

УДК 541.64:678.67

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

**В. В. Коршак, В. В. Родз, Г. М. Цейтлин, Г. М. Черкасова,
Н. А. Березкина**

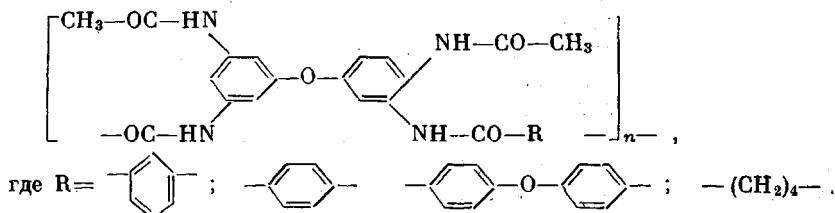
Среди полигетероариленов, синтезу и исследованию свойств которых в настоящее время уделяется большое внимание, полибензимидазолы представляют большую группу полимеров, обладающих повышенной термостойкостью [1, 2].

В литературе имеются данные о синтезе полибензимидазолов, который осуществляется или твердофазной поликонденсацией [3–9] с использованием ароматических тетрааминов и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот, или в полифосфорной кислоте (ПФК) с использованием ароматических тетрааминов и свободных дикарбоновых кислот [10, 11]. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Если твердофазной поликонденсацией можно получить полимер высокого молекулярного веса с высокой степенью циклизации, то при проведении реакции в ПФК не удается достичь высокой степени циклизации [7]. Однако использование во втором случае более стабильных к окислению тетрагидрохлоридов тетрааминов и свободных карбоновых кислот намного упрощает процесс. Были предприняты попытки [3, 12] синтеза полибензимидазолов методом межфазной поликонденсации. Однако полученные продукты представляли собой низкомолекулярные полимеры, нерастворимые в органических растворителях.

В литературе к настоящему времени нет данных, свидетельствующих о возможности двухстадийного синтеза полибензимидаизолов. Суть этого метода заключается в том, что на первой стадии получают низкотемпературной поликонденсацией в растворителе соответствующий полиамид, который при последующей термообработке в результате циклодегидратации превращается в полигетероарилен. Попытки использования ароматических тетрааминов в реакции низкотемпературной поликонденсации приводят или к получению разветвленного полимера, или к образованию полиаминоимида низкого молекулярного веса.

Нам представлялось возможным осуществить подобный синтез за счет применения в качестве исходного продукта таких тетрааминов, у которых блокированы две аминогруппы. Такие соединения не только менее сложно получаются, но и, что весьма важно, гораздо устойчивее к окислению. С этой целью нами был синтезирован и впервые описан 4,4'-ди-цетамид-3,3'-диаминодифениловый эфир (ДАДАФЭ) *.

Низкотемпературной поликонденсацией в среде амидного растворителя, являющегося одновременно и акцептором выделяющегося в ходе реакции HCl, с хлорангидридами ряда дикарбоновых кислот получены линейные полимеры (ПААцА) следующего строения:



* Синтез до стадии получения 4,4'-диацетамид-3,3'-динитродифенилового эфира осуществляли по методике, разработанной в НИОХ СО АН СССР. Авторы выражают глубокую благодарность Н. Н. Ворожцову и Е. П. Фокину за любезно предоставленную методику синтеза.

Для проведения процесса низкотемпературной поликонденсации были опробованы такие растворители, как диметилацетамид, гексаметилфосфотриамид, N-метилпирролидон, тетраметиленсульфон (в присутствии триэтиламина, как акцептора HCl). Наиболее высокомолекулярные продукты были получены в диметилацетамиде (DMAA). Поликонденсацию проводили при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов [13, 14]. Хлорангидрид вводили в реакционную смесь в твердом виде, чтобы избежать при предварительном растворении его в DMAA гидролиза и побочных реакций. На примере взаимодействия ДАДАФЭ и хлорангидрида

изофтальевой кислоты были установлены некоторые закономерности процесса низкотемпературной поликонденсации. Из рис. 1 видно, что максимальная вязкость реакционного сиропа достигается через 1 час после введения всего хлорангидрида в реакционную массу. На рис. 2, а и б приведены зависимости вязкости образующегося полимера от температуры реакции и концентрации исходных компонентов.

