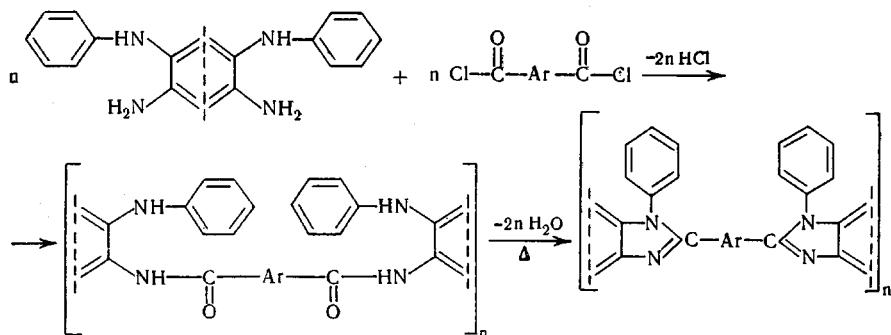


УДК 541.64:547.954

ДВУХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИ-Н-ФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

*Д. С. Тугуши, В. В. Коршак, А. Л. Русанов,
В. Г. Данилов, Г. М. Черкасова, Г. М. Цейтлин*

Ароматические поли-Н-фенилбензимидазолы являются сравнительно малоизученным классом полигетероариленов. В работах [1, 2] было показано, что эти полимеры, полученные в условиях «реакции Марвела» взаимодействием N,N'-дифенилзамещенных бис-(*o*-фенилендиаминов) с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот в расплаве и последующей твердофазной поликлизации, обладают высокой термоокислительной устойчивостью и повышенной растворимостью; однако полученные таким образом поли-Н-фенилбензимидазолы обладают сравнительно низкими молекулярными весами, что не позволяет получать на их основе высококачественные изделия. Для повышения молекулярного веса этих полимеров и реализации в изделиях на их основе высоких деформационно-прочностных свойств мы использовали для их синтеза реакцию двухстадийной полигетероциклизации. Принципиальная схема двухстадийного процесса получения поли-Н-фенилбензимидазолов может быть представлена следующим образом:



В качестве исходных N,N'-дифенилзамещенных бис-(*o*-фенилендиаминов) были использованы 4,6-диамино-1,3-дианилиновензол, 3,3'-диамино-4,4'-дианилиниодифенил и 3,3'-диамино-4,4'-дианилиниодифенилсульфон; в качестве дихлорангидридов ароматических кислот были использованы соответствующие производные терефталевой, изофталевой, 4,4'-difенилдикарбоновой, 2,6-нафтилиндикарбоновой, 2,6-пиридиндикарбоновой, 4,4'-difенилоксиддикарбоновой и 4,4'-difенилсульфондикарбоновой кислот.

Поли-(*o*-анилино)амиды. Первая стадия процесса — синтез поли-(*o*-анилино)амидов — была осуществлена низкотемпературной поликонденсацией в среде амидных аprotонных растворителей — N,N-диметилацетамида и N-метилпирролидона. Изучение процесса получения поли-(*o*-анилино)амидов показало, что оптимальными условиями процесса является температура реакции — 10° и концентрация исходных соединений 0,35—

0,5 моль/л. Исследование зависимости вязкостных характеристик полимеров от способа введения исходных соединений в реакционную смесь показало, что наилучшие результаты получаются при добавлении твердых дихлорангидридов кислот к растворам N,N'-дифенилзамещенных бис-(*o*-фенилендиаминов) в амидных растворителях. Во всех случаях, независимо от структуры исходных соединений и образующихся полимеров, дихлорангид-

