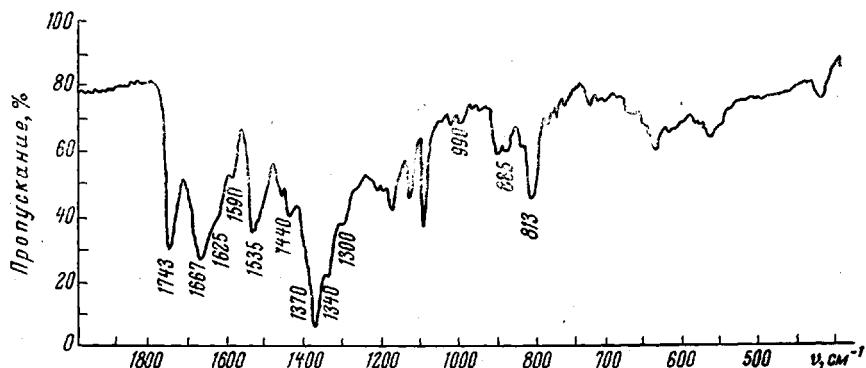


**ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ
ОТ ИХ СТРОЕНИЯ. 2,2'-ДИКАРБОКСИ-5,5'(6,6')-
ДИБЕНЗИМИДАЗОЛИЛ И ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

[А. Я. Якубович], Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз

В последнее время в связи с поисками новых термостойких полимеров привлекли к себе внимание полимеры со сдвоенными цепями («лестничные» полимеры) [1, 2], от которых ожидается высокая стабильность. Действительно, некоторые исследованные представители этого класса соединений обладают очень высокой термостойкостью. Так, подвергнутое термической обработке полиакрилонитрильное волокно (предполагают, что термообработанный полиакрилонитрил имеет лестничную структуру) не разрушается при 600–800°, хотя прочность его после прокаливания значительно падает [3].

Вместе с тем ряд полигетероциклов, которым приписывают лестничное строение, так же как и так называемые «частично лестничные полимеры» [4–8], в большинстве случаев по своей термостойкости не только не превосходят, но иногда даже уступают родственным им по строению линейным полимерам, не содержащим сдвоенных цепей (ср. [9, 10]). Одна из причин такой сравнительно недостаточной термостойкости этих лестничных и частично лестничных полигетероциклов, вероятно, кроется в жесткости условий, применяемых при их получении, вследствие чего



ИК-спектр полимера III (таблетки КВг с навеской вещества ~0,5 мг, спектрофотометр UR-10)

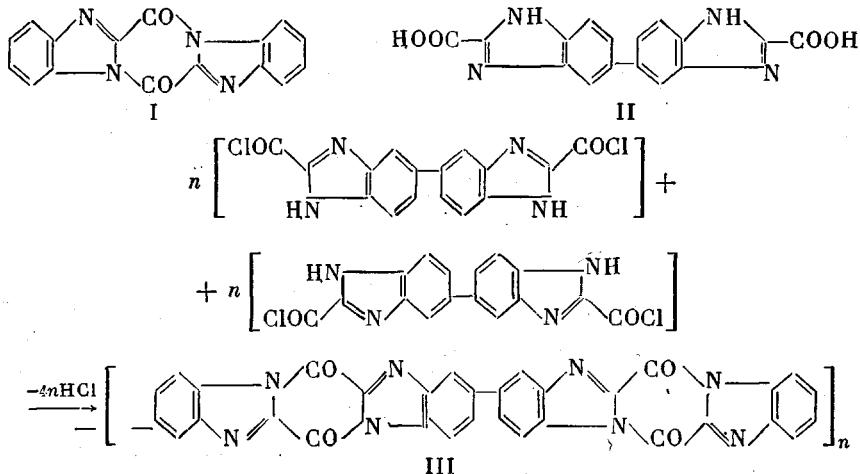
процесс циклизации сопровождается появлением дефектов в «лестнице»*. В подтверждение этих соображений укажем, что получаемый в мягких условиях, обладающий действительно лестничной структурой полифенилсилоксан гораздо более термостоек, чем аналогичные линейные силоксаны, не имеющие упорядоченной двойной цепи, и при термогравиметрическом исследовании на воздухе теряет в весе только выше 525°. Прочность его на разрыв также примерно вдвое больше [1, 12].

