

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЕЛАТОБРАЗУЮЩИХ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ.  
ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛ**

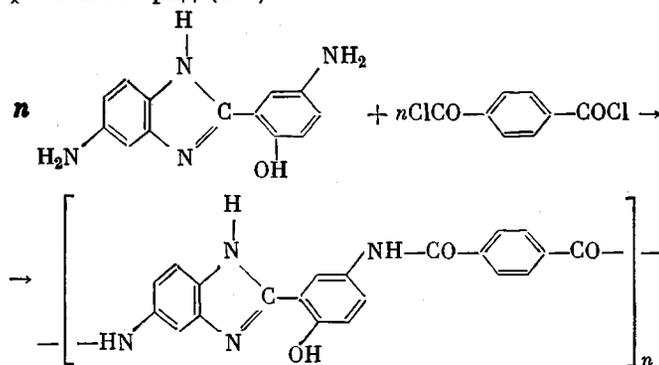
*В. Н. Колот, Г. И. Кудрявцев, Г. Д. Литовченко,  
И. Я. Квитко, А. В. Ельцов*

Из ароматического диамина, содержащего бензимидазольный цикл, и терефталойлхлорида методом низкотемпературной поликонденсации синтезирован высокомолекулярный полиамидоарилазол. Полимер, проявляя хелатофорные свойства, легко образует внутрикомплексные соединения с металлами переменной валентности. Изучено влияние природы металлов на термостойкость полимеров и показано, что введение их приводит к некоторому снижению термостойкости.

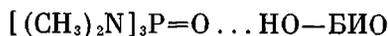
Среди термостойких поликонденсационных полимеров несомненный интерес представляют полиамиды с гетероциклами в основной цепи. Однако модификация таких полимеров с целью придания им новых свойств ограничена в связи с отсутствием в них функциональных групп.

Цель настоящей работы состояла в подборе условий синтеза высокомолекулярного реакционноспособного гетероциклического полиамида и в исследовании возможности использования его в реакции комплексообразования с металлами для получения термостойкого ионообменного материала.

Синтез полимера проводили методом неравновесной поликонденсации [1], используя в качестве основного компонента диамин с гетероциклом — 5-амино-2-(2'-окси-5'-аминофенил)бензимидазола (БИО), а кислотного — терефталойлхлорид (ТХ)



При изучении условий синтеза были опробованы растворители основного характера: ДМАА, N-метилпирролидон (МП), способные образовывать водородную связь с кислым фенольным гидроксильным, а также гексаметилфосфортриамид (ГМФА), который по предлагаемой схеме [2] экранирует гидроксильную группу диамина



Несмотря на эффект экранирования, ГМФА не удалось использовать в качестве растворителя, так как он, обладая наибольшей по сравнению с ДМАА и МП полярностью, не растворял мономер и полимер.

Из табл. 1 видно, что наибольшие значения вязкости были получены при использовании ДМАА и МП с добавкой 5 вес. % LiCl.

С целью повышения молекулярной массы полимера были исследованы влияние концентраций мономеров и LiCl, соотношений используемых мономеров и температуры синтеза.

Из рис. 1 видно, что увеличение содержания соли в системе до 5 вес. % (1,1 моль/л) привело к росту вязкости, связанному с повышением раство-

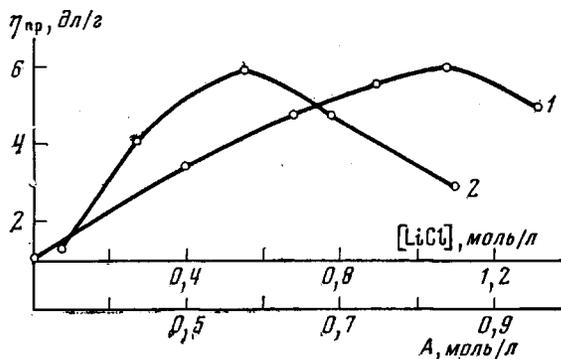


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полимера от содержания LiCl в ДМАА (1) и концентрации исходных мономеров А (2)

ряющей способности ДМАА, а затем к некоторому уменьшению вязкости, обусловленному «высаливанием» полимера [3].

Кривая зависимости вязкости полимера от суммарной концентрации мономеров носит экстремальный характер. Это объясняется сильным возрастанием вязкости среды и, как следствие, увеличением роли реакций обрыва.

