

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИ-*бис*-(БЕНЗИМИДАЗОФЕНАНТРОЛИНОВ)

**Л. М. Левитес, М. В. Шаблыгин, Т. В. Кравченко,
Г. И. Кудрявцев, Л. В. Гончарова, А. И. Корецкая**

При изучении химических и физических свойств гетероцепных полимеров и особенностей их получения необходимо иметь сведения о завершенности циклодегидратационного процесса. Использование абсорбционной УФ-спектроскопии позволило определять степень циклизации для полибензоксазолов [1] и полифениленгидразид-1,3,4-оксадиазолов [2].

В настоящей работе предложен метод, позволяющий изучать особенности протекания реакций циклодегидратации поли-*бис*-(бензимидазофенантролинов) по электронным спектрам поглощения при помощи соединений, моделирующих циклизованные и нециклизованные звенья полимеров. В качестве модельных соединений использовали вещества, приведенные в таблице. N-(*o*-аминофенил)фталамовую кислоту (I) и 2-фенилбензимидазол (III) синтезировали по методикам [3, 4]. Соединения, содержащие имидазопирролоновый цикл (IV, V, VII, IX) — по методике [5]. N-Фенилфталимида (II) получен конденсацией анилина и фталевого ангидрида в ДМФ. Аминоамидокислоты (VI, VIII) получали низкотемпературной конденсацией в DMAA нафталевого ангидрида с 4,4',3,3'-тетраминодифениловым эфиром (соединение VI) и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с *o*-фенилендиамином (соединение VIII). УФ-спектры модельных соединений и полимеров сняты в 94%-ной H₂SO₄ на спектрофотометре СФ-16 в области 200—560 нм при концентрации 10⁻³% в кювете с толщиной слоя 1 см.

На рис. 1 и 2 приведены спектры модельных соединений и полимеров различной степени циклизации. Из рассмотрения рис. 1 следует, что для соединения I—IV практически не наблюдается поглощения в области выше

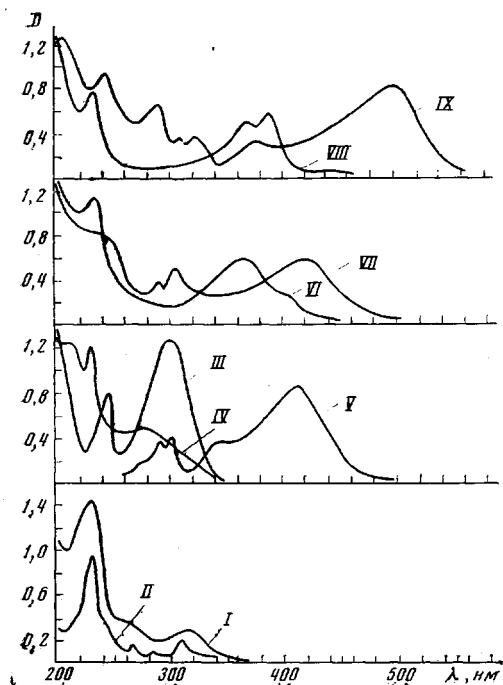


Рис. 1

Рис. 1. УФ-спектры модельных соединений I—IX

Рис. 2. УФ-спектры пе-
ри-нафталоилен-*бис*-
бензимидазола (1) и по-
лимеров со степенями
циклизации 85,6 (2) и
55,3% (3)

