

УДК 541.64:542.954

**РАСТВОРИМЫЙ ПОЛИНАФТОИЛЕН-симм-ТРИАЗОЛ  
НА ОСНОВЕ бис-АМИДРАЗОНА  
1,1-ДИХЛОР-2,2-ДИ(*n*-КАРБОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА**

© 1993 г. Е. Г. Булычева, М. О. Шаликиани, В. Т. Дорофеев,  
Р. С. Табидзе, А. Л. Рusanов, Л. В. Вахтангишвили

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

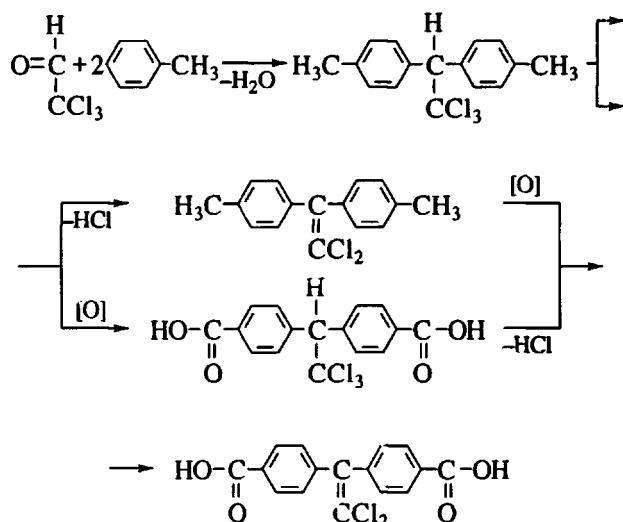
Поступила в редакцию 27.12.92 г.

Синтезированы новые бис- и полинафтоилен-симм-триазолы взаимодействием бис-амидразона 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этоксигенов с диангидридами соответственно нафталевой и 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислот катализитической полигетероциклизацией в фенольных растворителях. Полимер растворим в ряде органических растворителей. Синтезированные соединения охарактеризованы данными ИК и УФ спектроскопии.

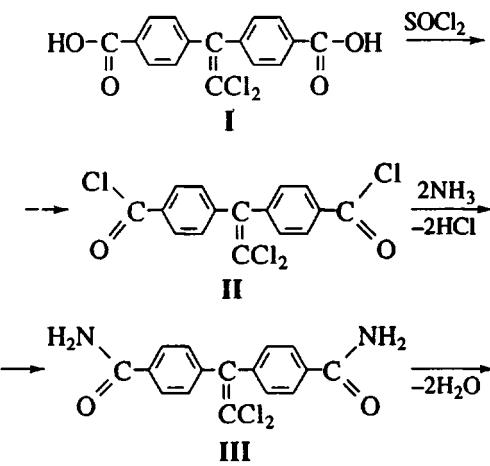
Бис-амидразоны дикарбоновых кислот [1] – новый класс полифункциональных мономеров, используемый для синтеза таких гетероциклических полимеров, как полифенил-симм-триазины, поли-симм-триазолы, полинафтоилен-симм-триазолы и т.д. В ряду этих полимеров особый интерес представляют полинафтоилен-симм-триазолы, относящиеся к так называемым лестничным полимерам [2, 3]. Основным недостатком "лестничных" полимеров и, в частности полинафтоилен-симм-триазолов, является неудовлетворительная перерабатываемость в изделия, обусловленная их нерастворимостью в органических растворителях и близостью температур размягчения и деструкции [2 - 4]. Одним из эффективных путей устранения этого недостатка "лестничных" полимеров является введение в их макромолекулы "шарнирных" группировок, содержащих объемистые заместители. К подобным группировкам относятся гексафторизопропилиденовые [5], 1,1-дibромэтиленовые [4] и 1,1-дихлорэтиленовые фрагменты. Последние представляют особый интерес, поскольку их введение в макромолекулы может осуществляться посредством использования в качестве мономеров производных хлораля [6] – многотоннажного продукта, значительные объемы которого высвободились в связи с сокращением использования ДДТ [7, 8]. Некоторые примеры использования производных хлораля и ДДТ в качестве мономеров приведены в обзора [9, 10].

