

УДК 547.922.2

**ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ —  
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ*****Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С.***

Рассмотрен новый метод синтеза полигетероариленов циклоцепного строения — восстановительная полигетероциклизация, основанный на восстановлении и циклизации *o*-нитрозамещенных гетероцепных полимеров. На большом числе реакций продемонстрированы синтетические возможности метода и показаны преимущества восстановительной полигетероциклизации перед традиционными реакциями синтеза полигетероариленов.

Библиография — 90 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	2250
II. Восстановительная полигетероциклизация . . . . .	2251
III. Модифицированная и комбинированная восстановительная полигетероцикли- зация . . . . .	2258
IV. Заключение . . . . .	2266

**I. ВВЕДЕНИЕ**

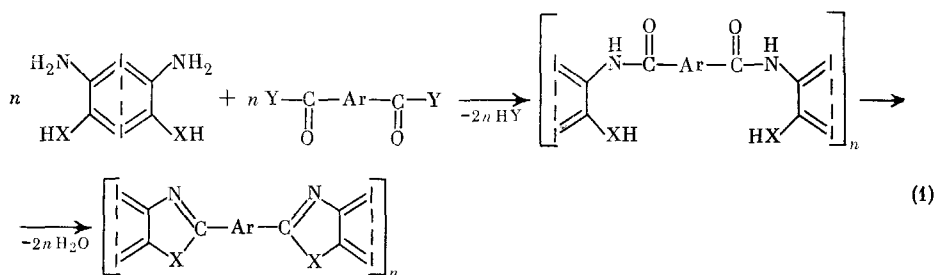
Интенсивное развитие ряда современных отраслей промышленности — авиации, электроники, электротехники и т. д., предопределило необходимость создания полимерных материалов, сочетающих высокие деформационно-прочностные характеристики со способностью выдерживать длительную эксплуатацию при повышенных температурах. Решение этой проблемы самым непосредственным образом связано с разработкой новых термостойких полимеров; поэтому именно это направление стало одной из доминирующих тенденций в развитии химии высокомолекулярных соединений в течение последних двадцати лет [1—4].

Наибольшие успехи в этой области связаны с разработкой полигетероариленов циклоцепного строения — высокомолекулярных соединений, содержащих в основных цепях макромолекул чередующиеся ароматические карбо- и гетероциклы [1—4]. Интенсивные исследования в области синтеза таких полигетероариленов, проведенные в СССР и за рубежом, привели к разработке большого числа полимеров этого типа, однако значительное распространение получили только ароматические полиимиды [5, 6] и некоторые родственные им системы, выпускаемые в настоящее время в промышленном или полупромышленном масштабах. Подавляющее большинство полигетероариленов, отличных от полиимидов, не вышли за рамки академических исследований или ограниченного выпуска на пилотных установках. Между тем многие из этих систем обладают рядом существенных потенциальных преимуществ перед полиимидами в аспектах термо- и хемостойкости, перерабатываемости в изделия и т. д.

В большинстве случаев промышленная реализация разработок в области синтеза полигетероариленов затруднена вследствие малой доступности и недостаточной стабильности исходных мономеров. Существенным препятствием является и сложность технологии основных способов получения полигетероариленов, в ряду которых важнейшими

являются высокотемпературная полициклоконденсация в среде полифосфорной кислоты (ПФК) [7—10], реакция в расплаве с последующей твердофазной высокотемпературной полициклоконденсацией — так называемая реакция Марвеля [11—13], и постадийная реакция, предполагающая проведение первой стадии в мягких условиях, выделение форполимеров и переработку их в изделия с последующей высокотемпературной циклизацией уже готовых изделий [1—6]. В большинстве случаев циклизационные стадии процессов синтеза полигетероариленов осуществляются в жестких условиях — температура процессов обычно превышает 300°С, что не только требует применения специальной аппаратуры, но и определяет возможность протекания вторичных процессов — «сшивки», деструкции и т. д., неблагоприятно влияющих на свойства конечных продуктов.

Типичными представителями полигетероариленов являются полибензазолы [14—18] — большое семейство термостойких полимеров, которые образуются в результате взаимодействия *o,o'*-дизамещенных ароматических диаминов с ароматическими дикарбоновыми кислотами или их производными, осуществляемого в соответствии со схемой:

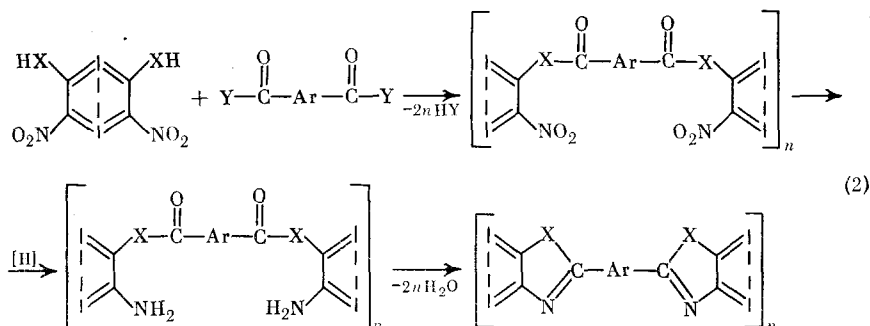


$\text{X} = \text{O}, \text{NR}; \text{Y} = \text{OH}, \text{OR}', \text{Cl}; \text{R} = \text{H}, \text{Alk}, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}' = \text{Alk}, \text{C}_6\text{H}_5$ .

Замена *o,o'*-дизамещенных ароматических диаминов на более доступные и устойчивые мономеры, а также разработка технологичного метода синтеза этих систем могут стимулировать дальнейшее развитие химии и технологии полибензазолов. Одно из решений этих проблем сводится к синтезу полибензазолов методом восстановительной полигетероциклизации.

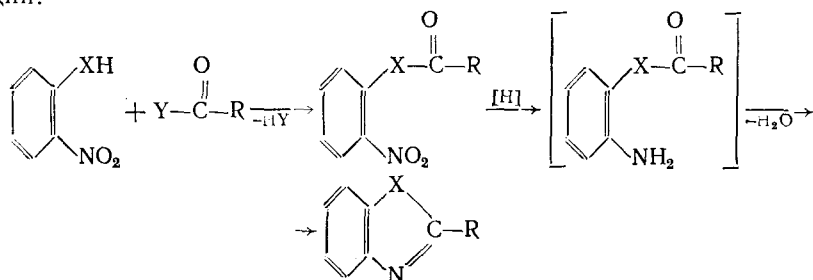
## II. ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ

Синтез полибензазолов методом восстановительной полигетероциклизации [19—28], осуществляемый в соответствии со схемой базируется



$\text{X} = \text{O}, \text{NR}; \text{Y} = \text{OR}', \text{Hal}; \text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Alk}; \text{R}' = \text{Alk}, \text{C}_6\text{H}_5$

ся на известных реакциях [29—31] синтеза бензазолов путем взаимодействия *o*-нитрозамещенных аминов и фенолов с производными карбоновых кислот с последующим восстановлением — циклизацией продуктов реакции:



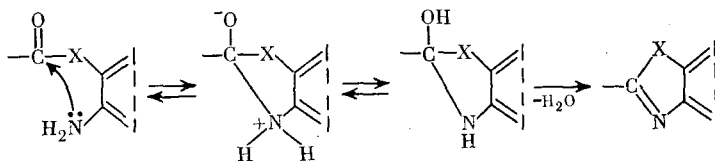
Сопоставление путей синтеза полибензазолов методом восстановительной полигетероциклизации (схема (2)) и традиционным методом (схема (1)) указывает на наличие у процесса восстановительной полигетероциклизации ряда существенных преимуществ, к которым относятся:

1) использование *o,o'*-динитрозамещенных бифункциональных соединений вместо *o,o'*-дизамещенных ароматических диаминов. Являясь промежуточными продуктами при синтезе последних [32], *o,o'*-динитрозамещенные бифункциональные соединения доступнее, дешевле и устойчивее дизамещенных ароматических диаминов;

