

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ НОВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ
С УРАЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ

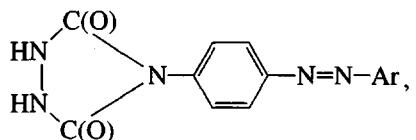
© 2001 г. Шадпур Е. Маллакпур, Хуссейн Наср-Исфахани

*Исследовательская лаборатория органической химии полимеров, Химический колледж,
Исфаханский технологический университет
Исфахан, 84156, И.Р. Иран*

Поступила в редакцию 09.01.2001 г.

Принята в печать 11.04.2001 г.

Для синтеза новых азотсодержащих ПА использованы замещенные 1,2,4-триазолидин-3,5-дионовые мономеры общей формулы



в которой Ar – 2-гидроксиафтил (Ia), 4-гидроксиафтил (Iб), 4-гидроксифенил (Iв) и 4-диметиламинофенил (Iг). Модельная реакция Ia–Iг с ацетилхлоридом в ДМФА при комнатной температуре приводит к ацилированию как гидроксильных, так и NH-групп. Поликонденсацией мономеров Ia–Iг с адипиновой кислотой в ДМФА в присутствии Ph₃P и пиридина получены азосодержащие ПА-красители с $\eta_{\text{пр}}$ 0.2%-ных растворов в ДМФА при 25°C от 0.15 до 0.22 дL/g. Приведены некоторые свойства синтезированных полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Среди фоточувствительных материалов особый интерес представляют азо-соединения, оптические свойства которых определяются способностью азо-групп к *цик-транс*-изомеризации [1–5].

Фоточувствительные азосодержащие полимеры привлекают особое внимание как в научном, так и в прикладном планах. Они находят применение в оптоэлектронных устройствах [6], в оптических сенсорах [7], устройствах хранения оптической информации [8], голограммии [9], в ЖК-системах [10], в устройствах для хранения и преобразования световой энергии, в мембранных [11], при получении ЛБ-пленок [12], в выделяющих лекарства системах [13], в окрашенных покрытиях [14, 15], при получении красителя для текстиля [16] и в качестве индикаторов [17].

E-mail: Mallak@cc.iut.ac.ir (Шадпур Е. Маллакпур).

Широкие возможности использования указанных полимеров как раз и обусловлены *цик-транс*-изомеризацией азо-групп и возможностями регулирования таких физических и химических свойств этих полимеров, как электропроводность, растворимость, проницаемость по отношению к ионам металлов, газам и жидкостям, смачиваемость, температуры переходов [11], восстановительные свойства [13], способность изменять цвет под влиянием pH [17] и широкий диапазон свойств нечувствительности [18].

Использование полимерных красителей позволяет избежать таких недостатков их низкомолекулярных аналогов, как токсичность [19], миграция из окрашиваемых материалов [14, 15]. Фоточувствительные фрагменты могут находиться в главной цепи макромолекул [9, 20, 21], в боковых цепях [22–25], причем их можно вводить как путем полимеризации мономерных красителей

[9, 21], так и химической модификацией бесцветных полимеров [11, 17, 26, 27].

Полимерные азо-красители могут быть синтезированы ступенчатой [9, 20, 21] и цепной полимеризацией ненасыщенных красителей [10, 15, 28]. В работе [29] опубликованы конкретные примеры получения полимерных красителей.

Недавно мы сообщили об использовании 1-метил-2,5-бис-(4-фенилуразолил)пиррола для синтеза новых полимеров реакциями N-алкилирования и N-ацилирования [30, 31]. Поликонденсация 4-фенилуразола (**ФУЗ**) с фосгеном, терефталоилхлоридом и эпихлоргидрином приводит к образованию нерастворимых полимеров [32]; в случае дихлорангидрида адипиновой кислоты (**ДХАК**) получены растворимые полиамиды с приведенной вязкостью 0.39 дL/g [33]. Поликонденсацией 4-циклогексилурозола с ДХАК синтезированы растворимые полиамиды [34].

