

УДК 541.64.542.952.547.462.1

## ЕНОВАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БИСТРИАЗОЛИНДИОНОВ С БИСИМИДАМИ *цис*-4-ЦИКЛОГЕКСЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 1997 г. Ш. Р. Зульфалиев, М. С. Салахов, А. А. Эфендиев

Институт полимерных материалов Академии наук Азербайджана  
373204 Сумгайт, ул. С. Вургуна, 124

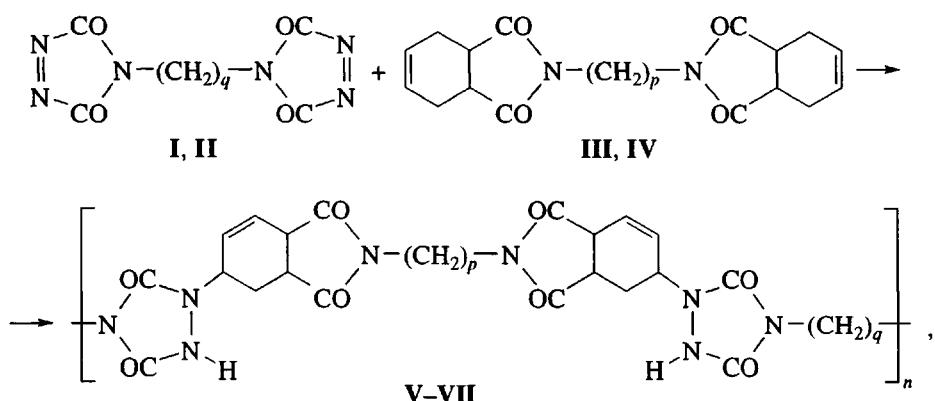
Поступила в редакцию 06.02.97 г.  
Принята в печать 20.02.97 г.

Показана возможность получения шарнирно-каркасных линейных полиимидоуразолов с заданной пространственной структурой еновой сополимеризацией бис-(3,5-диоксо-1,2,4-триазолин-4-ил)алканов с N,N'-*(алкан)*бисимидами *цис*-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты. На основании стереохимических данных, полученных при изучении модельной реакции, а также из рассмотрения моделей Стюарта–Бриглеба установлено, что для циклогексенового кольца в синтезированных полиимидоуразолах предпочтительно реализуется конформация полукуресла с псевдоэкваториальной уразольильной группой, которая имеет перпендикулярную ориентацию к шестичленному углеродному остову.

Использование реакции 4-замещенных-1,2,4-триазолин-3,5-дионов (4-замещенные-ТАД) с олефиновой связью для модификации диеновых полимеров и синтеза сополимеров подробно обсуждена в обзорной статье Батлера [1], после которой был опубликован ряд работ [2–5] по применению 4-замещенных-ТАД как низкотемпературных реакционноспособных модификаторов диеновых полимеров, позволяющее значительно улучшить механические свойства последних. Сополимеры, содержащие триазолиндионовые фрагменты,

весьма перспективны в фармакологии и медицине [6, 7].

Высокая реакционная способность 4-бензил-ТАД в еновой реакции с N-арилимидаами *цис*-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (ЦГДК) [8] и стереоизбирательность реакции [9] побудили нас исследовать возможности использования бис-ТАД в реакции с бисимидами ЦГДК с целью получения шарнирно-каркасных линейных сополимеров с заданной пространственной структурой макромолекуларной цепи:



$q = 2$  (мономер I);  $q = 6$  (мономер II);  $p = 2$  (мономер III);  $p = 6$  (мономер IV);  $p = 2, q = 2$  (полимер V);  $p = 2, q = 6$  (полимер VI);  $p = 6, q = 6$  (полимер VII).

Экспериментально было найдено, что проведение реакции сополимеризации требует подбора подходящего растворителя. При этом ароматиче-

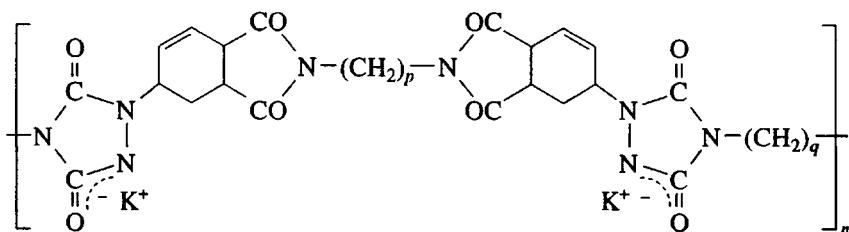
ские и галогенированные углеводороды, этил-ацетат, ацетонитрил и диоксан, которые достаточно инертны по отношению к бис-ТАД I и II, плохо растворяли бисимиды ЦГДК III и IV и образующиеся полиимидоуразолы V–VII. Ацетон, ТГФ и ДМСО оказались неинертными по отношению к

*бис*-ТАД I и II. Учитывая изложенное выше, мы остановили свой выбор на ДМФА.

