ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1993. — № 9. — С. 1200—1202

Н. Н. Овсянникова, Ш. А. Самсония, Н. Н. Суворов

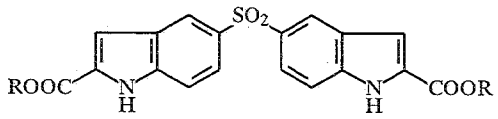
БИСИНДОЛЫ

32*. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АКТИВИРОВАННЫХ ДИЭФИРОВ 2,2-ДИОКСИКАРБОНИЛ-БИС(5-ИНДОЛИЛ)СУЛЬФОНА И ПОЛИАМИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

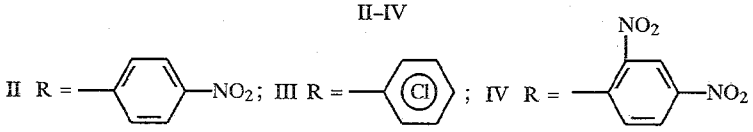
На основе дихлорангидрида 2,2′-диоксикарбонил-бис(5-индолил)сульфона, *п*-нитро-, пентахлор- и 2,4-динитрофенола синтезированы «активированные диэфиры», поликонденсацией которых с диаминами различного строения получены полиамиды, содержащие индольные фрагменты со свободными β-положениями.

Для синтеза высокомолекулярных полиамидов [2, 5] и полиуретанов [6] все чаще применяют метод «активированных диэфиров», который в отличие от хлорангидридного метода характеризуется устойчивостью исходных веществ, незначительными побочными процессами, приводящими к ограничению роста и разнозвенному строению полимерных цепей [7].

Ранее нами на основе дихлорангидрида 2,2′-диоксикарбонил-бис(5-индолил)оксида получены активированные диэфиры, поликонденсацией которых с диаминами синтезированы полиамиды [8]. В продолжение этих работ осуществлен синтез активированных диэфиров 2,2′-диоксикарбонил-бис(5-индолил)сульфона II—IV конденсацией дихлорангидрида 2,2′-диоксикарбонил-бис(5-индолил)сульфона (I) с *п*-нитро-, пентахлор- и 2,4-динитрофенолом при 30 °С в присутствии триэтиламина.



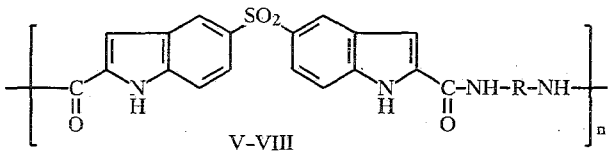
II–IV



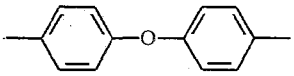
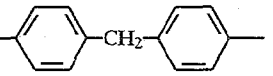
Синтез дихлорангидрида I проводили согласно методике [9] и, не выделяя его из реакционной смеси, переводили в активированные диэфиры, что упрощало процесс выделения целевого соединения.

Поликонденсацией активированных диэфиров в II—IV с диаминами различного строения получены полиамиды V—VIII. Установлено, что выход и вязкость полиамидов возрастают с увеличением электрофильности карбонильных групп диэфиров II—IV — выход 48, 84 и 85%; приведенная вязкость ($\eta_{пр}$) 0,18, 0,25 и 0,29 дл/г соответственно. Лучшие результаты получены при применении активированного диэфира IV. Поликонденсацией диэфира IV с диаминодифенилоксидом, диаминодифенилметаном, гексаметилендиамином и этиловым эфиром N,N′-ди(триметилсилил)лизина получены полиамиды V—VIII соответственно.

* Сообщение 31 см. [1].



V-VIII

V R =  ; VI R =  ;

VII R = $-(CH_2)_6-$; VIII R = $-CH(COOC_2H_5)-(CH_2)_4-$

Приведенная вязкость полиамидов V—VII изменяется в пределах 0,25...0,29 дл/г.

Рентгеноструктурный анализ показал, что полиамиды V—VII имеют аморфную структуру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в таблетках KBr, спектры ПМР — на спектрометре CFT-20 Varian с рабочей частотой 80 МГц в ДМСО; внутренний стандарт ТМС. УФ спектры сняты на спектрофотометре Specord в ТГФ. Контроль за ходом реакций, чистотой соединений, определение значения R_f осуществляли на пластинках Silufol UV-254. Температуры размягчения полиамидов определяли по термомеханическим кривым, снятым на приборе Цетлина.

Данные элементного анализа на C, H и N соответствуют вычисленным.

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам, константы соответствовали литературным данным.

2,2'-Ди(*n*-нитрофеноксикарбонил)-бис(5-индолил)сульфон (II). К раствору 0,28 г (2 ммоль) *n*-нитрофенола в 0,28 мл (2 ммоль) триэтиламина в 5 мл абс. диоксана при перемешивании добавляют 0,42 г (1 ммоль) дихлорангидрида I. Через 1 ч выпавший осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровывают и промывают диоксаном. Из фильтрата гексаном осаждают соединения II. Выход 0,46 г (74%), $T_{пл}$ 273...275 °C (из смеси ДМФА - вода, 1 : 2). R_f 0,64 (бензол-эфир, 1 : 4). ИК спектр: 3330, 3420 (NH), 1750 $см^{-1}$ (C=O), УФ спектр: λ_{max} ($lg\varepsilon$): 264 (4,71),317 нм (4,70). Спектр ПМР: 12,5 (1H, уш. с); 7,63 (3H, д); 8,43 (4H, д); 7,78 (6H, д. д); 7,60 (7H, д); 7,60 (*a*-H, д); 8,30 (*b*-H, д); 8,30 (*c*-H, д); 7,60 (*d*-H, д); J_{13} = 0,7; J_{46} = 1,4; J_{67} = 9,0; $J_{ab} = J_{cd}$ = 9,2 Гц.