Полиприсоединение диизоцианатов с ФУЗ [35] дает полимочевины с приведенной вязкостью 0.04–0.23 дL/g.

Цель настоящей работы – исследование поликонденсации мономеров Ia–Ig с адипиновой кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы

ПМР-спектры записывали на приборе “Varian EM-390” (90 МГц) с ТМС в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры получали на спектрометре “Shimadzu 435 IR”.

Приведенную вязкость измеряли в вискозиметре “Cannon Fensk Routine” (Germany). Кривые ТГА получали на приборе “Mettler TGA-4000” при нагревании в атмосфере азота со скоростью 10 град/мин.

Элементный анализ выполнен Research Institute of Petroleum Industry, Tehran. Использовали реагенты и растворители фирм “Fluka Chemical Co”, “Aldrich Chemical Co” и “Riedel-deHaen AG”. Соединения Ia–Ig синтезировали по методике [36].

Синтез модельных соединений IIa–IIg (типовой опыт)

К 1 мл ацетилхлорида (1.41×10^{-2} моля) добавляли 0.200 г соединения Ia (5.76×10^{-4} моля) в 0.5 мл ДМФА и перемешивали при комнатной температуре 12 ч. После отгонки избытка AcCl остаток осаждали в 50 мл воды, и после фильтрации и высушивания получили 0.21 г (77%) соединения IIa в

виде порошка красного цвета, который после перекристаллизации из смеси вода–ацетон имел $T_{пл} = 190^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), см $^{-1}$: 1750 (с), 1500 (ср), 1400 (с), 1365 (с), 1250 (с), 1230 (с), 1200 (с), 1155 (с), 1040 (ср), 1010 (ср), 965 (ср), 910 (сл), 880 (сл), 820 (сл), 800 (сл), 250 (ср), 575 (сл). ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), м.д.: 2.35 (с, 3H), 2.55 (с, 6H), 7.50–8.90 (м., 10H).

Найдено, %: C 59.60; H 4.20; N 14.80.

Для C₂₄H₁₉N₅O₆

вычислено, %: C 60.97; H 4.04; N 14.79.

Соединение IIb. Выход 88%, $T_{пл} = 268^{\circ}\text{C}$ (после перекристаллизации из смеси вода–ацетон). ИК-спектр (KBr), см $^{-1}$: 1750 (с), 1500 (с), 1365 (с), 1245 (с), 1205 (с), 1155 (с), 1040 (ср), 1010 (ср), 970 (ср), 895 (сл), 845 (ср), 800 (сл), 770 (ср), 750 (ср), 575 (сл). ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), м.д.: 2.55 (с, 9H), 7.45–9.15 (м., 10H). Найдено, %: C 59.50; H 3.90; N 13.90.

Соединение IIv. Выход 88%, $T_{пл} = 230$ –232°C (вода–ацетон). ИК-спектр (KBr), см $^{-1}$: 1745 (с), 1590 (с), 1500 (с), 1400 (с), 1365 (с), 1245 (с), 1210 (с), 1150 (с), 1040 (ср), 1010 (ср), 970 (ср), 920 (сл), 850 (ср), 805 (сл), 755 (ср), 585 (сл). ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), м.д.: 2.45 (с, 3H), 2.65 (с, 6H), 7.40–8.40 (м., 8H).

Найдено, %: C 56.70; H 3.90; N 16.50.

Для C₂₀H₁₇N₅O₆

вычислено, %: C 56.74; H 4.05; N 16.54.

Соединение IIg. Выход 91%, $T_{пл} = 205$ –207°C (вода–ацетон). ИК-спектр (KBr), см $^{-1}$: 1740 (с), 1595 (с), 1540 (ср), 1500 (с), 1450–1420 (ущ.с), 1240 (с), 1150 (с), 1040 (ср), 1005 (ср), 965 (ср), 825 (ср), 800 (сл), 745 (ср), 575 (сл). ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), м.д.: 2.50 (с, 6H), 3.10 (с, 6H), 6.90 (д, 2H, $j = 7$ Гц); 7.60–8.10 (м, 6H).