2) возможность осуществления первых стадий процессов — синтеза *o*-нитрозамещенных гетероцепных полимеров [19—28, 33] без протекания конкурирующих реакций ацилирования по двум соседним группам, приводящих к разветвлению и последующему «сшиванию» макромолекул [34, 35]. Это позволяет использовать в качестве ацилирующих агентов наиболее реакционноспособные производные дикарбоновых кислот, в частности, их дихлорангидриды;

3) возможность использования хлористого водорода, выделяющегося в качестве побочного продукта на первых стадиях процессов (при применении в качестве ацилирующих агентов дихлорангидридов дикарбоновых кислот) в сочетании с различными металлами, и в первую очередь с активированным железом [36], для восстановления нитрогрупп в аминогруппы;

4) возможность использования хлористого водорода для катализа реакций полициклизации [37, 38], обусловленная увеличением электрофильной реакционной способности атома углерода протонированной карбонильной группы [39]:

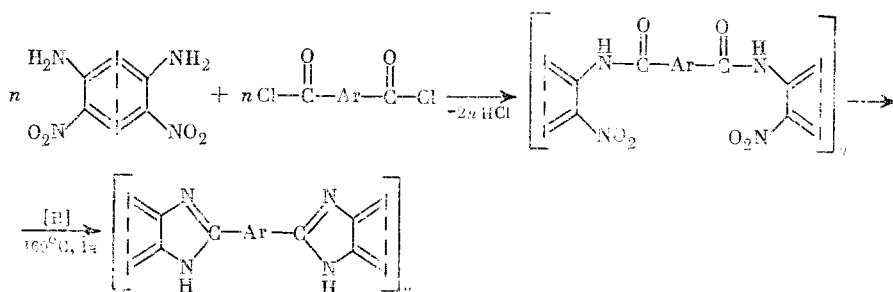


Каталитическое действие хлористого водорода позволяет снизить температуру процесса циклизации до 150—170°С, т. е. обеспечить возможность замыкания цикла сразу же после восстановления нитрогрупп в аминогруппу. Протекание процессов циклизации немедленно после восстановления определило название всей реакции как восстановительной полигетероциклизации.

С другой стороны, проведение процесса восстановительной полигетероциклизации может осложняться возможностью неполного восстановления нитрогрупп и неполной циклизации восстановленных и недовосстановленных фрагментов, приводящей к повышенной разноразветвленности полимеров [39, 40], которая вызывает снижение термо-, тепло- и хемостойкости конечных продуктов.

Для максимального использования позитивных сторон восстановительной полигетероциклизации и устранения потенциально присущих ей недостатков все стадии синтеза полибензазолов целесообразно проводить в виде непрерывного процесса в среде N-метил-2-пирролидона (N-МП) — эффективного растворителя гетероцепных и гетероциклических полимеров, с применением восстановленного железа и хлористого водорода в качестве восстанавливающих агентов и хлористого водорода — в качестве катализатора циклизации. Особое значение в процессах восстановительной полигетероциклизации имеет растворимость полимеров на всех стадиях синтеза, поскольку выделяющиеся на тех или иных стадиях реакций полимеры обволакивают железо и таким образом выводят его из сферы реакции.

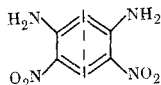
Наличие в используемых в процессах восстановительной полигетероциклизации мономерах нитрогрупп, которые являются сильными электроакцепторными заместителями, оказывает решающее влияние на реакционную способность фрагментов, участвующих в реакции поликонденсации. В частности, электронное и стерическое влияние *о*-нитрозаместителей определяет резкое понижение основности и, следовательно, нуклеофильности диаминов [20—22], и накладывает ограничения на возможность использования различных *бис* [(*о*-нитро) анилинов] (б. н. а.) для получения полибензимидазолов в соответствии со схемой:



Исследование модельных реакций синтеза дибензимидазолов из *бис* [(*о*-нитро)анилинов] и бензоилхлорида [41] показало, что наибольшие выходы модельных соединений ( $73 \pm 3\%$ ) получаются при использовании в качестве мономеров 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилоксида и 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилметана, обладающих, согласно данным квантовохимических расчетов потенциометрического титрования [21, 22] (табл. 1), наивысшей основностью в ряду использованных *бис* [(*о*-нитро)анилинов]. Следует отметить, что ряды сравнительной основности *бис* [(*о*-нитро)анилинов] (табл. 1) идентичны рядам основности структурно-подобных незамещенных ароматических диаминов [42, 43], наиболее основными в ряду которых являются 4,4'-диаминодифенилоксид и 4,4'-диаминодифенилметан. Сравнительно высокая основность *бис* [(*о*-нитро)анилинов], содержащих оксидную и метиленовую «мостиковые» группы, а также возможность получения на их основе дибензимидазолов с высокими выходами определили целесообразность использования именно этих соединений для синтеза полибензимидазолов. Дополнительным фактором, определяющим целесообразность использования этих мономеров в реакциях восстановительной полигетеро-

ТАБЛИЦА 1

Основность и величины электронных плотностей на атомах азота для исходного ( $d_N^0$ ) и моноацилированного ( $d_N^M$ ) бис[(*o*-нитро)анилинов] общей формулы [22]



	$pK_a$ (в ДМФА)			$d_N^0$	$d_N^M$
	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$\Delta pK_a$		
	$2,64 \pm 0,20$	$1,81 \pm 0,20$	0,83	1,785	1,690
	$2,57 \pm 0,20$	$1,87 \pm 0,20$	0,70	1,782	—
	$2,35 \pm 0,20$	$1,59 \pm 0,20$	0,76	1,775	1,680
	$2,17 \pm 0,20$	$1,17 \pm 0,20$	1,00	1,751	1,61

\* Здесь и далее  $\Delta pK = pK_{a1} - pK_{a2}$

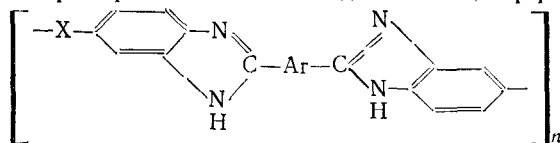
циклизации, является лучшей растворимостью полимеров на их основе по сравнению с системами на основе 3,3'-динитробензида и 1,3-диамино-4,6-динитробензола, что позволяет проводить синтез полибензимидазолов в гомогенных растворах.

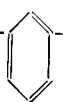







Строение используемых дихлорангидридов не накладывает жестких ограничений на возможность их использования для получения полибензимидазолов — модельные соединения на основе всех дихлорангидридов получены с высокими выходами ( $80 \pm 6\%$ ) [41], однако предпочтительными мономерами являются дихлорангидриды изофталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот, поскольку полимеры на их основе остаются в растворе на всех стадиях синтеза; кроме того, низкая электрофильность этих соединений [44] определяет пониженный положительный заряд на карбонильных атомах углерода амидных групп и, следовательно, большую их устойчивость к гидролизу и амидолизу в процессе восстановления — циклизации.

Синтез полибензимидазолов методом восстановительной полигетероциклизации представляет собой простой и технологичный процесс, включающий прибавление твердого дихлорангидрида к раствору бис[(*o*-нитро)анилина] в N-МП, перемешивание реакционного раствора в течение 10—12 ч, насыщение его газообразным HCl и нагревание в токе  $N_2$  и HCl при  $160^\circ C$  в течение 1 ч. В ИК-спектрах полибензимидазолов, полученных таким методом на основе дихлорангидридов изофталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот, т. е. систем, все стадии синтеза которых осуществляются в растворе, отсутствуют ка-

ТАБЛИЦА 2

Некоторые характеристики полибензимидазолов общей формулы [22]



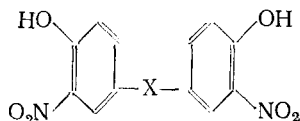
X	Ag	Растворимость						Т. разл. **, °C
		N-МП	ДМАА	ТХЭ+фе- нол	HCOOH	CF <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
O		+	+	+	+	+	+	440
O		±	±	±	±	+	+	445
O		+	+	+	+	+	+	440
O		±	±	±	±	+	+	450
CH <sub>2</sub>		+	+	+	±	+	+	420
CH <sub>2</sub>		±	±	±	±	+	+	430
CH <sub>2</sub>		+	+	+	+	+	+	425
CH <sub>2</sub>		±	±	±	±	+	+	440

\* Знак +, если соединение растворимо при комнатной температуре, знак ±, если растворимо при нагревании.

