

**НОВЫЕ ПУТИ СИНТЕЗА ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ  
И ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ**

***B. V. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкрухин***

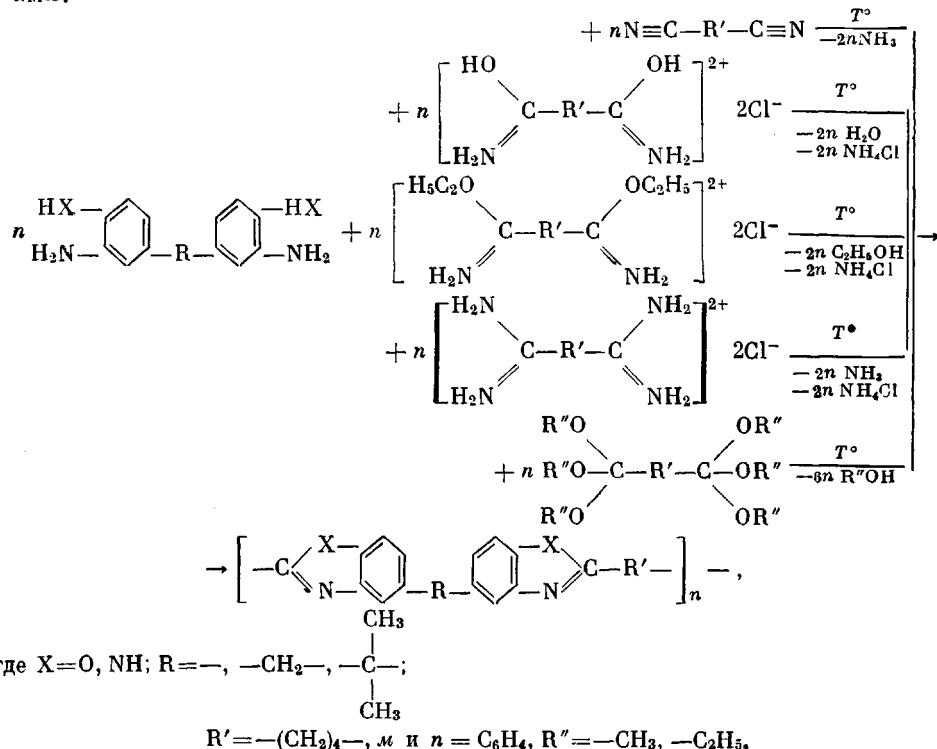
Полибензимидазолы и полибензоксазолы представляют собой два новых класса термо- и теплостойких полимеров. Исходными соединениями для синтеза этих перспективных полимеров служат обычно тетрамины или бис-(*o*-аминофенолы) и дикарбоновые кислоты, их эфиры или хлорангидриды.

Имеющиеся в литературе данные о синтезе полибензимидазолов и полибензоксазолов с использованием в качестве исходных веществ динитрилов [1—3], хлоргидратов амидов [1], иминоэфиров [4—6] и их хлоргидратов [1, 5, 6] носят отрывочный характер; полностью отсутствуют данные о синтезе этих полигетероариленов на основе диамидинов и диортотоэфиров.

В данной работе нами осуществлен синтез полибензимидазолов и полибензоксазолов на основе динитрилов, дихлоргидратов диамидов, дихлоргидратов диминоэфиров, дихлоргидратов диамидинов и диортотоэфиров алифатических и ароматических дикарбоновых кислот.

В качестве исходных тетраминов и бис-(*o*-аминофенолов) были использованы 3,3'-диаминобензидин, 3,3'4,4'-тетраминодифенилметан и 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)пропан.

Реакции синтеза полимеров могут быть представлены следующими схемами:



Использование динитрилов и их производных позволяет в широких пределах варьировать реакционную способность исходных соединений для синтеза полибензимидазолов и полибензоксазолов, и, соответственно, изменять условия синтеза данных полимеров.

Большинство этих соединений устойчиво и доступно, что также расширяет сырьевую базу для получения полибензимидазолов и полибензоксазолов.

Вначале с целью выяснения возможности синтеза полибензимидазолов и полибензоксазолов на основе различных производных динитрилов нами были исследованы эти реакции на модельных соединениях, т. е. проведена конденсация *o*-фенилендиамина и *o*-аминофенола с различными производными динитрила адилиновой кислоты. Оказалось, что тетраметилендибензимидазол и тетраметилендибензоксазол образуются с хорошими выходами и имеют температуры плавления, близкие к температурам плавления этих соединений, полученным другими методами.

В табл. 1 и 2 приведены свойства полибензимидазолов и полибензоксазолов на основе ароматических и алифатических динитрилов и их производных.