Найдено, %: C 58.50; H 4.60; N 19.80.

Для C₂₀H₂₀N₆O₄

вычислено, %: C 58.82; H 4.94; N 20.58.

Синтез полимеров IIIa–IIIg (типовой опыт). К 100 мл соединения Ia (2.88×10^{-4} моля), помещенного в колбу емкостью 25 мл добавляли раствор 0.0421 г адипиновой кислоты (2.88×10^{-4} моля), 0.30 мл трифенилfosфита и 0.28 мл пиридина в 0.5 мл ДМФА. Раствор перемешивали по 24 ч при 45.85 и 105°C. Образовавшийся вязкий раствор выливали в 50 мл метанола, фильтровали и сушили твердый красный осадок полиамида IIIa. Выход 58%, $\eta_{\text{пп}}$ 0.23 дL/g (здесь и ниже 0.2%-ный раствор в ДМФА при 25°C); температуры 5- и 10%-ной потери массы 194 и 206°C; выход кокса при 600°C – 7.8%. ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 3300–3500 (шир), 3050 (сл), 1720 (с), 1615 (ср), 1550 (сл), 1490 (с), 1390 (с), 1250 (с), 1205 (с), 1150 (с), 985 (сл), 870 (сл), 830 (ср), 750 (ср).

Найдено, %: C 55.31; H 3.90; N 12.60.
(с коррекцией на 12.6%-ную влажность:
C 63.36; H 4.48; N 14.50)

Для C₂₄H₁₉N₅O₅
вычислено, %: C 63.02; H 4.19; N 15.31.

Полимер IIIb. Выход 64%, $\eta_{\text{пп}} = 0.20$ дL/l, T_5 и T_{10} соответственно 159 и 206°C; выход кокса при 600°C – 15.9%. ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 3500–3000 (шир), 1680 (сл), 1630 (ср), 1590 (с), 1515 (ср), 1480 (ср), 1400 (ср), 1345 (с), 1065 (ср), 1045 (ср), 1010 (ср), 880 (сл), 830 (ср), 755 (ср).

Найдено, %: C 53.80; H 4.20; N 13.20.
(с коррекцией на 14.6%-ную влажность:
C 63.40; H 4.87; N 15.99)

Для C₂₄H₁₉N₅O₅
вычислено, %: C 63.02; H 4.19; N 15.31.

Полимер IIIv. Выход 71%, $\eta_{\text{пп}} = 0.13$ дL/g, $T_5 = 140^\circ\text{C}$, $T_{10} = 200^\circ\text{C}$; кокс при 600°C – 11.1%. ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 3400–3000 (шир), 1700 (с), 1585 (с), 1480 (п), 1390 (с), 1180 (с), 1160 (с), 1005 (ср), 930 (с), 840 (ср), 755 (ср).

Найдено, %: C 52.59; H 4.32; N 14.54.
(с коррекцией на 13%-ную влажность:
C 59.42; H 3.82; N 16.43)

Для C₂₀H₁₇N₅O₅
вычислено, %: C 58.97; H 4.21; N 17.19.

Полимер IIIg. Выход полимера оранжевого цвета 68%, $\eta_{\text{пп}} = 0.16$ дL/g (0.5%-ный раствор в ДМФА); $T_5 = 144^\circ\text{C}$, $T_{10} = 175^\circ\text{C}$; кокс при 600°C – 15.9%. ИК-спектр, см⁻¹: 3500–3200 (шир), 1720 (с), 1585 (ср), 1395 (ср), 1240 (ср), 1200 (с), 1160 (ср),

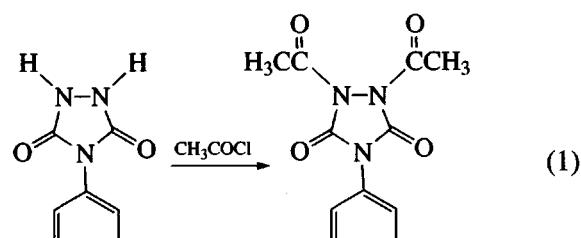
1070 (сл), 1020 (сл), 1005 (сл), 940 (с), 830 (сл), 755 (ср), 680 (сл).