Полученные ПААцА представляют собой белые порошки, растворимые в DMAA, диметилформамиде и H_2SO_4 . Строение синтезированных

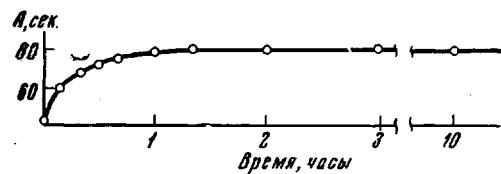


Рис. 1. Зависимость вязкости реакционного сиропа от продолжительности реакции. А — время истечения реакционного сиропа

и концентрации исходных компонентов имеет место однотипная зависимость, представляющая кривую с выраженным максимумом в области определенных значений концентраций и температуры.

Полученные ПААцА представляют собой белые порошки, растворимые в DMAA, диметилформамиде и H_2SO_4 . Строение синтезированных

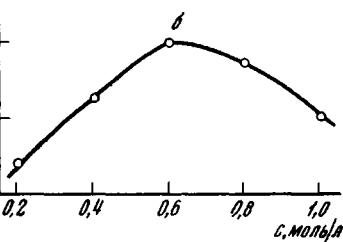
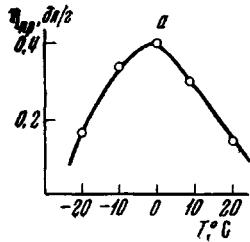


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вязкости образующегося ПААцА:
а — от температуры реакции; б — от концентрации (c) исходных компонентов

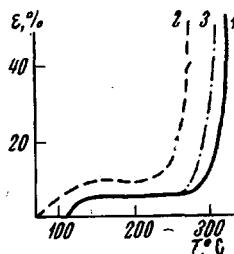


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые ПААцА из:

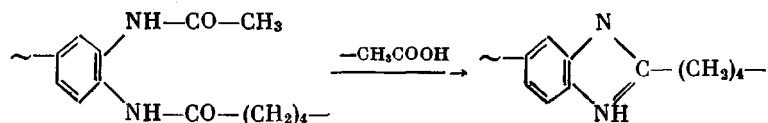
1 — ДАДАФЭ и хлорангидрида терефталевой кислоты; 2 — ДАДАФЭ и хлорангидрида изофтальевой кислоты; 3 — ДАДАФЭ и хлорангидрида дикарбоксидифенилоксида

ПААцА было подтверждено данными элементарного анализа. На рис. 3 представлены термомеханические кривые полимеров, из которых видно, что наиболее высокой температурой размягчения обладают полимеры, содержащие *пара*-фениленовые фрагменты. Замена *пара*-фениленового звена на *мета*-фениленовым или *n,n'*-дифенилоксидным приводит к понижению температуры размягчения.

В качестве объекта для исследования процесса циклизации ПААцА, полученных на первой стадии процесса, нами был выбран полимер на основе ДАДАФЭ и хлорангидридов изофтальевой и адипиновой кислот.

В литературе есть данные [15, 16] о циклизации *N,N'*-диацетил-*o*-фенилендиамина, сопровождающейся образованием 2-метилбензимидазола, и о циклизации *N,N'*-дibenзоил-*o*-фенилендиамина, приводящей к получению 2-фенилбензимидазола.

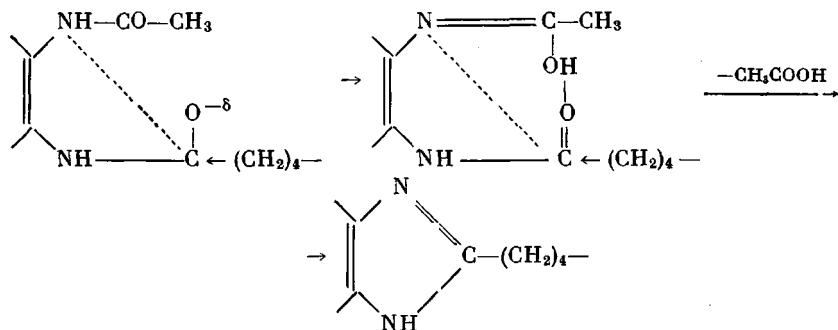
Термогравиметрический метод исследования процесса циклизации полимеров показал, что циклизация полиамидацетамидных фрагментов протекает различно, в зависимости от характера заместителя в полиамидной цепи. Так циклизация ПААцА, содержащего в цепи макромолекулы остаток адипиновой кислоты, сопровождается отщеплением CH_3COOH (рис. 4, а) и образованием гетероцикла такого строения:



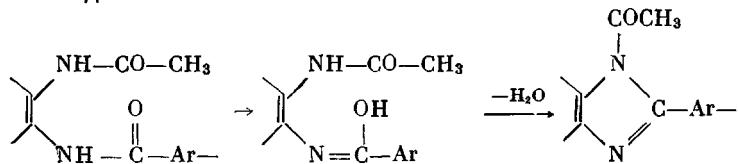
Циклизация ПААцА, содержащего ароматический остаток, протекает с выделением воды, а не CH_3COOH . Как видно из рис. 4, б, процесс начинается при 250° и полностью заканчивается к 295° . На этой стадии происходит потеря около 9 % веса, тогда как теоретически, при условии выделения H_2O , она должна составить 8,12 %. Следует отметить, что полученный замещенный полибензимидазол устойчив только до 330 — 350° . Выше этой температуры (вплоть до 400 — 420°) с полимером происходят дальнейшие изменения, приводящие к выделению окиси углерода, по-видимому, в результате декарбонилирования. Потеря веса в этом температурном интервале составляет 12,5 %, тогда как теория предсказывает для процесса декарбонилирования величину 12,6 %.

Специально поставленные опыты по деструкции ПААцА в изотермических условиях при 400° с дальнейшим хроматографическим анализом газообразных продуктов распада показали практически количественное выделение окиси углерода в этих условиях.

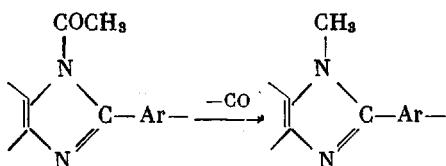
Исходя из вышеизложенного, можно представить процесс циклизации ПААцА протекающим следующим образом: при наличии алифатического электронодонорного заместителя в полиамидной цепи понижается кислотность азота, в результате чего водород становится менее подвижным, а карбонильная группа приобретает повышенную электронную плотность. Вследствие этого увеличивается вероятность образования промежуточно-диацильного производного и появляется возможность енолизации и отщепления CH_3COOH :



В случае менее электронодонорного ароматического заместителя кислотность азота повышена, водород приобретает относительную подвижность и большую склонность к енолизации, результатом чего и является отщепление воды:



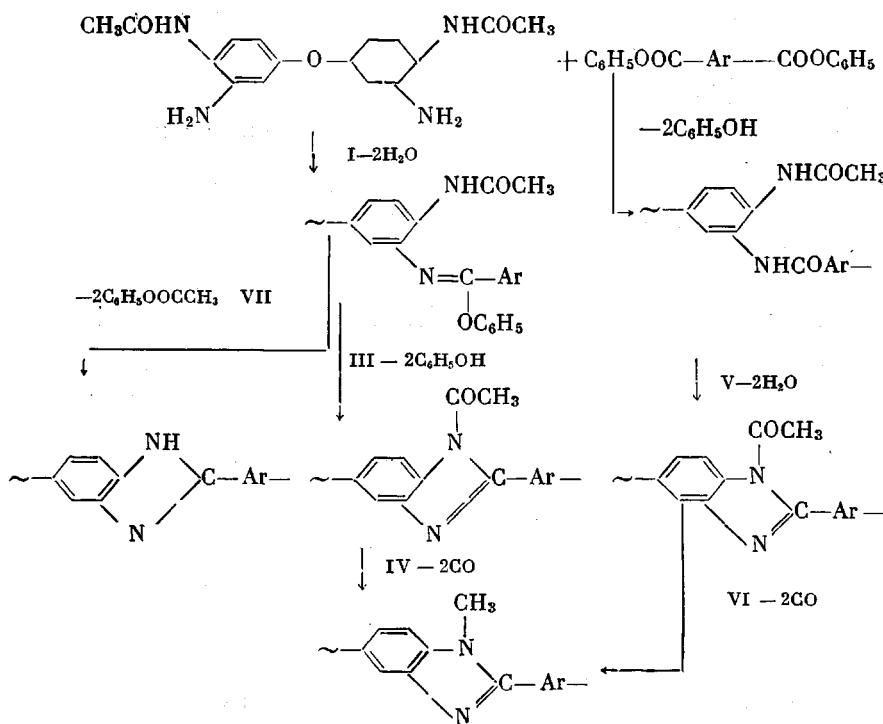
и далее



Для подтверждения возможности декарбонилирования нами был синтезирован 1-ацетил-2-метилбензимидазол и с помощью термогравиметрического метода установлено, что в интервале температур 160—200° данное соединение претерпевает уменьшение в весе, связанное с декарбонилированием. Потеря в весе составляет 19,7%, тогда как теория предсказывает 17,25%. Исчезновение полосы поглощений в области 1720 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний карбонильной группы, в ИК-спектре продукта, полученного в результате термообработки, также подтверждает процесс декарбонилирования.