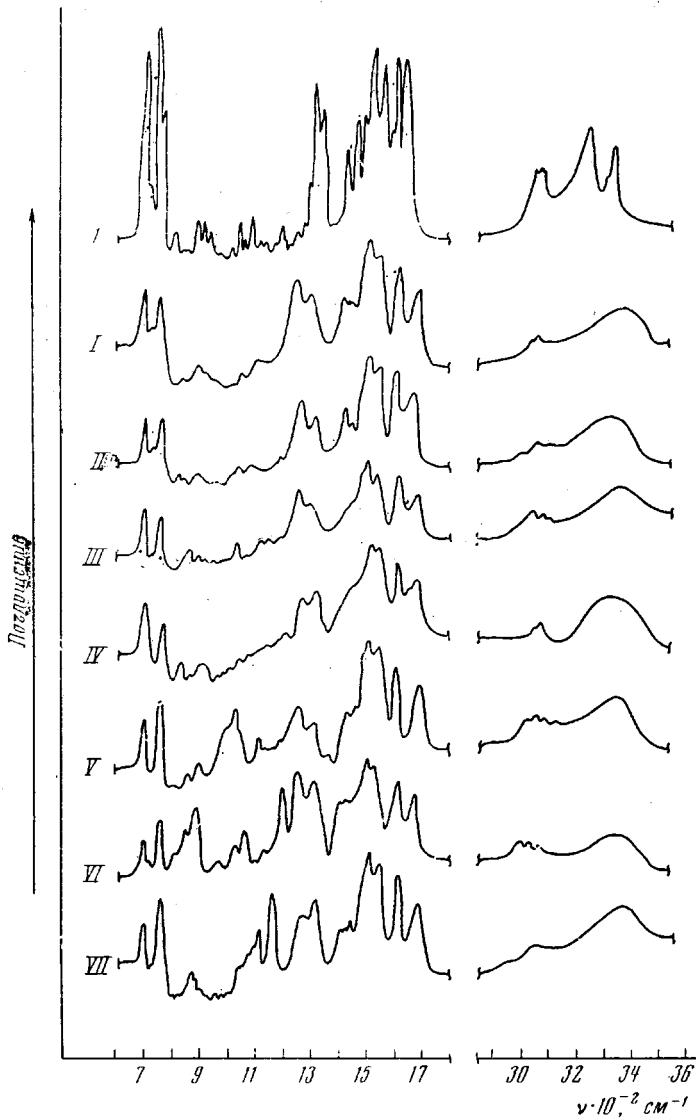


Рис. 1. ИК-спектры (*N*-фенил-*N'*-бензоил)-*o*-фенилендиамина (модельное соединение) (I) и поли-(*o*-анилино)амидов I—VII на основе 4,6-диамино-1,3-дианилинобензола

риды брали в избытке, равном ~1% от общего их количества. Столь значительное отличие условий селективного ацилирования N,N'-дифенилзамещенных бис-(*o*-фенилендиаминов) от незамещенных бис-(*o*-фенилендиаминов) [3] объясняется, вероятно, значительными различиями нуклеофильных реакционных способностей аминных и иминных групп этих соединений, находящихся в *o*-положениях друг к другу [4, 5].

Строение синтезированных поли-(*o*-анилино)амидов было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектрами (рис. 1).

Видно, что в спектрах всех поли-(*o*-анилино)амидов содержатся максимумы поглощения в областях $3300-3350\text{ см}^{-1}$, характерные для групп $-\text{NH}-$, и максимумы в областях $1525-1530$ и $1665-1670\text{ см}^{-1}$, характерные для амидных групп.

Синтезированные поли-(*o*-анилино)амиды являются высокомолекулярными пленкообразующими полимерами, хорошо растворимыми в полярных апротонных растворителях — диметилформамиде, диметилацетамиде, *N*-метилпирролидоне, гексаметилфосфорамиде, диметилсульфоксиде и тетраметиленсульфоне.

Изучение полученных полимеров методом динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) показало, что все поли-(*o*-анилино)амиды начинают терять в весе при $100-120^\circ$; при $320-340^\circ$ потери веса практически прекращаются, и в области $320-480^\circ$ термогравиметрические кривые образуют характерные плато, после чего начинается интенсивное разложение полимеров. Потери веса в области $100-120^\circ$, вероятно, связаны с выделением из полимеров остатков растворителя; потери веса, связанные с протеканием реакции поликлодегидратации, начинаются, как будет показано ниже, в области 250° . Плато на термогравиметрической кривой в области $320-480^\circ$ соответствует поли-*N*-фенилбензимидазольной структуре. Потери веса в области $480-500^\circ$ связаны с деструкцией поли-*N*-фенилбензимидазолов. Типичные кривые ДТГА поли-(*o*-анилино)амидов приведены на рис. 2. Некоторые характеристики синтезированных поли-(*o*-анилино)амидов и пленок, полученных на их основе, приведены в таблице.