Найдено, %: C 50.90; H 4.00; N 12.90.
(с коррекцией на 20%-ную влажность:
C 61.08; H 4.80; N 15.48)

Для C₂₂H₂₂N₆O₅
вычислено, %: C 60.82; H 5.10; N 19.34.

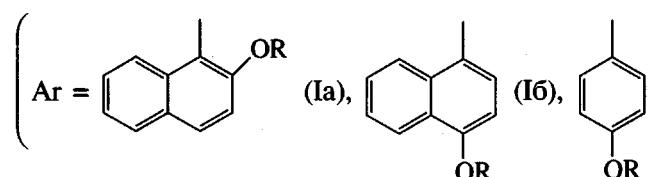
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модельные соединения, синтезированные по реакции



I

II



$\left. \begin{array}{l} \text{Ar} = \text{Phenanthrene-1,4-diol} \text{ (Ia), Phenanthrene-1,4-diol} \text{ (I6), } \\ \text{Phenyl-OR (II) and } \text{N(Me)}_2 \text{ (Ir); R = H (I) and Ac (II)} \end{array} \right\}$ были окрашены

рактеризованы элементным составом, ИК- и ПМР-спектрами. ИК-спектры соединений IIIa–IIIv содержат интенсивную полосу при 1750 см⁻¹ (IIIg – 1740 см⁻¹), характерную для карбонильных групп уразольного цикла и амидной связи.

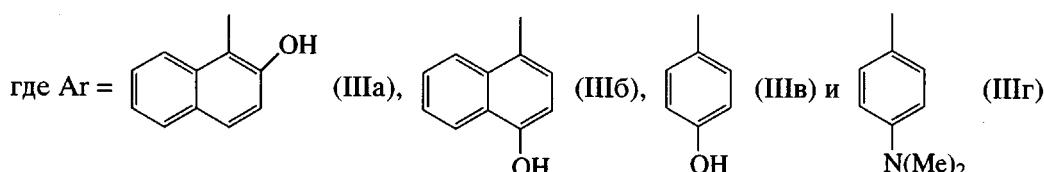
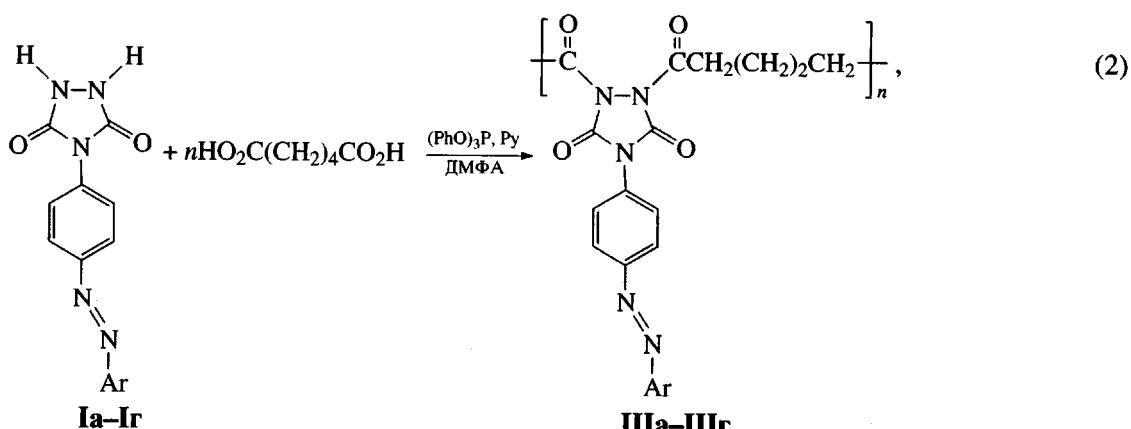
Ниже приведены значения сигналов протонов δ_H в соединениях IIIa–IIIg.