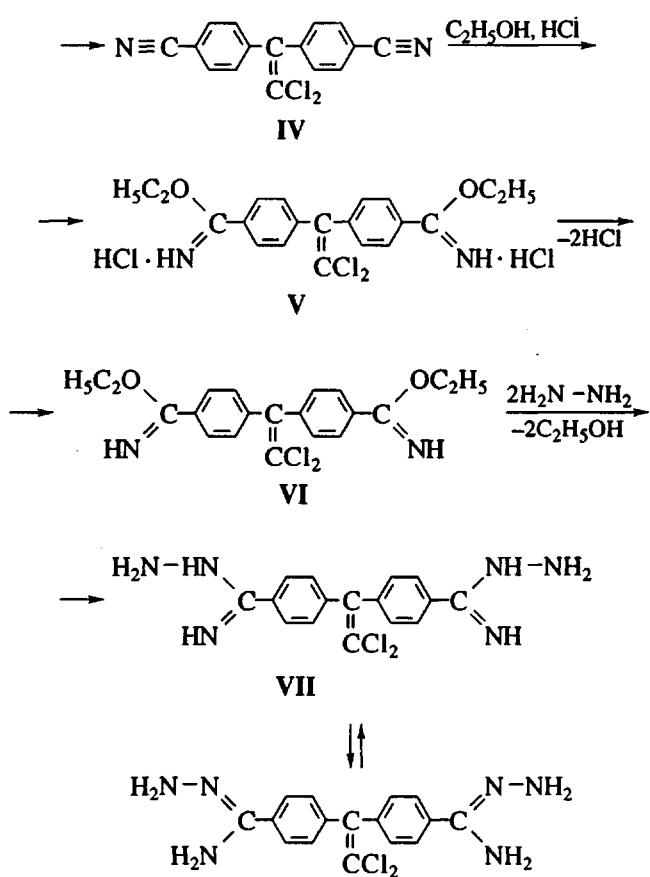
В рамках настоящего исследования была предпринята попытка синтеза растворимого полинафтоилен-симм-триазола на базе нового бис-амидразона дикарбоновой кислоты, являющейся производным хлораля – 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этоксигена [11, 12].

Синтез этой кислоты осуществляли в соответствии со схемой, базирующейся на результатах работ [13, 14]



Бис-амидразон синтезировали по схеме

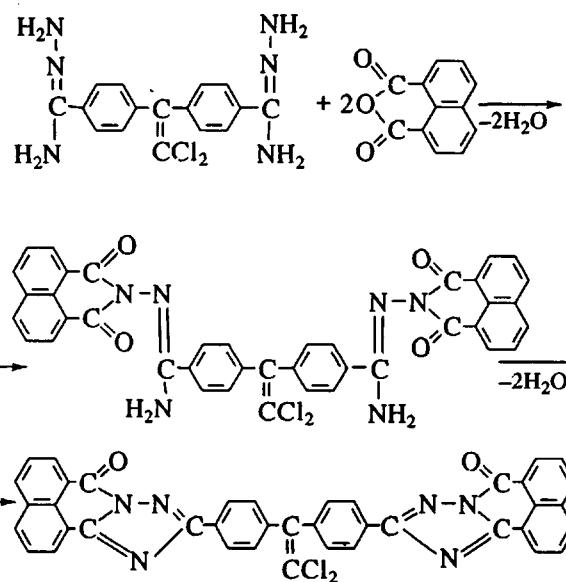




Строение промежуточных и конечного продуктов, не описанных ранее в литературе, было подтверждено данными элементного анализа и ИК спектроскопии, а также химическими превращениями этих соединений. В частности, переход диамида III в динитрил IV сопровождался исчезновением максимумов поглощения в областях 1660 и 1690, а также 3190 - 3440  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для C=O и NH<sub>2</sub> амидных фрагментов соответственно [15], и появлением максимума поглощения в области 2240  $\text{cm}^{-1}$ , приписываемого нитрильной группе [15]. Превращение динитрила IV в бис-(иминоэтиловый эфир) VI сопровождалось исчезновением максимума поглощения в области 2240  $\text{cm}^{-1}$  и появлением максимумов в областях 1630, 2900 - 2985 и 3290 - 3350  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для деформационных колебаний NH, связей C-H в алифатических фрагментах и валентных колебаний N-H соответственно [15]. Наконец, превращение бис-(иминоэтилового эфира) VI в бис-амидраzon VII сопровождалось исчезновением максимумов поглощения в области 2900 - 2985  $\text{cm}^{-1}$  и "размытием" максимумов поглощения в области 1630 - 1640  $\text{cm}^{-1}$ , а также в области 3100 - 3500  $\text{cm}^{-1}$ ; последние соответствуют валентным колебаниям N-H в амидразонах. В ИК спектрах диамида III, динитрила IV и бис-(иминоэтилового эфира) VI содержатся максимумы поглощения в областях 840 и 960  $\text{cm}^{-1}$ , приписываемые различными авторами [16 - 18] колебаниям связей в 1,1-дихлорэтиленовых группировках.