Как известно, 2-карбоксибензимидазол при кипячении с хлористым тионилом дает хлорангидрид, который в результате самопроизвольной конденсации переходит в дibenзимидазо-[1,2-a,1',2'-d]-тетрагидроизразин-6,13-дион (I) [13].

В поисках удобного метода получения лестничных полимеров в мягких условиях мы решили воспользоваться этой реакцией. Описываемый ниже синтез является модельным и имел целью установить принципиальную возможность осуществления подобной поликонденсации. Для ее проведения мы синтезировали неописанный ранее 2,2'-дикарбокси-5,5' (6,6')-дibenзимидазолил (II), который в виде двунатриевой соли был обработан хлористым тионилом. Образующийся при этом не поддающийся выделению дихлорангидрид тут же вступает в автоконденсацию, приводящую к полимеру (III), $\eta_{\text{пл}} = 0,41$. Строение полимера подтверждено данными элементарного анализа и ИК-спектра. Последний (см. рисунок)

* О причинах, вызывающих дефекты в лестничной структуре полибензимидазо-пирролонов [11].

содержит полосы поглощения: 1625 (ср. пл.), 1590 (ср.), 1535 (ср.), 1440 (ср.), 1370 (о. с.), 1340 (с. пл.), 1300 (ср. пл.), 990 (ср.), 885 (ср.), 813 (ср.) cm^{-1} , характерные для бензимидазолов [14, 15] и полибензимидазолов [10]. К валентным колебаниям C=O дикетопиразиновой структуры можно отнести интенсивную полосу с частотой 1743 cm^{-1} . Интенсивная полоса с частотой 1667 cm^{-1} , вероятно, соответствует валентным колебаниям концевых карбоксильных групп [14].



По данным термогравиметрического анализа ($\Delta T = 6 \text{ град/мин}$) III начинает разлагаться на воздухе при 350—400°. Потеря веса при 400° составляет 10%; выше 450° полимер быстро разлагается.

Мы надеемся, что описанная в настоящей работе поликонденсация в дальнейшем позволит нам осуществить получение полностью лестничного полимера в мягких условиях.

Экспериментальная часть *

2,2'-Ди-(оксиметил)-5,5'(6,6')-дибензимидазолил (IV). 2,86 г 3,3'-диаминобензидина и 2,05 г чистой гликоловой кислоты сплавляют в токе аргона при температуре бани 170—175° до затвердевания (40—45 мин.). Содержимое колбы растирают в порошок и для удаления исходных веществ дважды экстрагируют кипящим спиртом (по 50 мл на каждую экстракцию). Выход IV 2,3 г (61% от теоретич.), т. пл. 315° (разл.). Соединение IV нерастворимо в обычных растворителях.

Найдено, %: С 64,93; Н 4,86; N 19,07. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 65,30; Н 4,76; N 19,04.

1 г соединения IV кипятят без доступа влаги воздуха с 20 мл уксусного ангидрида до полного растворения (~ 5 час.). Выпавший после охлаждения осадок промывают абсолютным спиртом и кипятят с 20 мл абсолютного спирта. Нерастворившаяся часть осадка, в ИК-спектре которой отсутствует поглощение, связанное с валентными колебаниями NH- и OH-групп, представляет собой N,N',O,O'-тетраакетильное производное соединения IV, выход 1 г (66% от теоретич.), т. пл. 239—240° (из диоксана).

Найдено, %: С 62,32; Н 4,87; N 11,57. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: С 62,33; Н 4,76; N 12,12.

Из спиртового раствора после охлаждения выделяется небольшое количество близко не исследованного кристаллического вещества с т. пл. 196—197° (из спирта), являющегося, судя по данным ИК-спектра, по-видимому, N,N'-диацетильным производным соединения IV.