Соединение IIIa IIIb IIIv IIIg

CH₃ в амидной группе 2.55 2.55 2.65 2.50

CH₃ в эфирной группе 2.55 2.55 2.45 3.10 [N(CH₃)₂]

Образование с высоким выходом модельных соединений IIIa–IIIg предопределило возможность синтеза полимеров по реакции



Полимеры IIIa–IIIg, синтезируемые с высоким выходом в присутствии трифенилfosфита и пиридина представляют собой красные, желтые или оранжевые твердые вещества; они были охарак-

теризованы данными элементного анализа, ИК- и УФ-спектрами.

ИК-спектры всех полимеров содержат полосы в области 1680–1720 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп в ур-зольных и амидных связях. Широкие полосы в области 3000–3500 cm^{-1} характерны для колебаний связанной с полимерами воды (13–20%) и, возможно, концевых карбонильных групп. Мы полагаем, что вода связана с азо-группами полимеров IIIa–IIIg водородной связью, как и в случае [36].

Некоторые параметры УФ- и видимых спектров модельных соединений и полимеров приведены в таблице. Максимумы на УФ-спектрах в области 341–480 нм обусловлены переходами электронов в азо-группах. Максимумы поглощения в видимой области модельных соединений Ia–Iv лежат в более низковолновой области, чем их полимерные аналоги IIIa–IIIv. Для пары I^g–III^g наблюдается обратная картина (таблица).

Полимеры IIIa–IIIg частично растворимы в полярных органических растворителях (ДМФА, ДМСО, DMAA и AcOH), но полностью растворяются в них при нагревании. Эти полимеры не растворимы в воде, метаноле, ацетоне и хлороформе.

По данным динамического ТГА (скорость нагревания 10 град/мин, атмосфера N_2), 5%-ная потеря массы наблюдается при 194, 159, 140 и 144°C для полимеров IIIa–IIIg соответственно.

Данные УФ- и видимых спектров модельных соединений Ia–Iv и полимеров IIIa–IIIg (растворы в ДМФА)

Вещество	Цвет	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль см
IIa	Красный	273	38727
		386	23495
IIb	Красный	274	19231
		378	16394
IIv	Желтый	472	4032
		281	22523
IIg	Оранжевый	341	24943
		273	16148
IIIa	Красный	428	41312
		273	49581
IIIb	Красный	415	22802
		272	35850
IIIv	Желтый	480	34478
		257	7452
IIIg	Оранжевый	287	8979
		353	12035
		281	30178
		419	7603

Синтезированные полимеры IIIg представляют интерес в качестве потенциальных фоточувствительных материалов.

Авторы признательны за финансовую поддержку Research Affairs Division Isfahan University of Technology (IUT), Isfahan, I.R. Iran.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