Полученный бис-амидраzon VII, подобно другим соединениям этого класса [1], является нестойким соединением, начинающим менять присущую ему желтую окраску уже при 95 - 100°C и постепенно темнеющим далее в ходе повышения температуры.

В соответствии с ранее опубликованными данными [19, 20], взаимодействие амидразонов с нафталевым и бис-нафталевым ангидридами протекает через образование промежуточных структур, содержащих шестичленные нафталимидиновые циклы. Как следствие, "модельная" реакция синтезированного бис-амидразона с двукратным молярным количеством нафталевого ангидрида может быть представлена в соответствии со схемой



Эти превращения осуществляли по аналогии с синтезом других полинафтоилен-сімм-триазолов [2] в феноле с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора; температура реакции составляла 175 - 180°C, а продолжительность – 6 ч. В этих условиях с выходом 83% был получен бис-(нафтоилен-сімм-триазол), строение которого было подтверждено данными элементного анализа, ИК и УФ спектроскопии. В частности, в ИК спектре соединения содержатся максимумы поглощения в областях 1380, 1590 и 1720  $\text{cm}^{-1}$ , отмеченные ранее [19, 20] в системах нафтоилен-сімм-триазольного типа и относящиеся соответственно к третичному атому азота, C=N в гетероцикле и C=O нафтоилен-сімм-триазольного цикла [19]. Электронный спектр бис-(нафтоилен-сімм-триазола) в целом близок к спектрам ранее рассмотренных модельных систем [20]; некоторый гипсохромный сдвиг максимума поглощения в начале видимой области (385 нм) обусловлен, как мы полагаем, нарушением сопряжения в результате наличия в молекуле 1,1-дихлорэтиленовой "мостиковой" группировки.

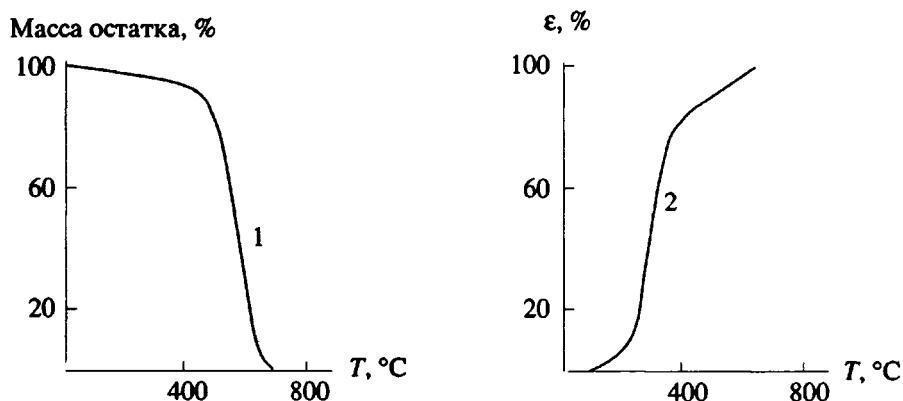
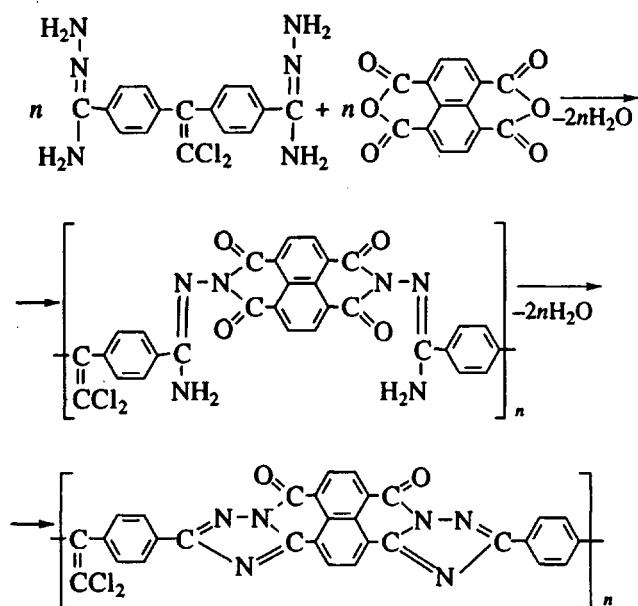