2,2'-Ди(пентахлорфеноксикарбонил)-бис(5-индолил)сульфон III получают из 0,42 г (2 ммоль) пентахлорфенола аналогично соединению II. Соединение III осаждают водой. Выход 0,7 г (79%), $T_{пл}$ 327 °C (из ТГФ - эфир, 5 : 1). R_f 0,50 (бензол - эфир, 3 : 1). ИК спектр: 3360 (NH), 1760 $см^{-1}$ (C=O). УФ спектр, λ_{max} ($lg\varepsilon$): 232 (4,68), 250 пл. (4,72), 310 нм (4,57). Спектр ПМР: 12,7 (1H, уш. с); 7,74 (3H, д); 8,45 (4H, д); 7,81 (6H, д. д); 7,61 (7H, д); J_{13} = 1,2; J_{46} = 0,8; J_{67} = 8,5 Гц.

2,2'-Ди(2,4-динитрофеноксикарбонил)-бис(5-индолил)сульфон IV получают из 0,42 г (1 ммоль) дихлорангидрида I и 0,38 г (2 ммоль) 2,4-динитрофенола аналогично соединению II. Очищают на колонке, элюент бензол - ацетон, 3 : 1. Выход 0,61 г (85%), $T_{разл}$ 183...185 °C. R_f 0,52 (бензол - ацетон, 2 : 1). ИК спектр: 3300, 3800 (NH), 1760 $см^{-1}$ (C=O). УФ спектр, λ_{max} ($lg\varepsilon$): 259 (4,76); 315 нм (4,54). Спектр ПМР: 12,7 (1H, уш. с); 7,62 (3H, уш. с); 8,48 (4H, д); 7,80 (6H, д. д); 7,19 (7H, д); 8,90 (*a*-H, д); 8,62 (*b*-H, д. д); 7,94 (*c*-H, д); J_{ab} = 2,3; J_{bc} = 8,7 Гц. J_{13} не наблюдается из-за быстрого обмена NH ⇌ND.

Синтез полиамидов V—VIII*. К раствору 1 ммоль активированного диэфира IV в гексаметилфосфортриамиде добавляют 1 ммоль диамина (концентрация мономеров 0,6 моль/л), перемешивают 6 ч при 80 °C (в случае соединения VIII при 30 °C). Полимер осаждают водой, отфильтровывают, экстрагируют этиловым спиртом.

* Синтез полиамида VII проводят в присутствии 2 ммоль триэтиламина.

Полиамид V на основе диэфира IV и диаминодифенилоксида. Выход 84%. $\eta_{пр}$ 0,29 дл/г, $T_{разл}$ 300 °С. ИК спектр: 3300...3500 (NH), 1660 $см^{-1}$ (C=O).

Полиамид VI на основе диэфира IV и диаминодифенилметана. Выход 81%. $\eta_{пр}$ 0,26 дл/г, $T_{разл}$ 300 °С. ИК спектр: 3410 (NH индола), 3240 (амидн.), 1650 (C=O), 1560 $см^{-1}$ (амидн.).

Полиамид VII на основе диэфира IV и гексаметилендиамина. Выход 84%. $\eta_{пр}$ 0,23 дл/г, $T_{разл}$ 300 °С. ИК спектр: 3375 (NH индола), 3230 (амидн.), 1650 (C=O), 1560 $см^{-1}$ (амидн.).

Полиамид VIII на основе диэфира IV и этилового эфира N,N'-ди(триметилсилил)лизина. Выход 74%. $\eta_{пр}$ 0,25 дл/г, $T_{разл}$ 170 °С. ИК спектр: 3410...3200 (NH), 1630 (C=O), 1540 $см^{-1}$ (амидн.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чикваидзе И. Ш., Нариманидзе Н. О., Самсония Ш. А., Суворов Н. Н.* // ХГС. — 1993.— №9. — С. 1194.
2. *Overberger C. G., Sebenda J.* // J. Polymer Sci. — 1969. — Vol. 7. — P. 2875.
3. *Ogata N., Lijima K.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. — 1973. — Vol. 11. — P. 1095.
4. *Veda M., Okada K.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. — 1976. — Vol. 14. — P. 2665.
5. *Кацарава Р. Д., Кунчулия Д. П., Авалишвили Л. М., Андроникашвили Г. Г., Заалишвили М. М.* // ВМС. — 1981. — Т. 21, № 12. — С. 2696.
6. *Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М.* // ВМС. — 1981. — Т. 23, № 6. — С. 460.
7. *Коршак В. В.* Разнозвенность полимеров. — М., 1977.
8. *Овсянникова Н. Н., Самсония Ш. А., Кацарава Р. Д., Васнев В. А., Суворов Н. Н.* // Сообщ. АН ГССР. — 1983. — Т. 112, № 2. — С. 317.
9. *Овсянникова Н. Н., Самсония Ш. А., Васнев В. А., Суворов Н. Н.* // ВМС. — 1984. — Т. 24, № 1. — С. 189.

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили, Тбилиси 380028

Поступило в редакцию 07.07.93