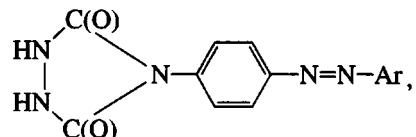
1. Lovrien R., Waddington J.C.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. P. 2315.
2. Exelby R., Grinter R. // *Chem. Rev.* 1965. V. 65. P. 247.
3. Kumar G.S., Neckers D.C. // *Chem. Rev.* 1989. V. 89. P. 1915.
4. Wettermark G., Langmuir M.E., Anderson D.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87. P. 476.
5. Naito T., Horie K., Mita I. // *Eur. Polym. J.* 1990. V. 26. P. 1295.
6. Migahed M.D., Abdel-Hamid M.I., Bakr M.A. // *Polym. Int.* 1996. V. 39. P. 105.
7. Haitjema H.J., Buruma R., Alberda Van Ekenstein G.O.R., Tan Y.Y., Challa G. // *Eur. Polym. J.* 1996. V. 32. P. 1437.
8. Haitjema H.J., Von Morgen G.L., Tan Y.Y., Challa G. // *Macromolecules.* 1994. V. 27. P. 6201.
9. Lee T.S., Kim D., Jiang X.L., Li L., Kumar J., Tripathy S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. P. 283.
10. Tsutsumi O., Shiono T., Ikeda T., Galli G. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 1332.
11. Ozden B., Flurence A.T. // *Eur. Polym. J.* 1995. V. 31. P. 135.
12. Seki T., Tanaka K., Ichimura K. // *Polym. J.* 1998. V. 30. P. 646.
13. Kimura Y., Mikita Y., Kumagai T., Yamane H., Kitao T. // *Polymer.* 1992. V. 33. P. 5294.
14. Shuhaimi K.F., Pasch H. // *Dyes and Pigments.* 1991. V. 15. P. 57.
15. Shuhaimi K.F., Pasch H., Attari S. // *Polym. Bull.* 1989. V. 22. P. 539.
16. Patel H.S., Prajapati M.D. // *Eur. Polym. J.* 1990. V. 26. P. 1005.
17. Kanbara T., Oshima M., Hasegawa K. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. P. 2155.
18. Gordon P.F., Gregory H. *Organic Chemistry in Colour.* New York; Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1983.
19. Winnik F.M., Ober C.K. // *Eur. Polym. J.* 1987. V. 23. P. 617.
20. Uglea C.V., Ofenberg H., Cascaval A. // *Eur. Polym. J.* 1985. V. 21. P. 681.
21. Mormann W., Baharifar A. // *Polym. Bull.* 1990. V. 24. P. 413.
22. Angiolini L., Caretti D., Carlini C., Altomare A., Solaro R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1994. V. 32. P. 2849.
23. Kamogawa H., Kato M., Sugiyama H. // *J. Polym. Sci. A-1.* 1968. V. 6. P. 2967.
24. Nanasewa M., Horikag Y., Hirai M.S. // *Polym. Bull.* 1995. V. 35. P. 103.
25. Haitjema H.J., Tan Y.Y., Challa G. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 2867.
26. Shigebara K., Matsunaga H., Tsuchida E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1978. V. 6. P. 1853.
27. Uno K., Iwakura Y., Mikita M., Ninomiya T. // *J. Polym. Sci. A-1.* 1967. V. 5. P. 2311.
28. Angiolini L., Caretti D., Carlini C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1994. V. 32. P. 1156.
29. De Souza Gomes A., De Oliveira Cavalcanti T.D.R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1978. V. 16. P. 2671.
30. Mallakpour S.E., Karami-Dezcho B., Sheikholeslami B. // *Polym. Int.* 1998. V. 45. P. 98.
31. Mallakpour S.E., Sheikholeslami B. // *Iranian Polym. J.* 1998. V. 7. P. 121.
32. Bausch M.J., David B., Selmarten D., Wang L.H. // *Cmpos. Technol. Annu. Conf. Mater. Technol.* 1991. № 7. P. 41.
33. Mallakpour S.E., Sheikholeslami B. // *Polym. Int.* 1999. V. 48. P. 41.
34. Mallakpour S.E., Nasr-Isfahani H. // *Polymer. Science.* B. 2001. V. 43. № 1. P. 1.
35. Mallakpour S.E., Sheikholeslami B. // *Iranian Polym. J.* 1999. V. 8. P. 61.
36. Mallakpour S.E., Nasr-Isfahani H. Submitted for publication.

Synthesis of New Nitrogen-Containing Poly(amides) with Urazole Rings

S. E. Mallakpour and H. Nasr-Isfahani

Organic Polymer Chemistry Research Laboratory, College of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156, I. R. Iran

Abstract—New nitrogen-containing poly(amides) were synthesized from 1,2,4-triazolidine-3,5-dione monomers of the general formula



where Ar is 2-hydroxynaphthyl (Ia), 4-hydroxynaphthyl (Ib), 4-hydroxyphenyl (Ic), and 4-dimethylaminophenyl (Id). Model reactions Ia–Id with acetyl chloride in DMF at room temperature led to the acylation of both hydroxyl and NH groups. Polycondensation of monomers Ia–Id with adipic acid in DMF in the presence of Ph_3P and pyridine produced nitrogen-containing poly(amide) dyes with η_{red} (0.2% solutions in DMF, 25°C) varying from 0.15 to 0.22 dl/g. Some properties of the resulting polymers are discussed.