Процесс еновой сополимеризации осуществляли путем перемешивания равномольных количеств *бис*-ТАД I, II и бисимидов ЦГДК III, IV в ДМФА при комнатной температуре. Протекание реакции контролировали исчезновением характерной для *бис*-ТАД красной окраски реакционной среды. Образующиеся сополимеры V–VII из-

влекали и очищали многократным растворением в ДМФА и осаждением в эфир.

Синтезированные полиимидоуразолы V–VII растворимы в ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидоне, пиридине и водном растворе KOH. Растворимость указанных сополимеров в присутствии основания обусловлена, видимо, образованием резонансно-стабилизированной соли сравнительно кислой амидной группы [1]

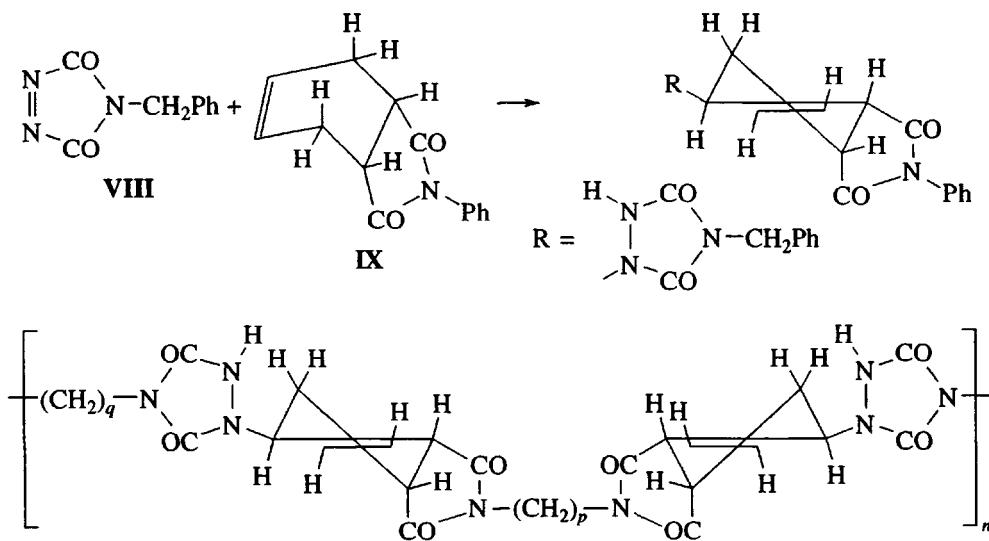


В ИК-спектрах полученных сополимеров присутствуют характеристические полосы поглощения валентных колебаний ассоциированной группы NH в области 3150–3200 см<sup>-1</sup>, карбонильных групп при 1705–1720 см<sup>-1</sup> и двойных связей в области 1620–1680 см<sup>-1</sup>.

Обнаружение группы NH в полимерной цепи свидетельствует о том, что сополимеризация проходит строго по схеме еновой реакции и приводит к полиимидоуразолу.

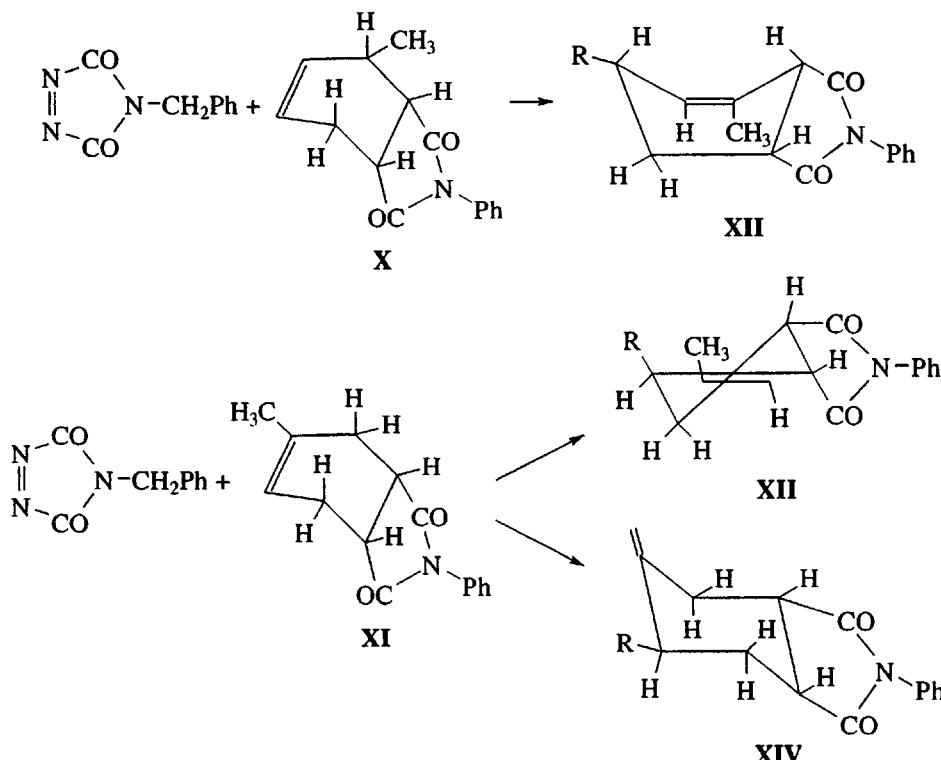
На модельных монофункциональных соединениях [9] методами ИК- и ПМР-спектроскопии показано, что первичный продукт реакции в силу стерических затруднений практически не участвует во второй стадии процесса, который мог бы привести к образованию поперечных спивок. Кроме того, стереохимические данные, получен-