Таблица 1

Влияние природы растворителя на растворимость и вязкость полимера (Температура синтеза — 10°, соотношение мономеров — эквимольное, концентрация — по 0,57 моль/л)

Растворитель	Дипольный момент $\mu$ , дебай	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	Растворимость мономеров и полимеров при синтезе	$\eta_{пр}$ , дл/г (0,5%-ный раствор в ДМАА+5% LiCl, 20°)
ДМАА	3,8	37,8	Мономер растворяется, полимер выпадает	1,0
МП	4,4	33,0	То же	1,4
ГМФА	5,5	29,6	Мономер и полимер не растворяются	0,7
ДМАА+5% LiCl	—	—	Мономер и полимер растворяются	6,0
МП+5% LiCl	—	—	То же	4,0

Таким образом, наибольшей приведенной вязкостью обладает полимер, полученный при концентрации исходных мономеров 0,57 моль/л в присутствии 1,1 моль/л LiCl.

Наиболее высокомолекулярный полимер образовывался при температуре —10° (рис. 2, а). Отступление от эквимольности приводит к резкому

понижению вязкости образующегося полимера (рис. 2, б). Увеличение избыточного количества ТХ до 2–3 молей вызывает появление структурированного полимера. В связи с тем, что ацилирование фенольных групп терефталойлхлоридом в среде ДМАА и МП не происходит [4], образование сшитых структур, вероятно, вызвано, ацилированием бензимидазольного кольца.

Синтезированный полимер, благодаря имеющимся в нем реакционно-способным группам, реагирует с солями металлов.

Предполагаемый механизм реакции хелатирования может быть построен на основе изучения модельного соединения 2-о-оксифенилбензимидазола [5]. В молекуле этого продукта для образования внутрикмоплексно-

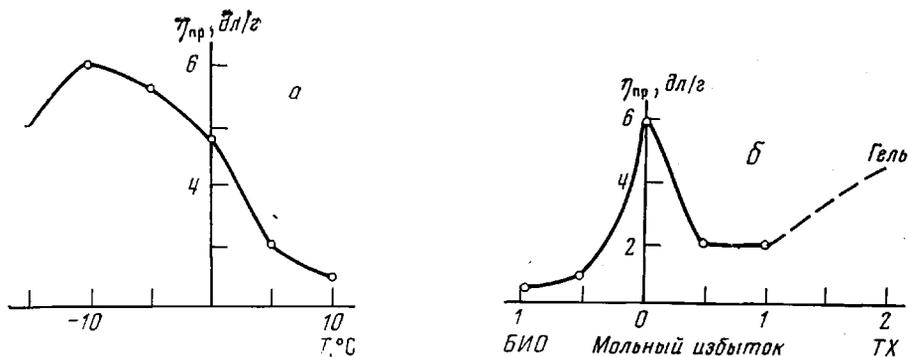
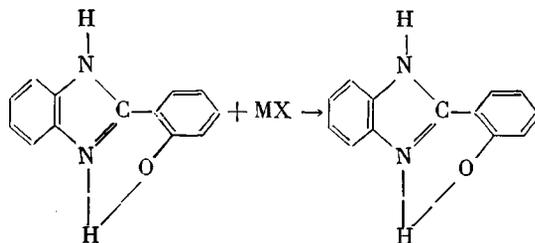


Рис. 2. Зависимость  $\eta_{пр}$  полимера от температуры реакции (а) и от избытка одного из мономеров (б). Растворитель – ДМАА+5% LiCl; а – концентрация мономеров 0,57 моль/л; б – температура реакции 10°

го соединения имеется один акцепторный (фенольная группа) и два потенциально возможных донорных центра (NH-группа и N).

Однако экспериментально показано, что в комплексообразовании принимает участие только «пиридиновый» азот, так как на нем локализован  $\pi$ -электронный заряд, водород же иминного азота (NH), проявляя кислые свойства, образует N-металлопроизводные.

Кроме того, по аналогии с шиффовыми основаниями [6], образование хелатного узла  $MO_2N_2$  облегчается, по-видимому, тем, что в молекуле азота реализуется внутримолекулярная водородная связь и, следовательно, шестичленный псевдоароматический цикл, в котором при хелатировании водород замещается на соответствующий катион



Как будет показано далее, предполагаемый механизм хелатирования в нашем случае подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Взаимодействие растворов в ДМФ полимера и ацетата соответствующего металла, взятых в мольном соотношении металл : лиганд=1 : 2, привело к появлению окрашенных осадков, что указывало на протекание реакции комплексообразования.