Поскольку в литературе имеются противоречивые данные [17, 18] о механизме образования полибензимидазолов методом твердофазной поликонденсации, нам представлялось интересным проследить этот процесс, используя для этой цели синтезированный нами ДАДАФЭ.

В рассматриваемом случае схема процесса может быть выражена следующим образом:



Как видно из рис. 5, на котором представлена термогравиметрическая кривая получения полибензимидазола, процесс синтеза идет в две стадии. На первой стадии выделяется вода, на второй — фенол, т. е. реакция идет по направлениям I и III. Первый этап реакции протекает в интер-

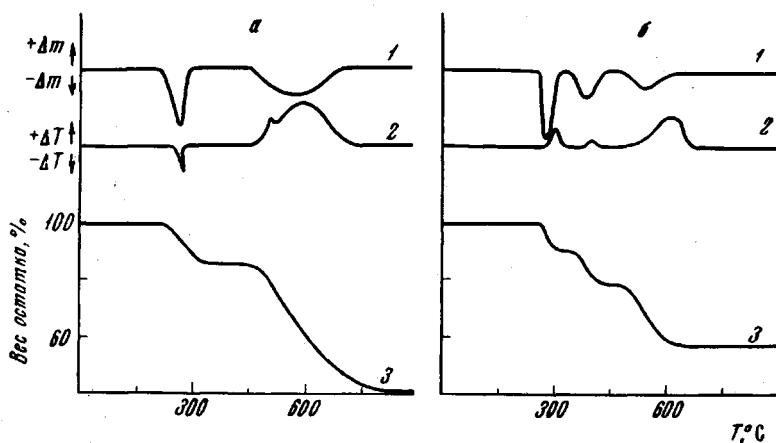


Рис. 4. Дериватограмма процесса циклизации ПААцА на основе ДАДАФЭ и хлорангидрида: а — адипиновой; б — изофталевой кислот: 1 — ДТГ; 2 — ДТА; 3 — ТГ

валье температур 220—245°, причем здесь количественно выделяется H_2O (потеря веса 5,67%, по теории — 5,6%). Вторая стадия реакции (с собственно циклизацией) начинается при 260° и полностью заканчивается к 375°. При этом потеря веса образца составляет 31,5% и соответствует теоретически рассчитанным потерям веса (29,8%), если исходить из выделения на этой стадии фенола.

Образование поли-(N-метил)бензимидазола в результате циклизации ароматического ПААцА и в случае

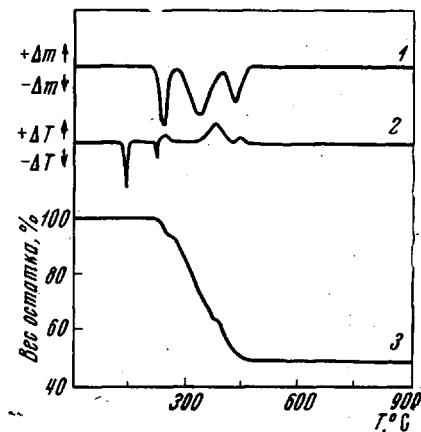


Рис. 5. Дериватограмма процесса синтеза полибензимидазола на основе ДАДАФЭ и дифенилового эфира изофталевой кислоты: 1 — ДТГ; 2 — ДТА; 3 — ТГ

синтеза полимера методом твердофазной поликонденсации подтверждено данными элементарного анализа.

Найдено, %: C 74,32; 73,9; H 5,46; 4,95; N 16,01; 17,22.
 $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 73,57; H 5,10; N 16,81

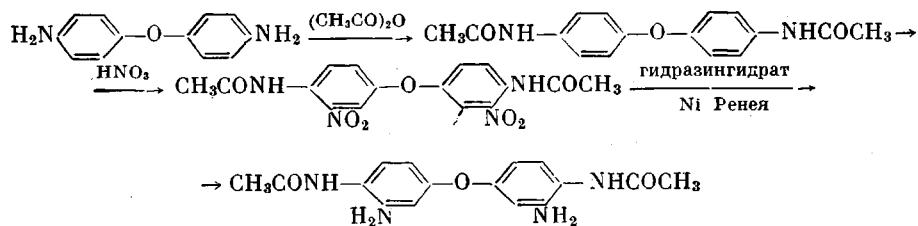
При исследовании процесса циклизации ПААцА, содержащего остаток ароматической кислоты, образование ацетилзамещенного полибензимидазола также подтверждено данными элементарного анализа.