ные при изучении модельной реакции 4-бензил-ТАД (VIII) с N-фенилимидом *цис*-ЦГДК (IX), а также рассмотрение моделей Стюарта–Бриглеба полиимидоуразолов V–VII позволяют заранее предсказать пространственную структуру полиимидоуразолов – предпочтительное нахождение циклогексенового кольца в конформации полу-кресла с псевдоэкваториальной ориентацией уразольной группы. Плоскость уразольной группы расположена почти перпендикулярно к плоскости циклогексенового кольца и заторможена вследствие пространственного затруднения вицинальными группами. В результате этого роторное вращение каркасных фрагментов макрополиции обусловливается только за счет связей N–C, C–C уразольных и имидных, а также связей C–C метиленовых групп N-заместителя:



Нами ранее [9] установлено, что при наличии метильной группы у  $sp^2$ - и  $sp^3$ -аллильного углеродного атома циклогексенового кольца в исходных имидах X и XI реализуются конформации "искаженная ванна", "полукресло" и "кресло" шестичленного углеродного остова для соедине-

ний XII–XIV соответственно. Это служит существенной предпосылкой возможности контроля стереоспецифического направления реакции сополимеризации бис-ТАД с бисимидами ЦГДК путем изменения положения метильной группы в циклогексеновом кольце последних



Влияние изменения числа метиленовых звеньев на  $[\eta]$  (0.19–0.24 дL/g) и  $\bar{M}_w$  ( $2.0\text{--}2.4 \times 10^4$ ) полимеризуемых V–VII несущественно, хотя имеет тенденцию к возрастанию.

Синтезированные сополимеры имеют низкие значения коэффициента полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (1.11–1.23).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вязкость синтезированных сополимеров определяли на капиллярном вискозиметре (ДМФА, 298 К). Значения  $[\eta]$ , найденные графически, приблизительно совпадали со значениями, вычисленными по уравнению Шульца–Блашке [10].

ММ и ММР определяли методом эксклюзионной хроматографии на высокоеффективном жидкостном хроматографе фирмы "Kovo" (детектор – рефрактометрический). Использовали две колонки размером  $3.3 \times 150$  мм, заполненные сорбентом сепарон SGX с размером частиц 7 мкм и с пористостью 200 Å. Элюент ДМФА, скорость его

подачи 0.2 мл/мин, температура 298 К. Для калибровки колонки использовали полиэтиленгликольные образцы с  $M = 10^4, 2 \times 10^4, 2.5 \times 10^4, 4 \times 10^4$ .

ИК-спектры продуктов снимали на приборе "Specord M-80" в области  $450\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ . Образцы представляли собой суспензии соединений в вазелиновом масле.

Бис-ТАД I и II получали окислением 1,2-этан-1,6-гексан-бис-уразолов бромом по известному способу [11]. Соответствующие 1,2-этан- и 1,6-гексан бисуразолы синтезировали взаимодействием гидразодикарбонамида с 1,2-диаминоэтаном и 1,6-диаминогексаном по способу [12]. Исходные N,N'-(1,2-этан) (III) и N,N'-(1,6-гексан)бисимиды ЦГДК (IV) получали путем конденсации соответствующих алкилендиаминов с ангидридом ЦГДК в ДМФА по методике [13].