\*\* Температура потери 5% исходного веса (ДТГА, ΔT=4,5 град/мин, воздух).

ТАБЛИЦА 3

Кислотность бис[(o-нитро)фенолов] общей формулы [26]

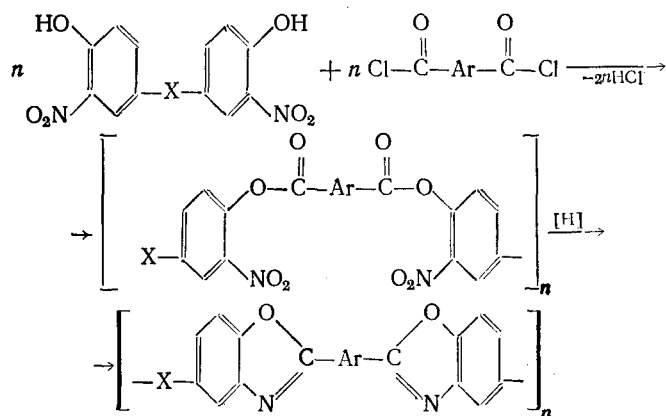


X	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	ΔpK <sub>a</sub>
SO <sub>2</sub>	5,80	7,50	1,70
C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,54	9,14	1,60
O	9,17	10,93	1,76
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,53	11,11	1,59
-CH <sub>2</sub> -	9,73	11,22	1,69

кие-либо максимумы поглощения, свидетельствующие о неполном протекании процессов восстановления нитрогрупп или реакций полициклодегидратации. Некоторые характеристики полибензимидазолов, синтезированных методом восстановительной полигетероциклизации, приведены в табл. 2.

Достижение высоких степеней циклизации в очень мягких условиях синтеза ( $160^{\circ}\text{C}$ , 1 ч) является одним из наиболее существенных достоинств процесса восстановительной полигетероциклизации. Кроме того, мягкие условия процесса, определяющие подавление всевозможных вторичных реакций, позволяют получать полимеры с такой же термостойкостью, но с лучшей растворимостью в органических растворителях (табл. 2) и меньшими температурами размягчения по сравнению с аналогичными полимерами, синтезированными традиционными методами. Таким образом, проведение каталитической полициклизации позволяет не только существенно смягчить условия: получения полибензимидазолов, но и получить полимеры с лучшими свойствами.

Это положение справедливо и применительно к процессу получения полибензоксазолов, осуществленному в соответствии со схемой [23—28, 33]

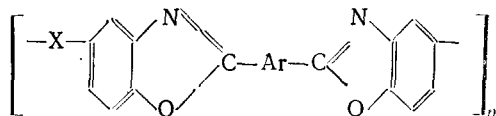


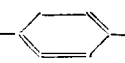
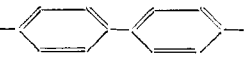
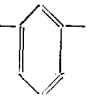
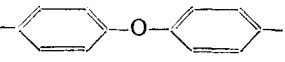
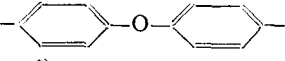

Кислотность бис [(о-нитро)фенолов], используемых для синтеза полибензоксазолов, меняется в широких пределах (табл. 3), однако она не является лимитирующим фактором при выборе мономеров. Так, исследование модельных реакций показало, что бис-бензоксазолы на основе всех бис [(о-нитро)фенолов] получают с высокими выходами [45]; вследствие этого основное внимание было уделено синтезу полибензоксазолов на основе наиболее доступных бис [(о-нитро)фенолов], обеспечивающих кроме того гомогенность реакционных растворов в процессе восстановительной полигетероциклизации — 3,3'-динитро-4,4'-диоксидифенилметана и 2,2-бис (3-нитро-4-оксифенил)пропана, а также дихлорангидридов изопталеовой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот.

Процедура синтеза полибензоксазолов практически не отличается от описанной выше методики синтеза полибензимидазолов с той разницей, что первую стадию процесса — синтез поли [(о-нитро)эфиров] осуществляют в присутствии триэтиламина, а продолжительность процесса не превышает 30 мин. Свойства полученных в этих условиях полибензоксазолов, в которых методом ИК-спектроскопии показано отсутствие «дефектных» звеньев, приведены в табл. 4. В отличие от полибензоксазолов аналогичного строения, синтезированных традиционными методами [46, 47], полученные полимеры растворимы в трифторуксусной кислоте, а системы, содержащие изопропилиденные группы, — в смеси тетрагидрэтана (ТХЭ) с фенолом (3:1). Высокие вязкостные характеристики полибензоксазолов, свидетельствующие о высоких молекулярных массах этих систем, определяют наличие у этих полимеров пленкообразующих свойств.

ТАБЛИЦА 4

Некоторые характеристики полибензоксазолов общей формулы [26]



X	Ar	Т. разм., °C	Т. разл., °C	Свойства пленок *	
				$\sigma_p$ кг/см <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		270—290	400—420	900	2,6
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		280—300	430—450	1200	3,0
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		250—270	395—410	800	3,1
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		250—260	410—420	1030	3,2
CH <sub>2</sub>		260—260	420—430	1150	3,8
CH <sub>2</sub>		270—280	410—420	1050	2,5

\* Параметры пленок:  $\sigma_p$ —разрывная прочность;  $\epsilon$ —разрывное удлинение.

В тех случаях, когда синтез высокомолекулярных *o*-нитрозамещенных полимеров или мономеров, необходимых для их получения сопряжен с известными трудностями, эти соединения могут быть получены нитрованием соответствующих незамещенных гетероцепных полимеров. Так, нитрованием ароматических полиамидов [22], полиэфиров [48] и политиоэфиров [49] получены высокомолекулярные поли[(*o*-нитро)-амиды], поли[(*o*-нитро)эфиры] и поли[(*o*-нитро)тиоэфиры], восстановительной полигетероциклизацией которых синтезированы затем полибензимидазолы [22], полибензоксазолы [48] и полибензтиазолы [49]. Однако следует отметить, что нитрование гетероцепных полимеров может протекать неоднозначно (т. е. не только в *o*-положения к основным цепям макромолекул), что связано с образованием разноразветвленных полимеров [40], и, кроме того, в процессе нитрования гетероцепных полимеров наблюдается существенное уменьшение их вязкости.

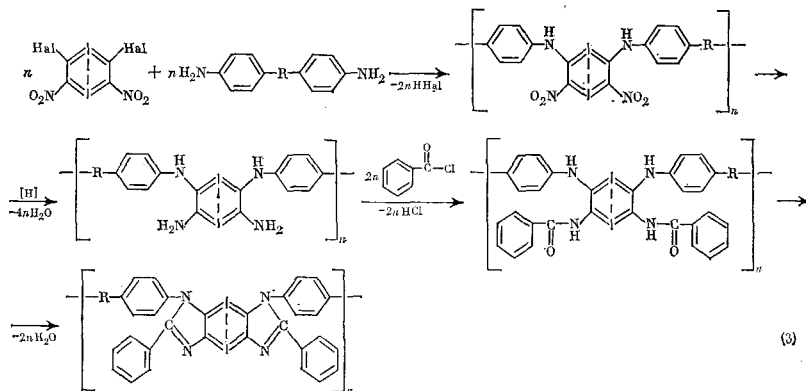
Таким образом, предпочтительными процессами синтеза полигетероариленов с применением восстановительной полигетероциклизации являются реакции, представленные схемой (2). Для этих процессов наряду с упомянутыми выше (стр. 2253) недостатками характерны некоторая ограниченность структурного набора получаемых систем, а также отрицательное влияние нитрогрупп на реакционную способность фрагментов, участвующих в реакции поликонденсации, что особенно отчетливо проявляется при использовании в качестве мономеров бис-[(*o*-нитро)анилинов]. От этих недостатков в значительной мере свободны процессы модифицированной и комбинированной восстановительной полигетероциклизации.



