
A. L. Rusanov, M. K. Sniechkin**

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES
OF LEDDERED POLYQUINAZOLONES**

S u m m a r y

New ledgered and partially ledgered polyquinazolones containing the eight-member heterocycle have been synthesized. The processes of their preparation in various conditions were studied. Thermal stability of obtained polymers was studied by dynamic and isothermal TGA methods in air. The obtained polymers of the ledgered or partially ledgered structure were shown to have thermal properties close to those of single-chain polyquinazolones. The processes of thermal and thermooxidative degradation of low-molecular models of ledgered and single-chain polyquinazolones were studied. According the amount of gaseous degradation products the ledgered polymer model has the lowest stability in all the temperature range.