Сополимер V на основе 1,2-бис-(3,5-диоксо-1,2,4-триазолин-4-ил)этана (I) и N,N'-(1,2-этан)бисимида ЦГДК (III) получали следующим образом. 2.24 г (0.01 моля) I, 3.28 г (0.01 моля) бисимида III и 30 мл абсолютного ДМФА перемешивали при 30°C до полного обесцвечивания

красного раствора (~12 ч). Образовавшийся бледно-желтый раствор отфильтровывали и добавляли по каплям к 400 мл диэтилового эфира. Выпавший белый осадок отфильтровывали и сушили в вакууме при 90°C в течение 24–30 ч. Получено 5.0 г (91%) сополимера V. Дальнейшую очистку осуществляли растворением белого осадка в 25 мл ДМФА и осаждением в 400 мл диэтилового эфира. Процесс повторяли дважды. Выделено 4.5 г сополимера с  $T_{\text{пл}} = 175^\circ\text{C}$ . ИК-спектр: 3140–3200 (N–H), 1610–1680 (C=C), 1704–1760  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

Найдено, %: C 51.08; H 4.31; N 19.74.

Для  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_8$

вычислено, %: C 52.17; H 4.35; N 20.29.

$[\eta] = 0.19 \text{ дL/g}$ ,  $\bar{M}_w = 2.0 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_n = 1.8 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.11$ .

Аналогично предыдущему опыту из 2.80 г (0.01 моля) 1,6-бис-(3,5-диоксо-1,2,4-триазолин-4-ил)гексана (II) и 3.28 г (0.01 моля) бисимида ЦГДК (III) получили 5.6 г (92%) сополимера VI с  $T_{\text{пл}} = 168–169^\circ\text{C}$ . ИК-спектр: 3150–3200 (N–H), 1710–1760 (C=O), 1610–1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

Найдено, %: C 55.00; H 5.19; N 18.26.

Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8$

вычислено, %: C 55.26; H 5.26; N 18.42.

$[\eta] = 0.22 \text{ дL/g}$ ,  $\bar{M}_w = 22.0 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_n = 18.5 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.19$ .

Аналогично первому опыту из 2.80 г (0.01 моля) II и 3.84 г (0.01 моля) бисимида IV получено 6.24 г (94%) сополимера VII с  $T_{\text{пл}} = 149^\circ\text{C}$ . ИК-спектр: 3150–3200 (N–H), 1710–1760 (C=O), 1610–1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

Найдено, %: C 57.26; H 5.93; N 16.72.

Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8$

вычислено, %: C 57.83; H 6.02; N 16.87.

$[\eta] = 0.24 \text{ дL/g}$ ,  $\bar{M}_w = 24.0 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_n = 19.5 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.23$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батлер Дж.Б. // Высокомолек. соед. 1981. Т. 22. № 11. С. 2387.
2. Jakobi M.M., Stadler R. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1988. V. 9. № 10. P. 709.
3. Stadler R., de Aranjo M.A., Kuhran M., Rösch J. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 6. S. 1433.
4. Mallakpour Sh.E., Butler G.B. // J. Polym. Sci A. 1989. V. 27. № 1. P. 217.
5. Baumgartner E., Blumenstein U., Büschi R., Riber N. Заявка ДУ 3910023 А1 ФРГ // РЖХим. 1991. 14C 555П.
6. Adams D.R., Barnes A.F., Cassidy F., Thompson M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1984. Pt 1. № 9. P. 2061.
7. Caldwell A.G., Barrachlough P., Kakris C.J. Заявка 2097385 Великобритания.
8. Salakhov M.S., Zulfaliev Sh.R., Musayeva N.F., Tulin V.S. // Organic React. 1990. V. 27. № 3/4. P. 176.
9. Салахов М.С., Зульфалиев Ш.Р., Мусаева Н.Ф., Байрамов А.А. // Журн. орган. химии. 1991. Т. 27. № 10. С. 2051.
10. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976.
11. Jonas F., Merten R., Wamhoff H., Kunz G. Заявка 3244657 ФРГ. МКИ С 07 Д 249/12.
12. Giesecke H., Merten R., Rottmaier A. Заявка 3027611 ФРГ. МКИ С 07 Д 249/12.
13. Солницев А.Н., Майстров И.И., Крутко Э.Г., Воложин А.И., Паушкин Я.М. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1974. № 1. С. 98.

## Copolymerization of Bistriazolinediones with Bisimides of *cis*-4-Cyclohexene-1,2-dicarboxylic Acid

Sh. R. Zul'faliев, M. S. Salakhov, and A. A. Efendiev

Institute of Polymeric materials, Academy of Sciences of Azerbaijan,  
ul. S. Vurguna 124, Sumgait, 373204 Azerbaijan

It is shown that joint-framework linear polyimideurazoles with preset spatial structure can be obtained by copolymerization of bis-(3,5-dioxo-1,2,4-triazolin-4-yl)alkanes with N,N'-(alkane)bisimides of *cis*-4-cyclohexene-1,2-carboxylic acid. On the basis of stereochemical data, obtained from the study of a model reaction and from an analysis of the Stewart–Briggle models consideration, it has been established that the cyclohexene ring in synthesized polyimideurazoles adopts predominantly a semi-chair conformation with pseudoequator urazolyl group that has perpendicular orientation with respect to six-member carbon skeleton.