Строение полученных полибензимидазолов и полибензоксазолов подтверждено сравнением их ИК-спектров со спектрами модельных соединений

Таблица 1

Свойства полибензимидазолов на основе динитрилов и их производных

Исходные динитрилы или их производные	Исходный тетрамин *	$\eta_{\text{Дж}}$ 0,5%-ного раствора полимера в конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ при 25°, дЛ/г	T, размягч., °C (определен из термомеханической кривой) **
$\text{N}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\equiv\text{N}$	ДАБ·4HCl·2H <sub>2</sub> O	0,5	440
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$	ТАДМ	0,4	400
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$	»	0,3	370
$\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\   \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right] \text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C} \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]^{2+} \text{Cl}^-$	ДАБ	0,4	430
$\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\   \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right] \text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C} \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]^{2+} \text{Cl}^-$	ТАДМ	0,45	280
$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}_2\text{O} \\   \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right] \text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]^{2+} \text{Cl}^-$	ДАБ	0,35	390
$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}_2\text{O} \\   \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right] \text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]^{2+} \text{Cl}^-$	ТАДМ	0,38	270
$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}_2\text{O} \\   \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right] \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ - \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]^{2+} \text{Cl}^-$	»	0,25	390
$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\   \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right] \text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]^{2+} \text{Cl}^-$	»	0,42	270
$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\   \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right] \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ - \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]^{2+} \text{Cl}^-$	»	0,21	380
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	»	0,25	260
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ - \end{array} \text{C}(\text{OCH}_3)_3$	»	0,23	380

\* ДАБ — 3,3'-диаминобензидин, ТАДМ — 3,3',4,4'-тетраминодифенилметан.

\*\* Здесь и в табл. 2 за температуру размягчения принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к термомеханической кривой в области текучести полимера при нагрузке на образец 0,795 кГ/см<sup>2</sup>.

Таблица 2

Свойства полибензоксазолов на основе динитрилов и их производных и 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)пропана

Исходные динитрилы или их производные	$\tau_{\log 0,5\%}$ -ного раствора полимера в конц. $H_2SO_4$ при $25^\circ, \text{дл/г}$	Т. размягч., $^\circ\text{C}$ (определенена из термомеханической кривой)
$N \equiv C - (CH_2)_4 - C \equiv N$	0,22	360
$N \equiv C - \text{C}_6H_4 - C \equiv N$	0,20	450
$\left[ \begin{array}{c} HO \\   \\ H_2N - C - (CH_2)_4 - C - OH \\   \\ NH_2 \end{array} \right]^{2+} 2Cl^-$	0,34	370
$\left[ \begin{array}{c} H_4C_2O \\   \\ H_2N - C - (CH_2)_4 - C - OC_2H_5 \\   \\ NH_2 \end{array} \right]^{2+} 2Cl^-$	0,26	360
$\left[ \begin{array}{c} H_4C_2O \\   \\ H_2N - C - \text{C}_6H_4 - C - OC_2H_5 \\   \\ NH_2 \end{array} \right]^{2+} 2Cl^-$	0,30	460
$\left[ \begin{array}{c} H_2N \\   \\ H_2N - C - (CH_2)_4 - C - NH_2 \\   \\ NH_2 \end{array} \right]^{2+} 2Cl^-$	0,16	310
$\left[ \begin{array}{c} H_2N \\   \\ H_2N - C - \text{C}_6H_4 - C - NH_2 \\   \\ NH_2 \end{array} \right]^{2+} 2Cl^-$	0,21	440
$(C_2H_5O)_3C - (CH_2)_4 - C (OC_2H_5)_3$	0,18	330
$(CH_3O)_3C - \text{C}_6H_4 - C (OCH_3)_3$	0,20	430

и полимеров аналогичного строения, синтезированных на основе дифениловых эфиров кислот. Так, модельный тетраметилендибензоксазол и все синтезированные полибензоксазолы имеют полосы поглощения, характерные для бензоксазольного цикла в областях 930—960; 1470—1495 и 1550—1595  $\text{cm}^{-1}$ .

По температурам размягчения и растворимости полученные полимеры близки к полибензимидазолам и полибензоксазолам, полученным на основе дифениловых эфиров соответствующих кислот [7—9]. В случае, например, полибензимидазолов на основе дихлоргидратов диамидинов адипиновой и терефталевой кислот и тетраминодифенилметана температуры размягчения полимеров составляют соответственно 270 и 380° (табл. 1), а полибензимидазолы на основе дифениловых эфиров тех же кислот и тетраминодифенилметана имеют температуры размягчения 290 и 400° [8].

Несколько более низкие температуры размягчения полученных нами полибензимидазолов и полибензоксазолов по сравнению с описанными в литературе полимерами аналогичного строения, синтезированными из дифениловых эфиров кислот, возможно, обусловлены их относительно невысокими молекулярными весами, о чем свидетельствуют значения вязкости этих полимеров (табл. 1 и 2). Более детальная отработка условий поликонденсации данных мономеров, естественно, позволит повысить этот показатель образующихся полимеров.