Найдено, %: C 71,3; H 4,2; N 13,53.
 $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70,41; H 4,15; N 13,69.

Была проведена также реакция с использованием модельных соединений. При этом оказалось, что взаимодействие N-ацетил- α -фенилендиамина с фенилбензоатом также происходит в две стадии, на первой из которых выделяется вода, а на второй — фенол. При этом количество образующихся продуктов реакции хорошо согласуется с теоретически рассчитанными величинами. Следует отметить, что и здесь при температуре выше 375° происходят потери веса, соответствующие декарбонилированию, причем выход окиси углерода близок к теоретически рассчитанной величине.

Экспериментальная часть

4,4'-Диацетамид-3,3'-диаминодифениловый эфир был получен по следующей схеме:



Восстановление динитропродукта проводили следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и барботером для аргона, помещали 5 г 4,4'-диацетамид-3,3'-динитродифенилового эфира, 400 мл этилового спирта, 13,3 мл гидразингидрата и Ni Ренея. Температуру в реакционной массе поднимали до 50° и выдерживали при этой температуре до полного обесцвечивания раствора. Затем раствор отфильтровывали от Ni Ренея и отгоняли спирт в вакууме водоструйного насоса. Кристаллизующийся продукт представлял собой слегка розоватые чешуйки. Очистку производили многократной перекристаллизацией из смеси этиловый спирт — петролейный эфир. Продукт представляет собой белые кристаллы с т. пл. 227—228°.

Найдено, %: С 61,20; Н 5,45; N 17,52.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$. Вычислено, %: С 61,14; Н 5,73; N 17,86.

Хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот были получены нагреванием соответствующих кислот с избытком хлористого тионила в колбе с обратным холодильником в присутствии каталитических количеств пиридина. Хлорангидриды перекристаллизовали из абсолютного *n*-гексана.

Дихлорангидрид изофталевой кислоты, т. пл. 45,5—46,2°; дихлорангидрид терефтальевой кислоты, т. пл. 81,5—82,5°; дихлорангидрид адипиновой кислоты, т. кип. 115°/5 мл; дихлорангидрид дикарбоксифенилоксида, т. пл. 80—81°.

Диметиацетамид выдерживали в течение суток над P_2O_5 , перегоняли над свежим P_2O_5 и хранили над цеолитом. Перед конденсацией перегоняли еще раз; т. кип. 165—165,5°, n_D^{20} 1,4358.

Синтез полиамидоацетамидов осуществляли в четырехгорлой колбе емкостью 50 мл, снабженной мешалкой, термометром, барботером для аргона и воронкой для сыпучих веществ. К раствору ДАДАФЭ в ДМАА, охлажденному до 0°, при перемешивании добавляли хлорангидрид соответствующей дикарбоновой кислоты в твердом состоянии. Перемешивание продолжали еще 1 час при начальной температуре, а затем температуру медленно повышали до комнатной. Образовавшийся сироп выливали в воду, и выделившийся полимер отфильтровывали, промывали и сушили в вакууме при 60—70° до постоянного веса.

Модельные соединения. Синтезmonoацетильного производного о-фенилендиамина проводили по методике, описанной ранее [19]; т. пл. 132°.

Найдено, %: С 63,96; Н 7,11; N 18,76.
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 64,0; Н 6,65; N 18,66.

1-Ацетил-2-метилбензимидазол был получен ацетилированием 2-метилбензимидазола по методике [20]; т. пл. 85—86°.

Найдено, %: С 69,23; Н 6,05; N 16,16.
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 68,97; Н 5,75; N 16,09.

2-Метилбензимидазол синтезировали в полифосфорной кислоте из о-фенилендиамина и уксусной кислоты [21]; т. пл. 175—176°.

Найдено, %: С 72,3; Н 5,97; N 20,93.
 $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$. Вычислено, %: С 72,72; Н 6,06; N 21,21.

Термогравиметрический анализ полимеров проводили на приборе «Деривограф» фирмы МОМ (Венгрия) в динамических условиях до 900° при скорости подъема температуры 4,5°/мин. При проведении деструкции полимеров в изотермических условиях использовали прибор [22], позволяющий работать в вакууме и отбирать пробы газа для анализа на хроматографе. Для хроматографического анализа CO использовали хроматограф ХТ-2М с колонкой, наполненной активированным углем.