Поли-*N*-фенилбензимидазолы. Циклодегидратация поли-(*o*-анилино)-амидов до поли-*N*-фенилбензимидазолов была осуществлена двумя методами — термическим и химическим. Термическую циклодегидратацию поли-(*o*-анилино)амидов в вакууме проводили при 290° в течение 3–5 час. Контроль за ходом процесса осуществляли при помощи ИК-спектроскопии: наблюдали исчезновение поглощения в областях $3300-3350\text{ см}^{-1}$ (группы $-\text{NH}-$), $1525-1530$ и $1665-1670\text{ см}^{-1}$ (группы $-\text{NH}-\text{CO}-$) и появление максимумов поглощения в областях 1620 , $1600-1605$, $1500-1501$, 1460 , 1420 , $960-970$ и $760-770\text{ см}^{-1}$, характерных для бензимидазольных циклов [6, 7], и максимума в области 1380 см^{-1} , характерного для третичного азота. Согласно данным ИК-спектрального анализа, реакция циклодегидратации протекает с заметной скоростью лишь выше $250-260^\circ$, а при температуре $\sim 300^\circ$ практически заканчивается за 3 часа. Строение синтезированных поли-*N*-фенилбензимидазолов было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (рис. 3).

По мере углубления процесса циклизации растворимость полимеров в амидных растворителях уменьшается; параллельно растет их растворимость в муравьиной кислоте и смеси тетрахлорэтана с фенолом. Зациклизованные полимеры полностью растворимы в этих растворителях. Одновременно с изменением растворимости в ходе протекания реакции полигетероциклизации происходит увеличение вязкостных характеристик полимеров; сравнение результатов, приведенных в таблице, указывает на то, что вязкостные характеристики всех поли-*N*-фенилбензимидазолов выше вязкостных характеристик исходных поли-(*o*-анилино)амидов. Поскольку измерения вязкостных характеристик полимеров проводились в различных растворителях, сделать однозначные выводы об изменении молекулярных весов в процессе циклизации затруднительно. Для выяснения причины увеличения вязкостных характеристик полимеров в процессе циклизации

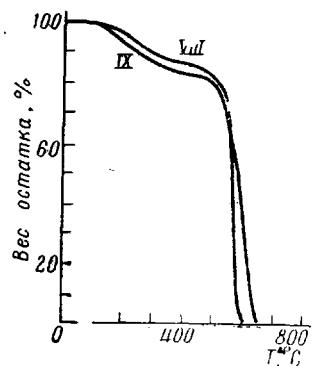


Рис. 2. Кривые ДТГА поли-(*o*-анилино)амидов VIII и IX

исходные поли-(*o*-анилино)амиды были обработаны по концевым амино-группам бензоилхлоридом. Блокированные таким образом поли-(*o*-анилино)амиды в процессе циклизации не претерпевали заметных изменений их вязкостных характеристик (таблица). Следовательно, основной, если не единственной причиной увеличения вязкостных характеристик полимеров в процессе циклизации является рост их молекулярных весов за счет конденсации по концевым группам поли-(*o*-анилино)амидов.

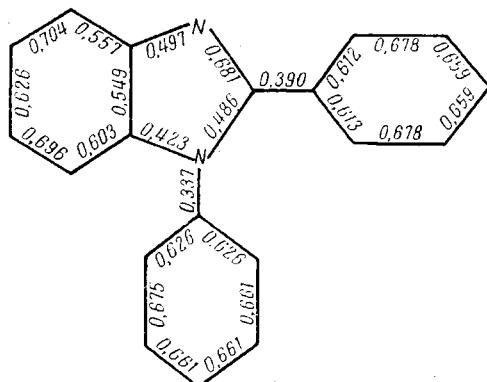
Поли-N-фенилбензимидазолы, полученные термической твердофазной обработкой поли-(*o*-анилино)амидов, являются высокомолекулярными пленкообразующими полимерами, растворимыми в муравьиной кислоте и смеси тетрахлорэтана с фенолом. Основные характеристики этих полимеров и пленок, полученных на их основе, приведены в таблице. Полимеры, обладающие аналогичными свойствами, были получены в результате химической циклизации поли-(*o*-анилино)амидов путем прогревания их в полифосфорной кислоте при 120–130° в течение 3–4 час.