Рис. 1. Термогравиметрическая (1) и термомеханическая (2) кривые полинафтоилен-симм-триазола на основе бис-амидразона 1,1-дихлор-2,2-ди(*p*-карбоксифенил)этилена. Скорость подъема температуры 5 (1) и 1 град/мин (2).

Успешное осуществление синтеза бис-(нафтоилен-симм-триазола) в феноле с бензойной кислотой предопределило выбор этого метода для синтеза полинафтоилен-симм-триазола на основе бис-амидразона VIII и диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты по схеме



Проведение процесса поликлинизации при 160°C в течение 7 ч и затем при 175 - 180°C 5 ч привело к образованию продукта с  $\eta_{sp} = 0.14$  дL/g ( $H_2SO_4$ , 25°C). В ИК спектре этого полимера отсутствуют максимумы поглощения, характерные для концевых групп и незациклизованных фрагментов; в целом он идентичен спектру модельного соединения. УФ спектр полученного полимера идентичен спектрам полимеров, приведенным в работе [20], и отличается от последних лишь гипсохромным сдвигом – основные максимумы поглощения находятся в области 235, 315 и 390 нм.

Полученный полинафтоилен-симм-триазол растворим в серной кислоте, смеси тетрахлорэтана с

фенолом (3 : 1). Пониженная теплостойкость продукта (рис. 1) может быть связана как с негативным влиянием 1,1-дихлорэтиленовой группы, так и в низкой ММ продукта. Некоторое снижение термостойкости (рис. 1, кривая 2) по сравнению с ранее описанными полинафтоилен-симм-триазолами [19 - 21] также может быть обусловлено влиянием 1,1-дихлорэтиленовых фрагментов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения диамида III 37 г дихлорангидрида II, синтезированного из кислоты I и хлористого тионила, растворяли в 200 мл сухого бензола. Раствор фильтровали и добавляли по каплям к 80 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Перемешивали 1 ч при 20 - 22°C, осадок отфильтровывали промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Перекристаллизовывали из смеси ДМФА : вода = 1 : 1 (по объему), высушивали в вакууме над  $P_2O_5$ . Выход 31.5 г (84% от теории);  $T_{пл} = 258 - 259°C$ .

Для получения динитрила IV первоначально готовили комплекс ДМФА хлористый тионил путем добавления к 136 мл абс. ДМФА при -2°C и интенсивном перемешивании 14 мл свежеперегнанного хлористого тионила. К полученному комплексу при 40°C добавляли 20 г (0.06 моля) диамида III и перемешивали при этой температуре 4 ч. Охлажденный раствор выливали в 2.5 л ледяной воды при интенсивном перемешивании. Белый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола. Вес 13.1 г (74% от теоретического),  $T_{пл} = 142.5 - 145°C$ .

Дихлоргидрат-бис-(иминоэтилового эфира) V получали путем насыщения раствора 3.0 г (0.01 моля) IV в 20 мл абс. диоксана с 4 мл абс. этанола сухим газообразным HCl в течение 20 ч при 0 ... -5°C. Затем колбу с реакционным раствором выдерживали при -10 ... -15°C 5 сут, раствори-

тели и HCl удаляли на роторном испарителе;  $T_{\text{пп}} = 45 - 48^\circ\text{C}$  для соединения V.