Выводы

1. Синтезировано новое соединение, не описанное в литературе,— 4,4'-диацетамид-3,3'-диаминодифениловый эфир.
2. Показана возможность синтеза полибензимидазолов двухстадийным методом.
3. Характер выделяющихся летучих продуктов и химическое строение полибензиамида, образующегося в результате циклизации полiamidoацетамидов, зависит от природы остатка дикарбоновой кислоты в полiamидной цепи.
4. При проведении процесса методом твердофазной поликонденсации выделяются на первой стадии вода и на второй — фенол.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
18 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

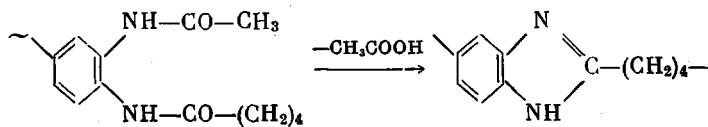
1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 254.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Успехи химии, 33, 1409, 1964.
3. H. Vogel, C. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
4. H. Vogel, C. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 1531, 1963.
5. А. Я. Якубович, Г. Г. Розанцев, Г. И. Браз, В. П. Базов, Высокомолек. соед., 6, 838, 1964.
6. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашов, А. А. Изынин, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963.
7. А. А. Адрова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова, Докл. АН СССР, 166, 91, 1966.
8. В. В. Коршак, А. А. Изынин, Л. И. Вдовина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 772.
9. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Ф. Федорова, Высокомолек. соед., Б9, 767, 1967.
10. I. Iwakura, K. Uno, I. Imai, Makromolek. Chem., 77, 41, 1964.
11. I. Iwakura, K. Uno, I. Imai, J. Polymer Sci., A2, 2605, 1964.
12. А. А. Изынин, Диссертация, 1964.
13. П. Морган, Химия и технол. полимеров, 1964, № 1, 86.
14. P. Morgan, S. Kwolek, J. Polymer Sci., A2, 2693, 1964.
15. H. Rype, A. Pogai-Koschitz, Chem. Zbl., 1941, 102.
16. K. Walter, D. Pulawski, Prakt. Chem. [2], Б9, 249, 1899.
17. W. Wrasiclo, H. Levin, J. Polymer Sci., A2, 4795, 1964.
18. D. Gray, G. Schulman, R. Conley, J. Macromolek. Sci., A1, 395, 1967.
19. F. Leuchs, Ber., 40, 1085, 1907.
20. A. Bistzlycki, Ber., 45, 3491, 1912.
21. D. Hein, R. Alheim, J. Amer. Chem. Soc., 79, 427, 1957.
22. И. В. Журавлева, В. В. Роде, С. Р. Рафикова, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 269.

SYNTHESIS AND STUDY OF SOME POLYBENZIMIDOZOLES

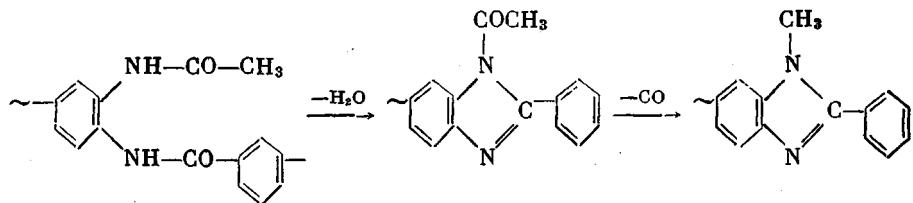
V. V. Korshak, V. V. Rode, G. M. Tseitlin, G. M. Cherkasova,
N. A. Berezhkina

Summary

Polyamidoacetamides (PPAcA) based on specially synthesized 4,4'-diacetamide-3,3'-diaminodiphenyl ether (DADPh) and chlorides of some dicarboxylic acids have been synthesized. Thermogravimetric analysis of PAPcA cyclization shows that character of volatile products and structure of forming benzimidazoles depends on nature of dicarboxylic acid in polyamide chain. Cyclization of PAAcA containing adipic acid residues proceeds with CH_3COOH evolution to following heterocycle.



Cyclization of PAAcA containing aromatic residue proceeds with H₂O evolution to substituted polybenzimidazole which is converted into poly-(N-methyl)benzimidazole.



Mechanism of cyclization has been proposed. Thermogravimetric study of the reaction of synthesis of polybenzimidazole based on DADPh and diphenyl ester of isophthalic acid by solid state polycondensation shows liberation of water on the first stage and phenol on the second.