Использование ДМФ позволило, поддерживая pH смеси равным 8,5–9,0, связать выделяющуюся во время реакции уксусную кислоту и сдви-

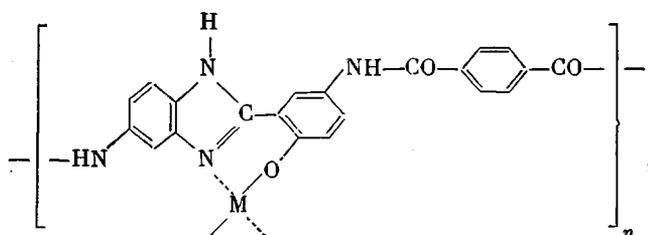
нуть равновесие в сторону образования комплекса металла. Появление осадков, отличающихся по цвету от цвета соответствующего металла,

Т а б л и ц а 2

Характеристика полимерных комплексов

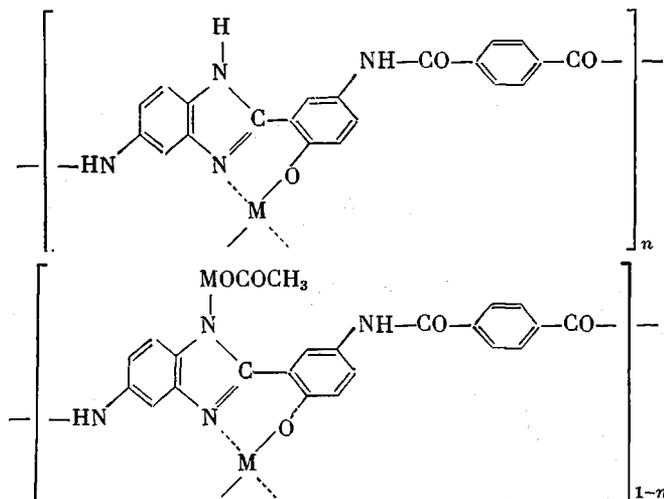
Ион $M^{2+}$	Цвет иона	Цвет комплекса	Количество металла в полимерном комплексе, %	
			найдено	вычислено
Mn	Серый	Темно-зеленый	6,4	6,2
Co	Розовый	То же	7,03	6,7
Ni	Светло-зеленый	Темно-желтый	6,7	6,7
Cu	Темно-зеленый	Черный	7,93	7,3
Zn	Белый	Желтый	8,0	7,9

и элементный состав их указывают на образование внутрикомплексных соединений следующего строения (табл. 2):



где  $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ .

Использование реагентов, взятых в мольном соотношении металл : лиганд=1,5:1 позволяет получить продукт, в котором одновременно с хелатированием происходит N-замещение водорода, что подтверждается данными элементного анализа



Исходя из того, что взаимодействие соли металла с лигандом вначале приводит к образованию полихелатов, и только потом к N-замещению, можно сделать вывод, что из двух конкурирующих реакций преобладает реакция комплексообразования.

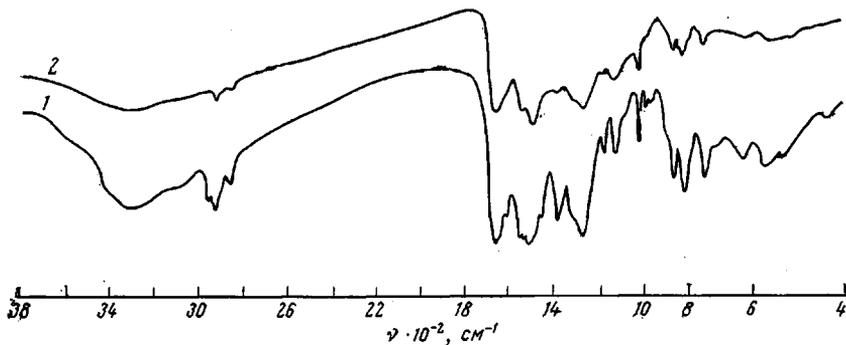


Рис. 3. ИК-спектры исходного (1) и хелатированного медью полимеров (2)

Образование хелатных соединений подтверждается данными ИК-спектроскопии. В спектре исходного полимера (рис. 3) в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса с максимумом  $3290\text{ см}^{-1}$ , в интенсивность которой делают вклад валентные колебания NH-связей групп CONH, а также валентные колебания NH-связей имидазольного цикла. Наряду с другими в спектре наблюдается интенсивная полоса  $1665\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям CO-связей амидной группы, полосы колебаний фенильных колец  $1600, 1510, 1020\text{ см}^{-1}$  и полоса  $1385\text{ см}^{-1}$ , отвечающая деформационным колебаниям OH-связей.