Для выделения бис-(иминоэтилового эфира) VI его бис-хлоргидрат V растворяли в 400 мл ледяной дистиллированной воды, 200 мл этанола и добавляли раствор NaHCO<sub>3</sub> до нейтральной реакции. Продукт отфильтровывали и высушивали в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вес 3.4 г (87% от теоретического),  $T_{\text{пп}} = 95 - 96^\circ\text{C}$ .

Синтез бис-амидразона VII проводили кипячением в токе аргона системы, содержащей 1.8 г (0.005 моля) VI, 0.9 мл (0.015 моля) сухого гидразина в 9 мл абс. этанола в течение 15 мин. Растворители отгоняли на роторном испарителе. Бис-амидразон VII получали в виде кристаллов оранжевого цвета с  $T_{\text{пп}} = 264 - 267^\circ\text{C}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рusanov A.L. // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 9. С. 1669.
2. Рusanov A.L., Леонтьева С.Н., Иремашвили Ц.Г. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 151.
3. Рusanов A.L. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 115.
4. Коршак В.В., Рusanov A.L., Берлин А.М., Шаликани М.О., Бахтадзе И.Г., Путкарадзе Н.В. // Сообщ. АН ГССР. 1986. Т. 121. № 3. С. 537.
5. Коршак В.В., Кнунянц И.Л., Рusanov A.L., Лившиц Б.Р. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 3. С. 489.
6. Luknitskii F.I. // Chem. Revs. 1975. V. 75. No. 3. P. 259.
7. Мельников Н.Н., Набоков В.А., Покровский Е.А. ДДТ. Свойства и применение. М.: Госхимиздат, 1954.
8. Мельников Н.Н. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1976. Т. 23. № 2. С. 204.
9. Кехарсаева Э.Р., Шустов Г.Б., Микитаев А.К., Дорофеев В.Т. // Пласт. массы. 1985. № 2. С. 9.
10. Коршак В.В., Рusanов A.L., Фидлер С.Х., Тугуши Д.С., Каакуридзе Р.Г., Маргалитадзе Ю.Н., Зиновьев С.Н. // Пласт. массы. 1984. № 10. С. 28.
11. Perron J., Dasse R. // Canadian J. Chem. 1952. V. 30. No. 2. P. 203.
12. Дорофеев В.Т., Соколенко В.И., Олексюк И.А., Середина Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 10. С. 737.
13. Дорофеев В.Т., Соколенко В.И. А. с. 793989 СССР // Б.И. 1981. № 1. С. 92.
14. Соколенко В.И., Дорофеев В.Т. А. с. 595289 СССР // Б.И. 1978. № 8. С. 91.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1963.
16. Lesiak T., Nowakowski J. // J. parkt. Chem. 1979. V. 321. No. 6. P. 921.
17. Brzozowski Z.K., Dubezynski J., Petrus J. // J. Macromol. Sci., Chem. 1979. V. 13. No. 7. P. 875.
18. Brzozowski Z.K., Przybysz S., Grabowska-Rostek A. // J. Macromol. Sci., Chem. 1981. V. 15. No. 7. P. 1193.
19. Korshak V.V., Rusanov A.L., Leont'eva S.N., Jashashvili T.K. // Macromolecules. 1975. V. 8. No. 5. P. 582.
20. Evers R.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. No. 7. P. 1449.
21. Коршак В.В., Рusanov A.L., Табидзе Р.С., Кереселидзе М.К., Лившиц Б.Р. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 8.

## Soluble Polynaphthoylene-sym-Triazole on the Basis of *bis*-Amidrazone 1,1-Dichloro-2,2-di(*p*-Carboxyphenyl)Ethylene

E. G. Bulycheva, M. O. Shalikiani, V. T. Doroфеев, R. S. Tabidze,  
A. L. Rusanov, and L. V. Vakhtangishvili

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract** – New *bis*- and polynaphthoylenes-sym-triazoles have been synthesized by the reaction of *bis*-amidrazone 1,1-dichloro-2,2-di(*p*-carboxyphenyl)ethylene with dianhydrides of naphthalic and 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic acids, respectively using catalytic polyheterocyclization in phenolic solvents. The polymer is soluble in some organic solvents. The synthesized compounds were studied by IR and UV spectroscopy.