### III. МОДИФИЦИРОВАННАЯ И КОМБИНИРОВАННАЯ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ

Реакции модифицированной восстановительной полигетероциклизации отличаются от рассмотренных выше процессов [19—26] тем, что циклизационные процессы разделены одной или несколькими реакциями (обычно реакцией ацилирования) от стадий восстановления нитрогрупп в аминогруппы. Подобно ранее рассмотренным реакциям, процессы модифицированной восстановительной полигетероциклизации осуществлялись в виде непрерывных процессов в среде N-МП с применением восстановленного железа и хлористого водорода в качестве восстанавливающих агентов и хлористого водорода — в качестве катализатора циклизации. Поскольку подобные процессы наиболее полно протекают в гомогенных условиях, основное внимание было уделено синтезу полигетероариленов с улучшенной растворимостью в органических растворителях и, в частности, синтезу фенилзамещенных полигетероариленов, существенно превосходящих по растворимости незамещенные аналоги (как это показано на примере полибензимидазолов [50, 51], полихиноксалинов [52, 53], полихиназолонов [54, 55] и ряда других систем).

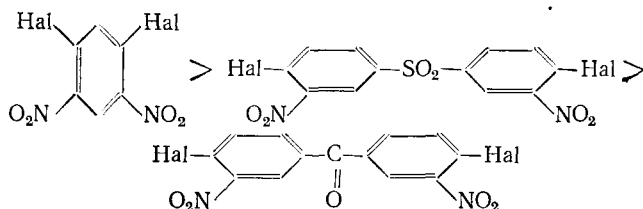
Типичным примером модифицированной восстановительной полигетероциклизации является синтез С-фенилзамещенных полибензимидазолов [27, 28, 56—64], не описанных ранее, основанный на взаимодействии активированных *бис*[(*о*-нитро)галоген] ариленов с ароматическими диаминами [27, 28, 56—62], восстановлении полученных таким образом поли[(*о*-нитро)аминов] до поли[(*о*-амино)аминов] [27, 28, 56—60, 63], бензоилировании последних [27, 28, 56—60, 63] и циклизации образовавшихся поли[(*о*-бензамидо)аминов] [27, 28, 56—60, 64] в соответствии со схемой:



В качестве активированных *бис* [(*о*-нитро)галоген] ариленов могут быть успешно использованы 1,3-дигалоген-4,6-динитробензолы, а также двухъядерные соединения с электроакцепторными мостиковыми группами [65—71] — 3,3'-динитрозамещенные 4,4'-дихлор- и 4,4'-дифторпроизводные дифенилсульфона и бензофенона; в качестве ароматических диаминов, исходя из упомянутых выше соображений, использовались 4,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-диаминодифенилоксид и 4,4'-диаминодифениловый эфир гидрохинона).

Изучение сравнительной электрофильности *бис*[(*о*-нитро)галоген] ариленов с применением спектроскопии ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ , ЯМР  $^{19}\text{F}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , а также анализ результатов конкурирующего аминирования показали

(60), что по реакционной способности эти соединения образуют ряд:



причем фторсодержащие соединения более реакционноспособны по сравнению с хлорсодержащими. Несмотря на наибольшую активность 1,3-дигалоген-4,6-динитробензолов, основное внимание было уделено синтезу полимеров на основе дифенилсульфон- и бензофенонсодержащих мономеров, поскольку имеющиеся в них «шарнирные» группы определяют растворимость всех промежуточных и конечных полимерных систем в органических растворителях и соответственно возможность осуществления процессов синтеза полимеров в гомогенных условиях.

Подобно синтезу полибензазолов методом обычной восстановительной полигетероциклизации, синтез С-фенилзамещенных полибензимидазолов является весьма простым процессом, протекающим в мягких условиях; ни на одной из стадий процесса температура не превышает 180°С. Полученные в этих условиях С-фенилзамещенные полибензимидазолы свободны от невосстановленных нитрогрупп и незаиклизованных фрагментов (установлено методом ИК-спектроскопии) [60]; их спектральные характеристики полностью идентичны спектральным характеристикам соответствующих модельных соединений.

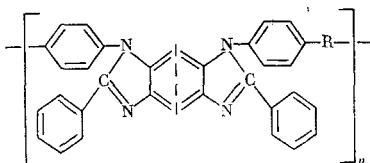
Мягкие условия циклизации, наличие фенильных заместителей и большое содержание «шарнирных» групп в основных цепях полимеров определяют хорошую растворимость полибензимидазолов в диполярных апротонных и фенольных растворителях, а высокие вязкостные характеристики этих систем (табл. 5) — возможность получения на их основе изделий с высокими деформационно-прочностными характеристиками. Низкая степень разноразветвленности [40] синтезированных полимеров определяет высокие температуры их деструкции в условиях динамического (табл. 5) и изотермического ТГА; в частности, сравнение термостойкости С-фенилзамещенных полибензимидазолов, полученных в соответствии со схемой и близких к ним по структуре поли-[N-фенил]бензимидазолов, полученных двухстадийным методом [50] в соответствии со схемой (1) ( $\text{X} = \text{—N—C}_6\text{H}_4\text{—}$ ), показало, что поли-

бензимидазолы, полученные методом модифицированной восстановительной полигетероциклизации, обладают большей термостойкостью в условиях изотермического ТГА.

Следует отметить, что поли[(*o*-амино)амиды], образующиеся на промежуточной стадии синтеза С-фенилзамещенных полибензимидазолов, могут быть использованы для получения широкого набора гетероциклических полимеров [64]. В частности, если их обрабатывать не бензоилхлоридом, а этилхлоркарбонатом, оксалилхлоридом, тионилхлоридом, сульфурилхлоридом, сульфенилхлоридом, хлористой серой, азотной кислотой и т. д., то при последующей циклизации продуктов реакции получают полибензимидазолы, полихиноксалидиндионы, полибензтиазолидин-S-оксиды, полибензтиадиазолидин-S-диоксиды, поли-

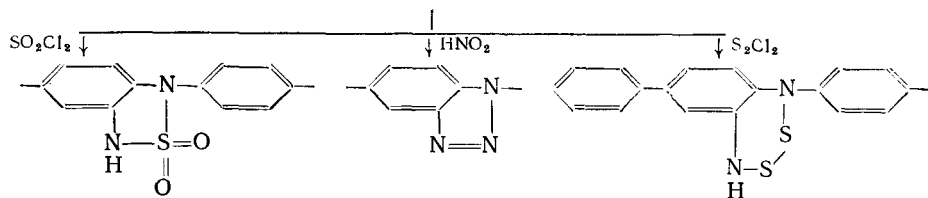
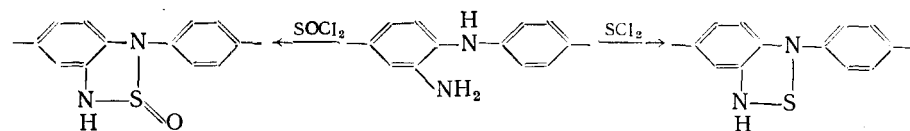
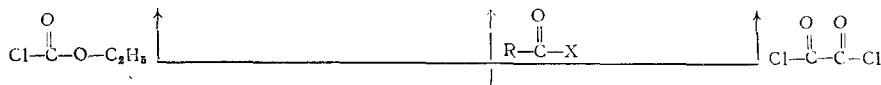
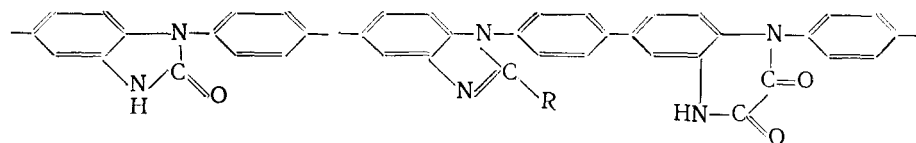
ТАБЛИЦА 5