Исследование термоокислительной деструкции поли-N-фенилбензимидазолов методом ДТГА показало, что, за небольшими исключениями, эти полимеры не разлагаются до 480° (рис. 4, а). Как видно, введение в макромолекулы различных «шарнирных» групп не приводит к значительному уменьшению термостойкости полимеров.

С другой стороны, при исследовании термоокислительной деструкции поли-N-фенилбензимидазолов в изотермических условиях при 400° в течение 6 час. было найдено, что введение «шарнирных» групп типа —O— приводит к резкому уменьшению термостойкости полимеров (рис. 4, б): полимеры на основе изофталевой, терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот обладают сравнимыми характеристиками; полимер на основе нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты обладает несколько меньшей термостойкостью. Полимеры, содержащие остатки пиридин-2,6-дикарбоновой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот, обладают наименьшей термоокислительной устойчивостью в рассматриваемом ряду полимеров.

Результаты изотермического анализа полимеров с простыми эфирными связями находятся в согласии с результатами, полученными при изотермическом термостарении полихиноксалинов различного строения [8–10].

Ранее было показано [11, 12], что первым актом деструкции поли-N-фенилбензимидазолов является разрыв связи азот — фенил. Эти данные находятся в хорошем соответствии с имеющимися представлениями об отсутствии сопряжения между фенильными (в положении 1) и бензимидазольнымициклами [13], а также с расчетами этих структур по методу ЛКАО МО в π-электронном приближении Хюкеля. Ниже приведена молекулярная диаграмма 1,2-дифенилбензимидазола.



Как видно, наименьший порядок связи соответствует именно связи N — фенил, что и определяет ее наименьшую устойчивость.