2,2'-Дикарбокси-5,5'(6,6')-дибензимидазолил (II). В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 1 г соединения IV, 15 мл пиридина, 15 мл воды, нагревают до 100° (температура бани) и к полученной суспензии при перемешивании и указанной температуре постепенно прибавляют 2,2 г перманганата калия в виде 10%-ного водного раствора. Затем, не прекращая перемешивания, нагревают при 100° еще 1,5 часа, отгоняют с паром пиридин, горячий раствор фильтруют и охлажденный фильтрат подкисляют 10%-ной уксус-

* В экспериментальной части принимала участие Т. И. Карулина.

ной кислотой. Выпавший осадок промывают водой и спиртом и получают соединение II в виде дигидрата; выход 36% от теоретич., т. пл. 200° (разл.).

Найдено, %: С 53,67; Н 3,90; N 15,41. $C_{16}H_{10}N_4O_4 \cdot 2H_2O$. Вычислено, %: С 53,63; Н 3,91; N 15,64.

II не растворяется в воде и в обычных органических растворителях. Из разбавленного раствора едкого натра растворенный в нем II выделяется в виде хорошо образованных кристаллов тригидрата двунатриевой соли.

Найдено, %: С 46,31; Н 2,93; N 12,87. $C_{16}H_8N_4O_4Na_2 \cdot 3H_2O$. Вычислено, %: С 45,80; Н 3,33; N 13,33.

Полимер III, 0,9 г двунатриевой соли дикарбоксибензимидазолила кипятят 24–30 час. с 4 мл хлористого тионила в присутствии нескольких капель диметилформамида. Не переходящий в раствор светло-желтый осадок постепенно изменяет свой цвет до кирпично-красного. Полимер отсасывают и промывают ацетоном и эфиром. Выход 0,6 г (98% от теоретич.).

Для очистки полимер кипятят с 20 мл диметилацетамида, затем с 20 мл тетраметиленсульфона, промывают спиртом и прогревают 3 часа при ~ 250°/0,001 л.м. При этом возгоняется 0,09 г белого вещества с т. пл. 284–285°, оказавшегося 5,5'(6,6')-дибензимидазолилем. Смешанная проба с заведомым 5,5'(6,6')-дибензимидазолилем, полученным по методу Филиппса [16], депрессия температуры плавления не дала. ИК-спектры обоих образцов идентичны. Выход очищенного указанным образом полимера 0,329 г (54% от теоретич.), η_{D^2} = 0,41 (0,5 г полимера в 100 мл концентрированной серной кислоты, 25°).

Найдено, %: С 68,24; Н 3,75; N 19,24. $C_{32}H_{12}N_8O_4$. Вычислено, %: С 67,13; Н 2,09; N 19,44.

Полимер III растворяется на холода в концентрированной серной кислоте, растворим в 5%-ном едком натре. В амидных растворителях растворим лишь частично при нагревании.

Выражаем благодарность А. П. Симонову за обсуждение ИК-спектров синтезированных соединений и К. А. Самурской, под руководством которой получены приведенные в работе данные элементарного анализа.

Выводы

При кипячении 2,2'-дикарбокси-5,5'(6,6')-дибензимидазолила с хлористым тионилом происходит самопроизвольная поликонденсация с образованием частично лестничного полимера. Обсуждается вопрос о термостойкости лестничных полимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. Г. Чaucer, в кн. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 256.
2. Ю. Е. Дорошенко, Успехи химии, 36, 1346, 1967.
3. З. А. Роговин, Основы химии и технологии химических волокон, т. III, изд-во «Химия», 1964, стр. 189.
4. F. Dawans, C. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
5. J. Colson, R. Michel, R. Raufle, J. Polymer Sci., 4A-1, 59, 1966.
6. Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 172, 1347, 1967.
7. V. Bell, R. Jewell, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3043, 1967.
8. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., A9, 1936, 1967.
9. H. Vogel, C. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
10. H. Vogel, C. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 1531, 1963.
11. Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблум, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 422, 1968.
12. Дж. Браун, Химия и технология полимеров, 1964, № 5, 3.
13. R. Copeland, A. Day, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1072, 1943.
14. K. Morgan, J. Chem. Soc., 1961, 2344.
15. M. Cordes, J. Walter, Spectr. Acta, 24A, 1421, 1968.
16. R. Greenley, M. Nielsen, L. Parts, J. Organ. Chem., 29, 1013, 1964.