Некоторые характеристики С-фенилзамещенных полибензимидазолов  
общей формулы [60]

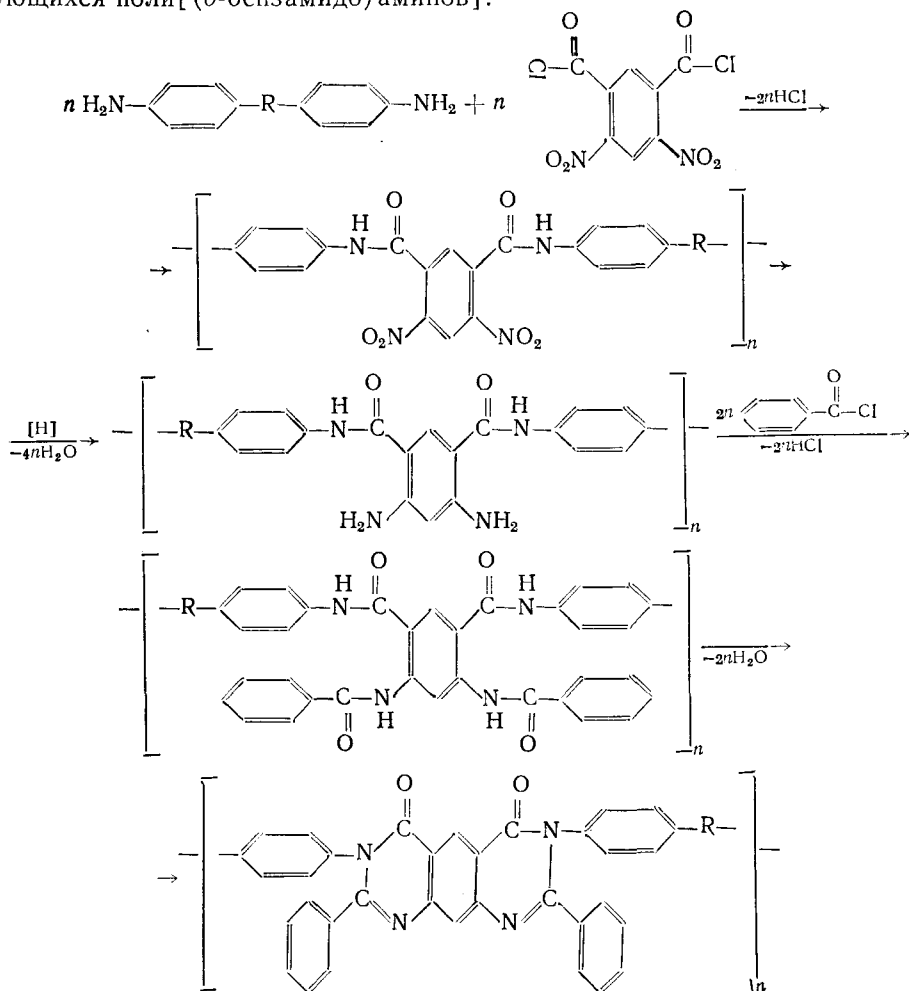


	R	Т. разм., °C	Т. разл. °, °C	Свойства, пленок, 25° C	
				$\sigma_p$ , кг/см <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
	O	310—330	470	950	4
То же	CH <sub>2</sub>	335—350	490	1040	3—4
»	-O-C6H4-O-	315—330	450	1050	4
	O	305—315	430	—	—
То же	CH <sub>2</sub>	320—325	430	—	—
»	-O-C6H4-O-	300—320	420	990	5

бензтиадиазолидины, полибенздитиadiaзины, полибензтриазолы и т. д.



Другим типичным примером процессов модифицированной восстановительной полигетероциклизации является синтез фенилзамещенных полихиназолонов [72, 73], основанный на взаимодействии ароматических диаминов с дихлорангидридом 4,6-динитроизофталевой кислоты [74] с последующими восстановлением полученных поли[(*о*-нитро)амидов] до поли[(*о*-амино)амидов], бензоилированием последних по свободным аминогруппам и каталитической полициклизацией образующихся поли[(*о*-бензамидо)аминов]:

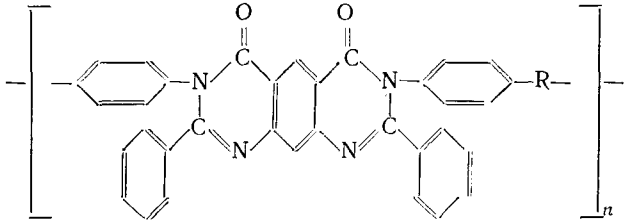
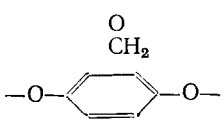


Подобно *С*-фенилзамещенным полибензимидазолам, полученные таким путем поли[(2-фенил)хиназолоны] свободны от невосстановленных нитрогрупп и незациклизованных фрагментов, что, в частности, подтверждено идентичностью их спектров со спектрами модельных соединений [73]. Синтезированные полимеры растворялись в сильных кислотах, фенольных растворителях (табл. 6), а при нагревании — в диполярных апротонных растворителях. Согласно данным динамического и изотермического ТГА, термостойкость этих полимеров сравнима с термостойкостью идентичных систем, полученных известными ранее методами [54, 55].

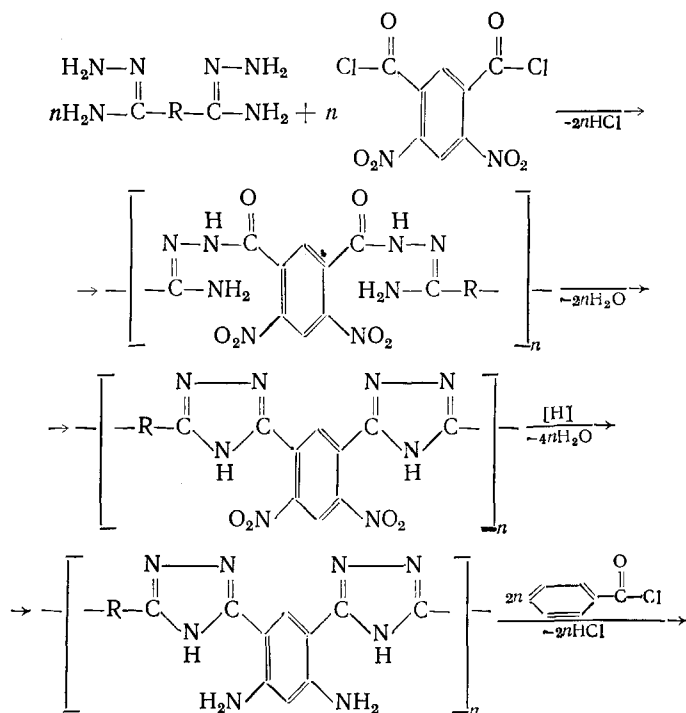
Повышенная растворимость полигетероариленов, синтезированных методом модифицированной восстановительной полигетероциклизации,

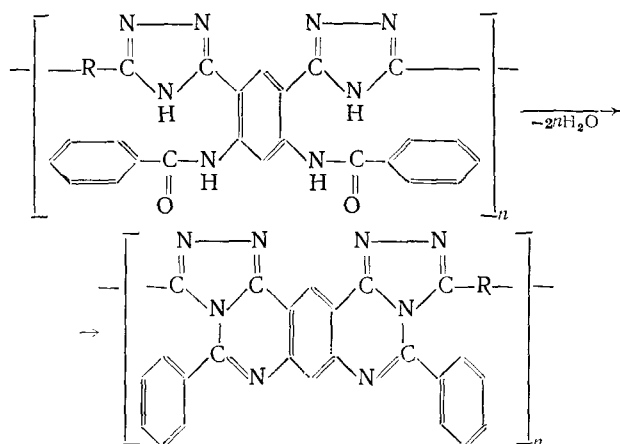
ТАБЛИЦА 6

Некоторые характеристики поли [(2-фенил)хиназолонов]  
общей формулы [72]