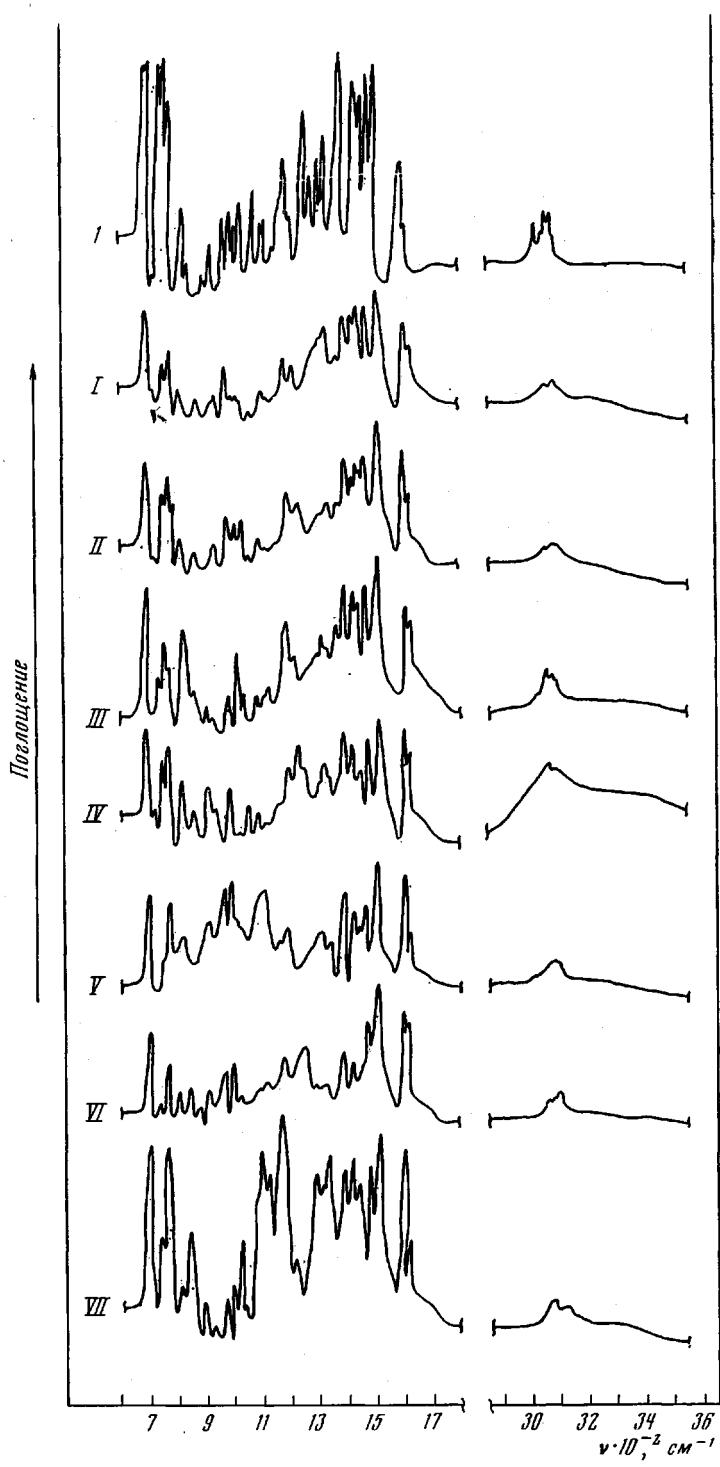


Рис. 3. ИК-спектры 1,2-дифенилбензимидазола (модельное соединение) (I) и поли-(N-фенил)бензимидазолов I—VII на основе 4,6-диамино-1,3-дианилиновензола

Некоторые характеристики синтезированных полимеров

Обозна- чение полимера	Исходные вещества		Поли-(<i>o</i> -ами- но)амиды		Поли-(<i>N</i> -фе- нил)бензимид- азолы	
	<i>bis-(o-фенилен- диамины)</i>	хлорангидрид кислоты	$\eta_{\text{пр}},$ дл/с	$\sigma,$ kГ/см^2	$\eta_{\text{пр}},$ дл/с	$\sigma,$ kГ/см^2
I	4,6-Диамино-1,3-дианилинобензол	Терефталевой	0,40	650	9,90	1350
II	То же	Изофталевой	2,50	600	7,20	1100
III	»	4,4'-Дифенилдикарбоновой	0,38	630	8,40	1200
IV	»	2,6'-Нафталиндикарбоновой	0,35	610	5,20	1200
V	»	2,6-Пиридиндикарбоновой	0,25	520	1,00	900
VI	»	4,4'-Дифенилоксидикарбоновой	0,33	580	1,20	950
VII	»	4,4'-Дифенилсульфондикарбоновой	0,23	550	1,10	950
VIII	3,3'-Диамино-4,4'-дианилинодифенил	Терефталевой	0,40	800	0,80	1550
IX	То же	Изофталевой	1,00	720	4,60	1400
X	»	4,4'-Дифенилдикарбоновой	0,40	790	5,60	1500
XI	»	2,6-Нафталиндикарбоновой	0,34	780	1,48	1500
XII	»	2,6-Пиридиндикарбоновой	0,20	550	0,62	1000
XIII	»	4,4'-Дифенилоксидикарбоновой	0,24	580	0,88	1100
XIV	»	4,4'-Дифенилсульфондикарбоновой	0,22	560	0,68	1100
XV	3,3'-Диамино-4,4'-дианилинодифенилсульфон	Терефталевой	0,34	500	0,80	700
XVI	То же	Изофталевой	0,30	450	0,68	600
XVII	»	4,4'-Дифенилдикарбоновой	0,25	480	0,75	600
XVIII	»	2,6-Нафталиндикарбоновой	0,25	460	0,52	620
XIX	»	2,6-Пиридиндикарбоновой	0,20	—	0,44	—
XX	»	4,4'-Дифенилоксидикарбоновой	0,22	—	0,48	—
XXI	»	4,4'-Дифенилсульфондикарбоновой	0,20	—	0,42	—

* Вязкость 0,5%-ного раствора полимера в диметилформамиде при 25°.

** Вязкость 0,5%-ного раствора в смеси фенол — тетрахлорэтан (1 : 3) при 25°.

*** Вязкость полимера, обработанного хлористым бензоилом.

Слабым местом поли-*N*-фенилбензимидазолов является их теплостойкость. Как показали термомеханические исследования этих полимеров и их кривые работоспособности, даже самые жесткоцепные поли-*N*-фенилбензимидазолы размягчаются в температурном интервале 350—370°.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. *o*-Аминодифениламин, 4,6-диамино-1,3-дианилинобензол, 3,3'-диамино-4,4'-дианилинодифенил и 3,3'-диамино-4,4'-дианилинодифенилсульфон были получены по ранее описанным методикам [14]. Дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот были получены и очищены по методике [15].