Все полимеры, указанные в табл. 1 и 2, обладают хорошей растворимостью в серной и муравьиной кислотах, а полибензоксазолы (табл. 2), кроме того, растворимы также в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, трикрезоле и пиридине.

## Экспериментальная часть

Исходные вещества были получены по известным методикам и имели константы, близкие к описанным в литературе.

Динитрил адициновой кислоты: т. кип.  $116^\circ/2\text{ mm}$ ,  $n_D^{20} 1,4370$ ; по литературным данным т. кип.  $156/10\text{ mm}$ ,  $n_D^{20} 1,4369$  [10]. Динитрил терефталевой кислоты: т. пл.  $227^\circ$ , по литературным данным  $227^\circ$  [11]. Динитрил изофталевой кислоты: т. пл.  $162^\circ$ , по литературным данным  $161,5-162^\circ$  [12].

Дихлоргидрат диамида адициновой кислоты: т. пл.  $193-196^\circ$  (разл.), по литературным данным т. пл.  $186-195^\circ$  (разл.) [13]. Дихлоргидрат диминоэтилового эфира адициновой кислоты: т. пл.  $134^\circ$  (разл.), по литературным данным т. пл.  $134-135^\circ$  (разл.) [14]. Дихлоргидрат диминоэтилового эфира терефталевой кислоты: т. пл.  $212-214^\circ$  (разл.), по литературным данным т. пл.  $210-215^\circ$  (разл.) [14]. Дихлоргидрат диамидина адициновой кислоты: т. пл.  $305-310^\circ$  (разл.), по литературным данным т. пл.  $302-303^\circ$  (разл.) [15].

Гексаэтил-*o*-адипинат получен по методике [16] для синтеза ортоэфиров карбоновых кислот; т. кип.  $131-133/3\text{ mm}$ ,  $n_D^{20} 1,4310$ ,  $d_4^{20} 0,9542\text{ g/cm}^3$ ,  $MR_{\text{найд}} 95,10$ ;  $MR_{\text{выч}} 95,18$ . Гексаметил-*o*-терефталат: т. пл.  $124^\circ$ , по литературным данным  $124,4-125^\circ$  [17].

3,3'-Диаминобензидин: т. пл.  $287^\circ$ , по литературным данным т. пл.  $286^\circ$  [18]. 3,3'4,4'-Тетраминодифенилметан: т. пл.  $138-139^\circ$ , по литературным данным  $137-138^\circ$  [19].

2,2-Бис-(3-амино-4-оксифенил)пропан: т. пл.  $248-249^\circ$ , по литературным данным  $248-249^\circ$  [9].

Синтез модельных соединений. 1,4-Бис-(2-бензимидазол)тетраметилен получен взаимодействием  $0,05\text{ г-моль}$  динитрила, дихлоргидрата диамида, дихлоргидрата диминоэтилового эфира, дихлоргидрата диамидина или гексаэтил-*o*-эфира адициновой кислоты с  $0,1\text{ г-моль}$  *o*-фенилендиамина или дихлоргидрата *o*-фенилендиамина в расплаве ( $4-8$  час. при  $160-200^\circ$ ) и в растворе в полифосфорной кислоте ( $2-3$  часа при  $120-130^\circ$ ).

Тетраметилендibenзимидазол был получен во всех случаях с хорошими выходами ( $80-90\%$  от теоретич.), имел элементарный состав, близкий к расчетному, и т. пл.  $259-260^\circ$  (из метилового спирта), аналогичную описанной ранее [20].

1,4-бис-(2-бензоксазол)тетраметилен получен с хорошими выходами ( $80-90\%$ ) взаимодействием  $0,1\text{ г-моль}$  *o*-аминофенола с  $0,05\text{ г-моль}$  тех же производных адициновой кислоты, что и в случае описанного выше тетраметилендibenзимидазола в растворе в полифосфорной кислоте ( $3-4$  часа при  $100-140^\circ$ ). Тетраметилендibenзоксазол во всех случаях имел элементарный состав, близкий к расчетному, и т. пл.  $129-130^\circ$  (из этилового спирта); по литературным данным т. пл.  $129,5-130,2^\circ$  [21].