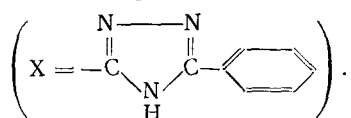
				
R	Т разм., °C	Т разл., °C	Свойства пленок, 25° C	
			$\sigma_p$ , кг/см <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
	380—385	450	1200	8
	375—380	430	1100	8
	350—360	440	1100	12

предопределила целесообразность распространения этого процесса на синтез лестничных полигетероариленов, которые характеризуются высокими тепло- и термостойкостью, но неудовлетворительной перерабатываемостью в изделия [75—77]. При использовании в качестве сомономеров дихлорангидрида 4,6-динитроизофталевой кислоты бис-амидразонов дикарбоновых кислот [78] получены фенилированные полибенз [ди (S-триазолопиримидины)] [79, 80]:





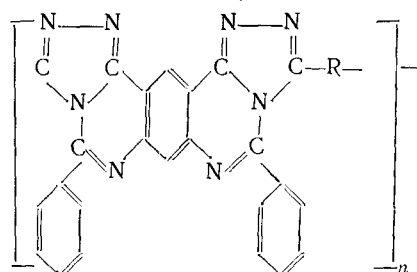
изомерные известным ранее системам [81, 82], получаемым в результате двухстадийных процессов, протекающих согласно схеме (1)



Согласно ИК-спектральным данным, полученные таким методом полигетероарилены свободны от невосстановленных нитрогрупп и неза-циклизованных фрагментов. Наличие фенильных боковых групп и мяг-

ТАБЛИЦА 7

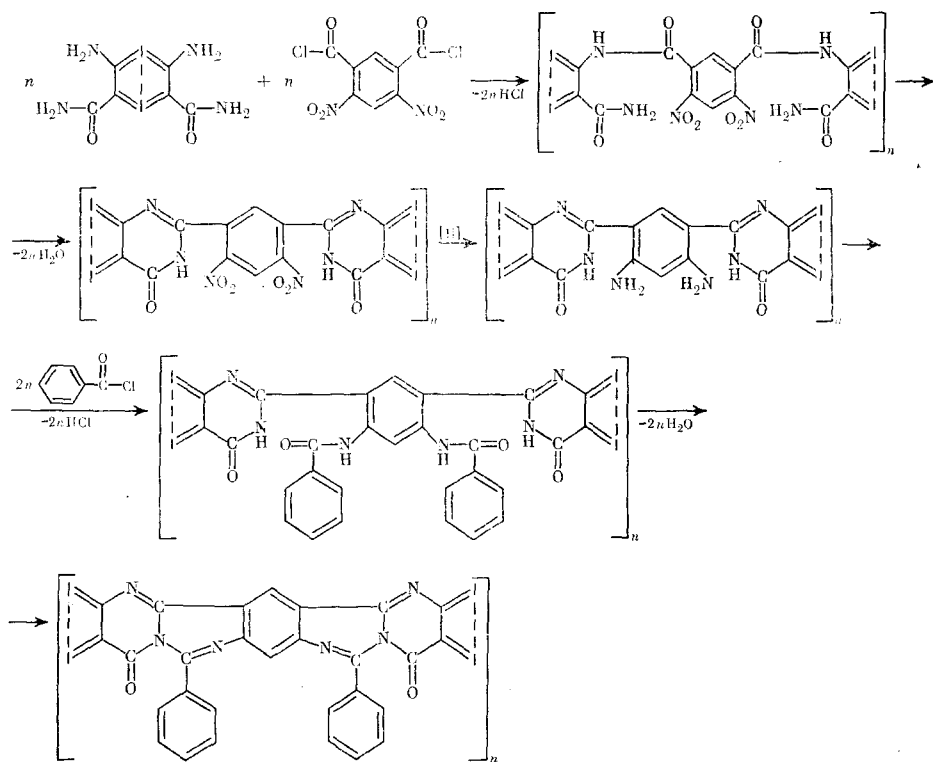
Некоторые характеристики поли {бенз[ди-(*S*-триазолопиримидин)]}  
общей формулы [79]



R	Т. разл., °C	Растворимость			
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	ТХЭ-фенол	N-МП
—	500	+	+	+	±
	505	+	+	+	+
	520	+	+	+	±
	475	+	+	+	+

кие условия осуществления полициклизационных процессов определяют растворимость полученных систем в кислотных растворителях ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{—COOH}$ ), смеси ТХЭ — фенол (3:1) и частичную растворимость их в горячем N-МП (табл. 7). Сравнительное изучение термостойкости поли{бенз[ди(S-триазолопиримидинов)]}, синтезированных методом модифицированной восстановительной полигетероциклизации и двухстадийным методом [81, 82], проведенное с применением динамического (табл. 7) и изотермического ТГА, показало, что эти системы сопоставимы друг с другом.

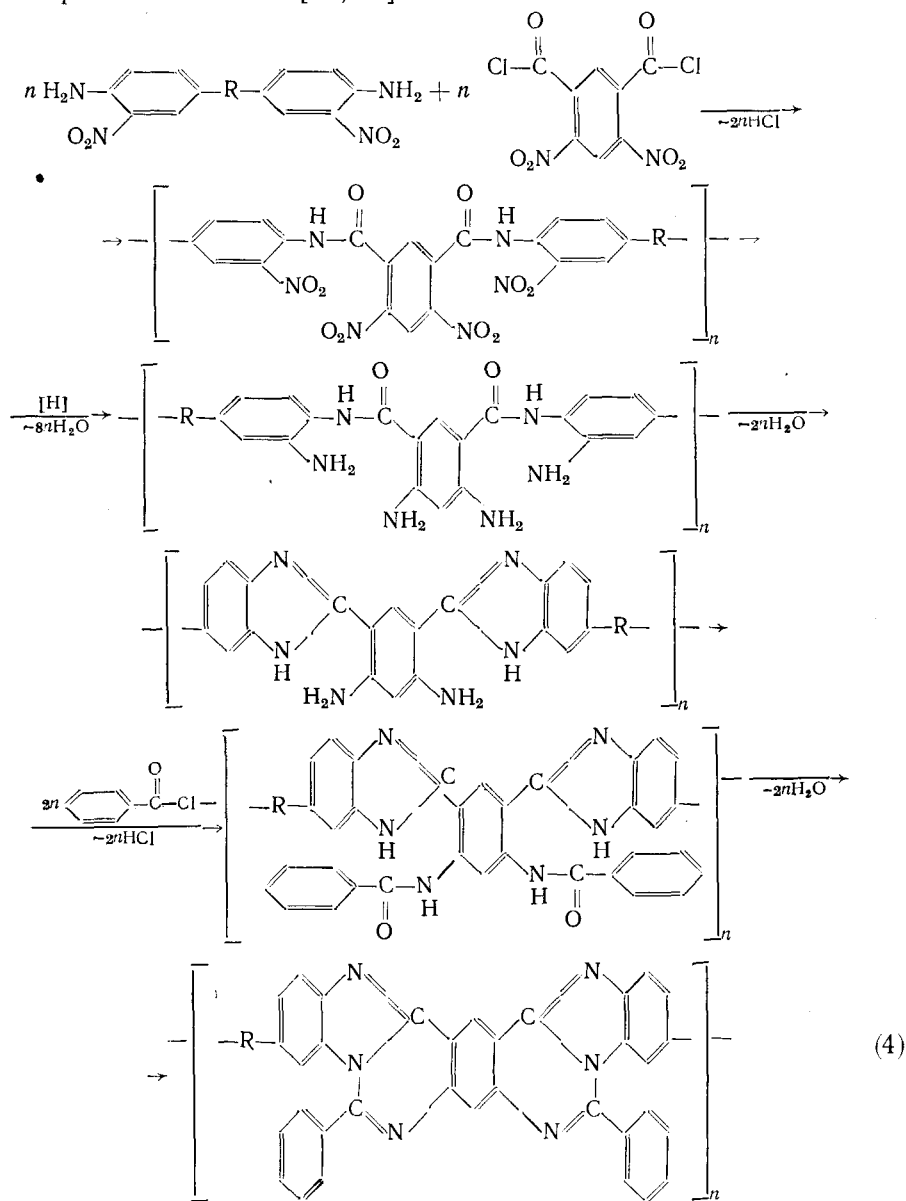
К реакциям модифицированной восстановительной полигетероциклизации относится и синтез полихиназолинохиназолонов [83], осуществленный в соответствии со схемой:



Полученные таким образом полимеры растворимы в кислотах, фенольных растворителях и в горячих N-МП и ДМСО; значения  $\eta$  их растворов в смеси ТХЭ с фенолом (3:1) составляют 0,96—1,30 дл/г. Пленки, полученные на основе полихиназолинохиназолонов, обладают при 25° прочностью на разрыв  $\sigma_p = 850\text{—}950 \text{ кг/см}^2$  и разрывным удлинением  $\epsilon = 2\text{—}10\%$  [38].

Наряду с рассмотренными выше процессами модифицированной восстановительной полигетероциклизации для синтеза лестничных полигетероариленов были использованы процессы комбинированной восстановительной полигетероциклизации, одни из стадий которых относятся к реакциям истинной восстановительной полигетероциклизации. Типичным примером комбинированной восстановительной полигетероциклизации является синтез поли{бенз[ди(пиримидобензимидазо-

лов)]] на основе бис[(*о*-нитро)анилинов] и дихлорангидрида 4,6-динитроизофталевой кислоты [84, 85]:



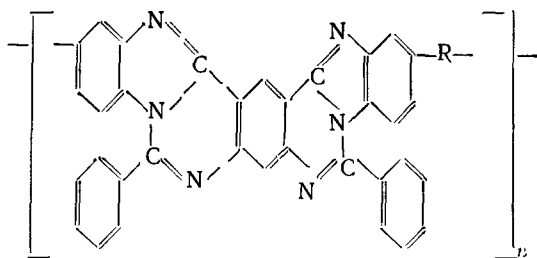
Как видно из этой схемы (4) стадия образования поли[(*о*-амино)фенил]бензимидазолов относится к процессам истинной восстановительной полигетероциклизации, тогда как образование целевой поли{бенз[ди(пиримидобензимидазольной)]} структуры — к процессам модифицированной восстановительной полигетероциклизации.

Подобно всем рассмотренным выше системам, поли{бенз[ди(пиримидобензимидазолы)]}, полученные методом комбинированной восстановительной полигетероциклизации, согласно данным ИК-спектроскопии, свободны от невосстановленных нитрогрупп и незациклизованных фрагментов. В отличие от полимеров, получаемых двухстадийным ме-



ТАБЛИЦА 8

Некоторые характеристики поли {бенз[ди(пиримидобензимидазолов)]}  
общей формулы [84]



R	Т. разл., °C	Растворимость			
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	ТХЭ—фенол	N-МП
	530	+	+	+	±
	520	+	+	+	±
	500	+	+	+	±

тодом [81, 82], по схеме (1)  $\left( X = \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \right)$  поли {бенз[ди(пиримидобензимидазолах)]}, получаемые согласно схеме (4), содержат фенильные заместители, что в сочетании с мягкими условиями проведения полициклизационных процессов определяет растворимость полимеров в смеси ТХЭ—фенол (3:1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CF<sub>3</sub>COOH (табл. 8). По термостойкости поли {бенз[ди(пиримидобензимидазолах)]} превосходят остальные полигетероарилены, получаемые методами модифицированной восстановительной полигетероциклизации (ср. данные табл. 2—8) и сопоставимы в условиях изотермического ТГА с полимерами, получаемыми двустадийным методом [81, 82].

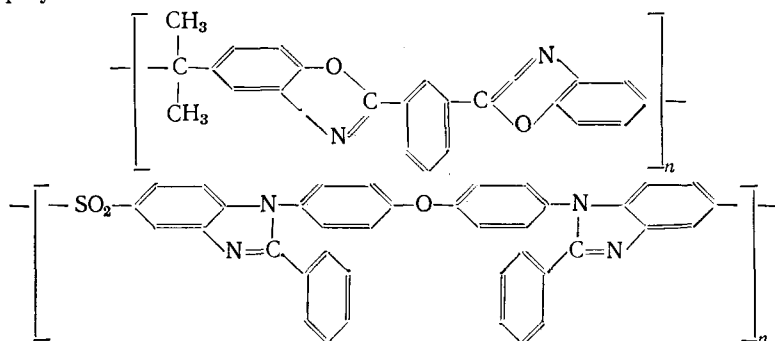
Рассмотренные выше реакции синтеза полигетероариленов не исчерпывают всех возможностей, заложенных в процессах модифицированной и комбинированной восстановительной полигетероциклизации; однако тем не менее приведенные данные свидетельствуют о бесспорной перспективности подобных подходов к получению сравнительно простых и более сложных полимерных систем.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных в течение последних 5 лет исследований разработан новый метод синтеза полигетероариленов, предполагающий использование полупродуктов соединений, которые используются в традиционных методах синтеза таких же полимеров, а также осуществление каталитического процесса циклизации, что приводит не только к смягчению условий проведения процесса, но и к улучшению растворимости и перерабатываемости в изделия целевых систем.

В ряду синтезированных полимеров в настоящее время наиболее перспективными с практической точки зрения представляются полибензоксазолы и С-фенилзамещенные полибензимидазолы; в частности,

значительный интерес представляют полимеры, отвечающие структурным формулам:



Синтез первой из этих систем базируется на 2,2-бис(3-нитро-4-оксифенил)пропане [86] — продукте прямого нитрования бисфенола А, используемого в химической промышленности для получения поликарбонатов [87] и полисульфонов [4], и изофталойлхлориде, который применяется в промышленности для синтеза полиамидов [88]. Синтез второй системы основан на 3,3'-динитро-4,4'-дихлордифенилсульфоне [89] — продукте прямого нитрования 4,4'-дихлордифенилсульфона, используемого в промышленности для синтеза полисульфонов [4], и 4,4'-диаминодифенилоксиде, применяемого в синтезе полиимидов [5, 6]. Сочетание в этих системах хорошей растворимости с высокими вязкостными характеристиками полимеров определяет возможность получения на их основе различных материалов — пленок, углепластиков, газоразделительных мембран [22, 26, 60], пригодных к эксплуатации при 250—300°С. Имеются указания о практическом использовании и других систем [90], получаемых методом восстановительной полигетероциклизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
2. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
3. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры. М.: Химия, 1971.
4. Ли Х., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972.
5. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
6. Sroog C. E. J. Polymer Sci. Macromol. Revs, 1976, v. 11, p. 161.
7. Iwakura Y., Toda F. Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi., 1966, v. 24, p. 1126.
8. Кронгауз Е. С., Русанов А. Л., Ренард Т. Л. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1591.
9. Yoda N., Kurihara M. J. Polymer Sci., 1971, v. D5, p. 109.
10. Yoda N., Kurihara M., Dokoshi N. Progr. Polym. Sci. Japan, 1972, v. 4, p. 1.
11. Marvel C. S. SPE Journal, 1964, № 20, p. 220.
12. Marvel C. S. Ibid., 1965, № 5, p. 29.
13. Marvel C. S. Pure Appl. Chem., 1968, v. 16, p. 351.
14. Изынеев А. А., Тепляков М. М., Самсонова В. Г., Максимов А. Д. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 2090.
15. Коршак В. В., Тепляков М. М. В кн.: Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1969, с. 198.
16. Korshak V. V., Teplyakov M. M. St. cerc. chim., 1970, v. 18, p. 221.
17. Korshak V. V., Teplyakov M. M. J. Macromol. Sci.—Revs., 1971, v. C5 (2), p. 409.
18. Critchley J. P. Progr. Polym. Sci., 1970, v. 2, p. 47.
19. Коршак В. В., Сергеев В. А., Русанов А. Л., Берлин А. М., Лекае Т. В., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Кипиани Л. Г., Воробьев В. Д., Черкасов М. В., Беляков В. К., Изынеев А. А. Авт. свид. СССР 619493 (1978); Бюл. изобр., 1978, № 30, с. 84.
20. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Берлин А. М., Тугуши Д. С., Лекае Т. В. ДАН СССР, 1977, т. 237, с. 1370.

21. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Епиани Л. Г., Тугуши Д. С. Высокомолек. соед., 1979, т. А21, с. 122.
22. Кипиани Л. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1979, 154 с.
23. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Черников А. Я., Петрицева Н. Д., Цейтлин Г. М. Авт. свид. СССР 648570 (1978); Бюл. изобр., 1979, № 7, с. 90.
24. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Цейтлин Г. М., Черников А. Я. ДАН СССР, 1978, т. 240, с. 873.
25. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Гвердцители И. М., Черников А. Я., Цейтлин Г. М. Высокомол. соед., 1979, т. А21, с. 1855.
26. Джапаридзе З. Ш. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1980, 167 с.
27. Коршак В. В., Русанов А. Л., 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.
28. Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Кипиани Л. Г., Джапаридзе З. Ш., Шубашвили А. С., Русанов А. Л. Тезисы Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978, т. 3, с. 13.
29. Hobrecker F. Ber., 1872, B. 5, S. 920.
30. Ladenburg A. Ibid., 1876, B. 9, S. 1524.
31. Hubner H. Ann., 1881, B. 210, S. 384.
32. Мономеры для поликонденсации. Ред. Стилл Дж. К. М.: Мир, 1976, с. 568.
33. Коршак В. В., Русанов А. Л., Джапаридзе З. Ш., Тугуши Д. С. Сообщ. АН ГССР, 1979, т. 96, с. 585.
34. Коршак В. В., Русанов А. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 289.
35. Коршак В. В., Русанов А. Л. Polimery, 1970, ч. 8, р. 400.
36. Барташевич Р., Мечниковска-Столярчик В., Опшондек Б. Методы восстановления органических соединений. М.: ИЛ, 1960, с. 128.
37. Wright J. B. Chem. Revs. 1951, v. 48, p. 397.
38. Эфрос Л. С., Квитко И. Я. Химия и технология ароматических соединений. Л.: Химия, 1971, с. 323.
39. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1975, с. 33, 34.
40. Коршак В. В. Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1977.
41. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Табидзе Р. С., Лекае Т. В., Тугуши Д. С. Изв. АН ГССР, 1979, т. 5, № 3, с. 121.
42. Балаятинская Л. Н., Миляев Ю. Ф., Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Кереселидзе М. К., Табидзе Р. С. ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 862.
43. Королев Б. А., Геращенко З. В., Выгодский Я. С. Реакц. способн. орг. соед., 1971, т. 8, с. 681.
44. Васнев В. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1975, с. 286.
45. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Андроникашвили Г. Г., Гвердцители И. М. Химия гетероцикл. соед., 1979, с. 1620.
46. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Павлов А. И. ДАН СССР, 1965, т. 163, с. 116.
47. Павлов А. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, с. 141.
48. Belohlav L. R., Costanza J. R. Пат. США 3479321 (1969); С. А., 1970, v. 72, 33156.
49. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Авт. свид. СССР 755810 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 30, с. 140.
50. Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S., Cherkasova G. M. Macromolecules, 1972, v. 5, p. 807.
51. Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh. Faserforschung und Textiltechnik, 1977, B. 28, S. 371.
52. Кронгауз Е. С. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 112.
53. Hergenrother P. M. J. Macromol. Sci.—Revs, 1971, v. C6(1), p. 1.
54. Sillion B., de Gaudemaris G. J. Polymer Sci., 1969, v. C22, p. 827.
55. Schlack P., Zuber G. Angew. Makromol. Chem., 1971, B. 15, S. 25.
56. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С., Русанов А. Л., Воробьев В. Д., Черкасов М. В. Авт. свид. СССР 652193 (1978); Бюл. изобр., 1979, № 10, с. 107.
57. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С. ДАН СССР, 1978, т. 240, с. 346.
58. Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М., Коршак В. В. Высокомол. соед., 1979, т. А21, с. 1873.
59. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С. Сообщ. АН ГССР, 1979, № 2, с. 341.

60. Шубаишвили А. С. Дис. на соискание уч. ст., канд. хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1980, с. 169.
61. Imai Y., Ueda M., Ohtaira K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, p. 1457.
62. Hara S., Senoo M., Mori K., Taketani Yu. Пат. США 4069206 (1978); РЖХим., 1978, 17С382.
63. Hara S., Senoo M., Mori K., Taketani Yu. Пат. США 4086209 (1978), РЖХим., 1979, 2С400.
64. Hara S., Senoo M., Mori K., Taketani Yu. Пат. США 4085090 (1978); РЖХим., 1979, 1С440П.
65. Баннетт Дж. Ф. Теоретическая органическая химия. М.: Мир, 1962, с. 87.
66. Bunnett J. F., Garbisch E. W., Pruitt K. M. J. Am. Chem. Soc. 1957, v. 79, p. 385.
67. Bunnett J. F., Pruitt K. M. J. Elisha Mitchell. Sci. Soc., 1957, v. 73, p. 297.
68. Bunnett J. F. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 5969.
69. Bunnett J. F., Merritt W. D. Jr. Ibid., 1957, v. 79, p. 5967.
70. Bunnett J. F., Davis G. T. Ibid., 1958, v. 80, p. 433.
71. Bunnett J. F., Randall J. J. Ibid., 1958, v. 80, p. 6020.
72. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Цотадзе М. В. Авт. свид. СССР 702036 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 45, с. 110.
73. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Цотадзе М. В., Гвердцители И. М. ДАН СССР, т. 244, с. 1348.
74. Ruggli P., Schmid O. Helv. Chim. Acta, 1935, B. 18, S. 249.
75. Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Иремашвили Ц. Г. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 151.
76. Русанов А. Л. Там же, 1979, т. 48, с. 115.
77. Русанов А. Л. Пластич. массы, 1980, № 7, с. 11.
78. Русанов А. Л. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1669.
79. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Андроникашвили Г. Г., Кереселидзе М. К., Джаишашвили Т. К. Авт. свид. СССР 734223 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 18, с. 157.
80. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Кереселидзе М. К. ДАН СССР, 1981, т. 257, с. 1139.
81. Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh., Kereselidze M. K., Lekae T. V. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 626.
82. Коршак В. В., Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Кереселидзе М. К., Джаишашвили Т. К., Лекае Т. В. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1979, т. 5, № 1, с. 27.
83. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Цотадзе М. В., Батиров И. Авт. свид. СССР 749857 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 27, с. 106.
84. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Цотадзе М. В. Авт. свид. СССР 734224 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 18, с. 158.
85. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Цотадзе М. В., Кипиани Л. Г. Изв. АН ГССР, сер. хим., в печати.
86. Nuu-Noi Ng., Lavit D., Huong Ng. J. Chem. Soc., 1953, p. 2612.
87. Schnell H. Angew. Chem., 1956, B. 68, S. 633.
88. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975.
89. Ullmann F., Korselt J. Ber., 1907, B. 40, S. 645.
90. Taketani Yu., Ono T., Hayashi Yu., Kawaguchi T. Герм. пат. 2825247 (1978); С. А., 1979, в. 90, 122683.

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва  
Тбилисский государственный университет