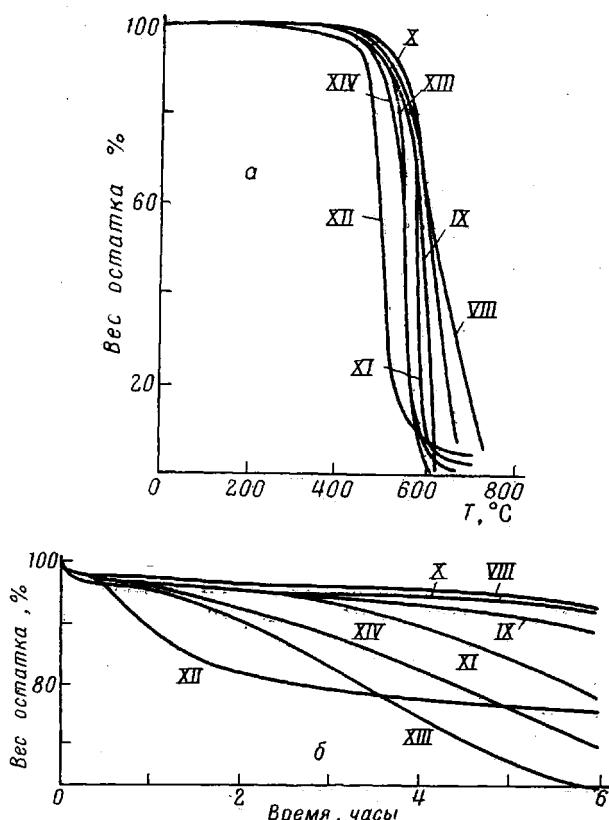


Рис. 4. Кривые динамического (а) и изотермического (400°) (б) термогравиметрического анализа поли-N-фенилбензимидазолов VIII—XIV на основе 3,3'-диамино-4,4'-дианилинодифенила

М о д е л ь н ы е с о е д и н е н и я. N-Фенил-N'-бензоил-(*o*-фенилендиамина) получали по следующей методике. К раствору 1,83 г (0,01 моля) *o*-аминодифениламина в 20 мл диметилацетамида, охлажденному до -10°, при перемешивании прикальпывали 1,02 г (0,01 моля) бензоилхлорида. Реакционной смеси давали нагреться до комнатной температуры, перемешивали еще 1 час и выливали ее в дистиллированную воду. Полученный продукт перекристаллизовывали из метанола и получали чистый N-фенил-N'-бензоил-(*o*-фенилендиамина), т. пл. 138—139°, лит. данные т. пл. 136° [16]. Выход 95%.

1,2-Дифенилбензимидазол был получен термообработкой N-фенил-N'-бензоил-(*o*-фенилендиамина) в инертной среде при 250—260° в течение 6 час. Продукт очищали перекристаллизацией из смеси этанол — вода, т. пл. 112° (лит. данные т. пл. 111—112° [16]). Выход 90%.

П о л и м е р ы. Синтез поли-(*o*-анилино)амидов был осуществлен по стандартной методике. К раствору 0,005 моля N,N'-дифенилзамещенного бис-(*o*-фенилендиамина) в 10 мл сухого диметилацетамида, охлажденному до -10°, в инертной атмосфере, при перемешивании, отдельными порциями прибавляли 0,0051 моля твердого дихлорангидрида дикарбоновой кислоты. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин., затем поднимали температуру до комнатной и перемешивали смесь еще в течение 1 часа. Полученные вязкие однородные растворы полимеров разбавляли диметилацетамидом до концентрации полимера 10% и высаживали в дистиллированную воду. Выделившиеся поли-(*o*-анилино)амиды отфильтровывали, тщательно промывали водой до отрицательной реакции на Cl⁻, экстрагировали ацетоном и сушили в вакууме при 80—90° до постоянного веса. Свойства полимеров приведены в таблице.

*Синтез поли-N-фенилбензимидазолов термической циклизацией поли-(*o*-анилино)амидов.*

3,0 г поли-(*o*-анилино)амида помещали в конденсационную пробирку, вакуумировали (до 1 мм) и нагревали со скоростью 5 град/мин до 290—300°. При этой температуре полимеры выдерживали в течение 3—5 час., затем экстрагировали этанолом в течение 30 час. и сушили в вакууме до постоянного веса. Свойства синтезированных полимеров приведены в таблице.