Синтез полимеров. Поликонденсацию дихлоргидратов производных динитрилов с тетраминами, взятыми в эквимолекулярном соотношении, проводили в токе очищенного от кислорода аргона при постепенном повышении температуры от  $140$  до  $220^\circ$  в течение  $2$  час. и от  $220$  до  $280^\circ$  в течение  $3$  час. Затем для более полной циклизации прогревали полимеры в вакууме  $10^{-4}-10^{-5}\text{ mm}$  при  $280-300^\circ$  в течение  $4$  час. Остальные полибензимидазолы на основе динитрилов и диортоэфиров кислот, а также полибензоксазолы (табл. 1, 2) были получены при взаимодействии исходных реагентов, взятых в эквимолекулярном соотношении, в растворе полифосфорной кислоты в токе аргона. При получении полибензимидазолов поликонденсацию вели при  $200^\circ$  в течение  $30$  час., в случае же полибензоксазолов — при  $230^\circ$  в течение  $5$  час.

## Выводы

Осуществлен синтез и исследованы некоторые свойства полибензимидазолов и полибензоксазолов на основе динитрилов, дихлоргидратов диамидов, дихлоргидратов диминоэфиров, дихлоргидратов диамидинов и диортоэфиров алифатических и ароматических дикарбоновых кислот.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20 IV 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высоко-молек. соед., **B10**, 481, 1968.<sup>1</sup>
2. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, J. Polymer Sci., A2, 2605, 1964.
3. R. D. Stacy, N. P. Lodge, H. H. Levine, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprint, 7, 161, 1966.

4. С. Тосиуюки, И. Масахиро, М. Сигэру, А. Нобуюки, Японск. пат., 15995, 1968; Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1969, № 11, 9.
5. Р. М. Гитина, Г. И. Браз, . П. Базов, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., 8, 1535, 1966.
6. С. Тосиуюки, И. Масахиро, А. Нобуюки, Японск. пат., 15994, 1968; Экспресс-информация, Термостойкие пластики, 1969, № 11, 7.
7. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
8. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынин, Высокомолек. соед., 7, 280, 1965.
9. А. И. Павлов, Диссертация, 1966.
10. Е. Н. Зильберман, К. Л. Феллер, М. Е. Сергеева, Высокомолек. соед., Б10, 44, 1968.
11. В. А. Панкратов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. И. Орлова. Труды Всесоюзной научно-технической конференции, Баку, 1969, стр. 20.
12. R. Bogert, N. Beams, J. Amer. Chem. Soc., 28, 471, 1906.
13. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Ж. общ. химии, 29, 1694, 1959.
14. Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович, Ж. общ. химии, 34, 3709, 1964.
15. S. Kawai, T. Hosono, Y. Shikimati, S. Yoneuchi, Scientific Papers Institute Physical Chemical Research, 16, 9, 1931; Chem. Zbl., 31 II, 1964, 1932.
16. H. Meerwein, Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart, 1965, 295.
17. S. S. Lapporte, Пат. США, 3 200 156, 1965; Chem. Abstrs., 63, 114321, 1965.
18. G. M. Bewer, L. M. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
19. J. Meuer, M. Rohmeyer, Ber., 33, 250, 1900.
20. R. L. Shriner, R. W. Upton, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2277, 1941.
21. Г. И. Браз, Г. В. Мясникова, А. Я. Якубович, Химия гетероциклич. соед., 1965, 147.

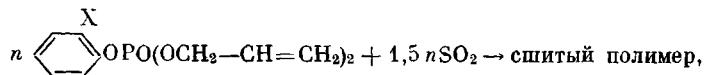
УДК 541.64 : 547.26'118

## О ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ПОЛИСУЛЬФОНОВ ДИАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ АРИЛФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

*И. Н. Файзуллин, Т. М. Максудова, И. Ф. Габитова*

Как известно, наличие атомов различных элементов и определенных групп атомов в молекуле аллиловых эфиров кислот фосфора в ряде случаев ингибируют полимеризацию. В то же время присутствие некоторых элементов придает полимерам на основе аллиловых эфиров кислот фосфора целый ряд ценных свойств [1].

Настоящая работа посвящена изучению реакции диаллиловых эфиров орто-замещенных фенилфосфорных кислот (ДАФФ) с двуокисью серы, в результате чего образуются фосфорсодержащие полисульфоны ПС



где X = H (I); CH<sub>3</sub> (II); Cl (III); NO<sub>2</sub> (IV); Br (V).

В присутствии гидроперекиси изопропилбензола и при соблюдении определенного температурного режима эта реакция протекает с высокими выходами.

Особенностью реакции образования ПС, как отмечено в [2], является наличие «предельной температуры» реакции  $T_{\text{пр}}$ , выше которой ПС не образуются. В [3] изучено влияние различных факторов на  $T_{\text{пр}}$  реакции при образовании некоторых фосфорсодержащих полисульфонов. Так как величина  $T_{\text{пр}}$  главным образом зависит от строения фосфорорганического мономера, представлялось интересным проследить влияние заместителей различной природы на величину  $T_{\text{пр}}$  при образовании полисульфонов ДАФФ.