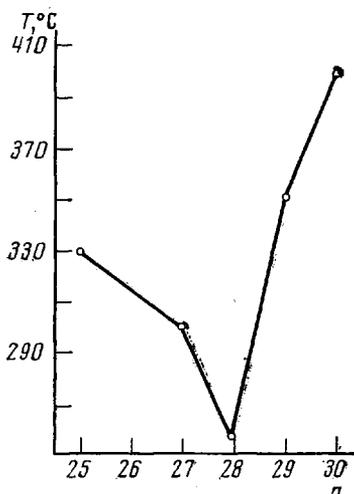


Рис. 4. Зависимость температур разложения полимеров от атомного номера металла  $n$  (25 — Mn, 26 — Fe, 27 — Co, 28 — Ni; 29 — Cu; 30 — Zn)

Хелатирование полимера приводит к перераспределению интенсивностей ряда полос в спектре и сопровождается резким уменьшением интенсивности максимумов  $1385$  и  $3290\text{ см}^{-1}$ , которое вызвано образованием связей координационного типа.

По данным динамического ТГА, полимер и соответствующие хелатные производные начинают интенсивно разлагаться при  $330\text{--}410^\circ$ . Характер поведения исходного полимера и его внутрикомплексных соединений идентичен, однако введение металлов привело к некоторому понижению температур начала разложения.

Для установления зависимости термостойкости от природы металла температуры разложения полимеров были представлены как функции атомных весов металлов (рис. 4). В качестве критерия термостабильности была выбрана температура, при которой полимер теряет  $10\%$  первоначального веса. По термостойкости координационные полимеры могут быть расположены в следующий ряд:  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$ .

**Исходные вещества.** ДМАА, МП, ГМФА очищали по методике [7], ТХ — [8], БИО имел т. пл.  $304^\circ$ . Использованы ацетаты соответствующих солей марки ч. д. а.

**Синтез полимера.** В колбу, снабженную мешалкой, трубками для ввода и вывода сухого аргона, термометром и дозатором для ТХ, помещали  $5,36\text{ мл}$   $5\%$ -ного раствора LiCl в ДМАА и затем растворяли в нем  $0,5775\text{ г}$  ( $0,002406$  моля) БИО. К охлажденному до  $-10^\circ$  раствору в течение  $20$  мин. при перемешивании присыпали  $0,4885\text{ г}$  ( $0,002406$  молей) ТХ. После  $2$  час. перемешивания раствор полимера выливали в воду. Приведенная вязкость отмытого и высушенного полимера определена в ДМАА с  $5\%$ -ной добавкой LiCl при  $20^\circ$  и концентрации  $0,5\text{ г}$  на  $100\text{ мл}$  растворителя.

Синтез полимерного хелата с медью осуществляли путем смешения раствора 0,1024 г (0,276 ммоль) полимера в 5 мл абс. ДМФ с 0,0276 г (0,138 ммоль) моногидрата ацетата меди с последующим выдерживанием смеси в течение 3 час. Выпавший осадок черного цвета отделяли, экстрагировали в аппарате Сокслета ДМФ и этанолом до отрицательной реакции на ион меди и сушили в вакууме (1 тор) при 120°. Образующееся с 98%-ным выходом соединение имело элементный состав, соответствующий полимерному хелату с включением 2 молекул кристаллизационной воды. Вычислено, %: С 56,50; Н 4,04; N 12,56; Cu 7,17; O 19,73. Найдено, %: С 55,63; Н 3,86; N 13,33; Cu 7,93; O 19,23. Остальные хелаты получены аналогичным образом.

Синтез смешанных полимеров, содержащих хелатный узел и N-металлопроизводные проводили таким же способом, используя мольное соотношение реагентов металл:лиганд=1,5:1. Элементный состав образовавшегося продукта, содержащего медь, соответствовал соединению с включением 1,5 молекул кристаллизационной воды. Вычислено, %: С 52,16; Н 3,76; N 11,31; Cu 11,95; O 20,82. Найдено, %: С 52,38; Н 3,54; N 11,54; Cu 10,30; O 22,24.

ИК-спектры образцов записывали на спектрофотометре UR-10. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе в воздушной среде при скорости нагревания 9 град/мин, навеска 100 мг.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
28 I 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., C 19, 17, 1967.
2. А. П. Коглобай, О. В. Уткина, Химич. пром-сть за рубежом, НИИТЭХим, 1967, вып. 8 (55), стр. 30.
3. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А12, 2185, 1970.
4. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Э. И. Федин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 837.
5. А. Д. Гарновский, Диссертация, 1972.
6. R. Thushida, T. Tsumaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 13, 527, 1938.
7. А. Я. Якубович, Р. М. Гигина, Е. Л. Зайцева, Г. С. Маркова, А. П. Симонов, Высокомолек. соед., А12, 2520, 1970.
8. А. Я. Якубович, Р. М. Гигина, А. П. Симонов, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., А10, 2172, 1968.