Синтез поли-N-фенилбензимидазолов в полифосфорной кислоте. 2,0 г полимера помещали в 30 мл обескислороженной полифосфорной кислоты, нагревали в инертной среде и перемешивали при 120–130° в течение 3–4 час. Полученный однородный раствор охлаждали до 50° и выливали в 0,5 л дистиллированной воды.

Выделившийся полимер тщательно промывали водой и раствором карбоната натрия, фильтровали, экстрагировали этанолом и сушили до постоянного веса.

ИК-спектры полимеров снимали на тонких пленках на приборе UR-10.

Динамический термогравиметрический анализ полимеров проводили на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью 4,5 град/мин.

Изотермический термогравиметрический анализ полимеров проводили на весах Мак-Бена при 400° на воздухе.

Выводы

1. Взаимодействием N,N'-дифенилзамещенных *bis*-(*o*-фенилендиаминов) с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе получены высокомолекулярные поли-(*o*-анилино)амиды, которые термообработкой при 290–300°, а также прогреванием их в полифосфорной кислоте переведены в поли-N-фенилбензимидазолы.

2. Изучены основные характеристики синтезированных полимеров и пленок на их основе. Показано, что в условиях динамического термогравиметрического анализа поли-N-фенилбензимидазолы, независимо от их структуры, не разлагаются до 480°. В условиях изотермического термостарения при 400° поли-N-фенилбензимидазолы, содержащие «шарнирные» группировки, обладают гораздо меньшей устойчивостью по сравнению с полимерами, не содержащими указанных группировок.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, H. Vogel, J. Polymer Sci., A1, 1531, 1963.
2. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Г. М. Черкасова, А. Л. Рusanov, Н. А. Бerezкина, Высокомолек. соед., A11, 35, 1969.
3. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 480.
4. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 289.
5. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Polimery, 11, 400, 1970.
6. K. J. Morgan, J. Chem. Soc., 1961, 2343.
7. Физические методы в химии гетероциклических соединений, под ред. А. Р. Катрицкого, изд-во «Химия», 1966, стр. 540.
8. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3393, 1969.
9. W. Wrasidlo, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1107, 1970.
10. W. Wrasidlo, J. M. Augl, Macromolecules, 3, 544, 1970.
11. В. В. Родз, Н. М. Коцоева, Г. М. Черкасова, Д. С. Тугуши, Г. М. Цейтлин, А. Л. Рusanov, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A12, 1854, 1970.
12. Г. М. Черкасова, Диссертация, 1969.
13. Л. Н. Пушкин, С. А. Мазалов, И. Я. Постовский, Ж. общ. химии, 32, 2624, 1962.
14. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Д. С. Тугуши, С. С. Гитис, А. В. Иванов, Е. В. Боткина, Высокомолек. соед., A14, 686, 1972.
15. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Д. С. Тугуши, С. Н. Леонтьева, Химия гетероциклич. соед., 1973, 300.
16. H. Wolff, Liebigs Ann. Chem., 394, 66, 1912.

TWO-STAGE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF AROMATIC POLY-(N-PHENYL)-BENZIMIDAZOLES

D. S. Tugushi, V. V. Korshak, A. L. Rusanov,
V. G. Danilov, G. M. Cherkasova, G. M. Tseitlin

Summmary

Interaction of N,N'-diphenyl substituted *bis*(*o*-phenylene)diamines with aromatic dicarboxylic acid dichlorides under the low-temperature condensation conditions has yielded high-molecular poly-(*o*-anilino)amides. By heat treatment of poly-(*o*-anilino)amides at 290–300° and also by heating them in polyphosphoric acid, poly-(*N*-phenyl)benzimidazoles (PBI) have been synthesized. The main characteristics of the synthesized polymers and of the films obtained on their basis have been studied. The investigation of the thermal stability of PBI by dynamic thermogravimetric analysis has shown that regardless their structure PBI do not undergo degradation up to 480°. Under the conditions of isothermal heat ageing at 450° PBI containing rotating groups show much lesser stability than the polymers without these groups.