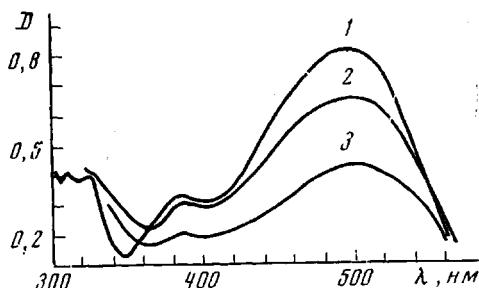


Рис. 2

Спектральные характеристики модельных соединений

Соеди- нение	Структурная формула	Элементный состав, % *			$\lambda_{\text{макс.}}$ нм	$\epsilon_{\text{макс.}}$ $\cdot 10^4$, л/ моль· см
		C	H	N		
I		65,32 65,65	4,37 4,68	10,67 10,94	230 315	3,8 0,7
II		75,50 75,26	4,08 4,03	6,49 6,23	230 265 310	11,0 1,9 2,0
III		80,50 80,41	5,15 5,15	14,80 14,43	245 300	1,5 2,4
IV		76,08 76,38	3,61 3,63	12,48 12,72	230 275	2,7 1,0
V		80,34 80,02	3,84 3,70	10,73 10,37	290 300 415	1,2 1,4 3,0
VI		69,53 69,03	3,51 4,15	8,91 8,94	235 360	6,8 3,3
VII		77,56 77,99	3,33 3,24	10,56 10,11	290 305 420	1,9 2,6 2,8
VIII		64,31 64,49	4,53 4,13	11,78 11,57	235 370 390	2,9 1,85 2,0
IX		76,23 75,77	2,90 2,91	13,85 13,59	245 290 380 500	2,8 1,9 1,0 2,5

* В числителе найдено, в знаменателе вычислено.

300 нм. Даже наличие бензимидазопирралонового цикла (IV) не приводит к появлению полос поглощения в длинноволновой области, однако в случае сопряжения его с нафталиновым ядром наблюдается значительный низкочастотный сдвиг (соединение V). Для соединения III характерно поглощение в области 300 нм, отвечающее электронным переходам хромофорной группы бензимидазольного цикла. При образовании сопряженных систем (образцы V—IX) также имеет место значительный батохромный сдвиг, величина которого определяется характером сопряжения и природой хромофорных групп. Так для соединений VI и VIII наблюдаются полосы поглощения с максимумами 360 (VI), 370 и 390 нм (VIII). Процесс циклизации приводит к еще большему батохромному сдвигу и возникновению поглощения у 420 и 500 нм (соответственно у соединений VII и IX).

Следует подчеркнуть, что длинноволновый сдвиг больше для моделей, у которых сопряжение осуществляется через нафталиновое ядро (модель IX), чем в случае, например, соединения VII, в котором эффект сопряжения ослаблен атомом кислорода между фенильными ядрами. Большая разница в спектрах поглощения циклизованных (VII, IX) и нециклизованных соединений (VI, VIII) позволяет определить степень циклизации. Анализ мольных коэффициентов погашения ε в максимумах полос показал, что их значения для соединений VII и IX сравнительно близки и составляют величины $2,5 \cdot 10^{-4}$ и $2,8 \cdot 10^{-4}$ л/моль·см соответственно. Сравнение спектров поглощения растворов поли-бис-(бензимидазофенантролинов) с различной степенью циклизации (рис. 2) и модельных соединений VII и IX показало практически полную идентичность спектров полимера иperi-нафталоилен-бис-бензимидазола IX в области 350—550 нм. Кроме этого, из рис. 2 видно, что с увеличением степени циклизации полимеров симбатно возрастает интенсивность поглощения полосы 500 нм, которая определяется общей системой сопряжения; при этом не изменяется контур полосы и отсутствует смещение ее максимума. На основании идентичности спектров модельного соединения IX и полимеров можно предположить, что мольный коэффициент погашения в максимуме полосы 500 нм (равный $2,5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·см) практически не меняется при переходе от модельного соединения к полимерам с различной степенью циклизации. Такое поведение растворов поли-бис-(бензимидофенантролинов) в H_2SO_4 дает возможность применить метод УФ-спектроскопии для количественного определения степени циклизации и в качестве аналитической использовать полосу 500 нм. Для расчета применяли метод калибровочного графика для соединения IX при его концентрации в интервале $(1-3,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л. В указанных пределах концентраций для этого соединения соблюдается закон Ламберта — Бугера — Бера. Воспроизводимость метода 1%, относительная погрешность не более 3%.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
12 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 205, 1153, 1972.
2. В. Н. Одноралова, А. А. Садекова, Л. М. Левитес, М. В. Шаблыгин, Г. И. Кудрявцев, Л. П. Пискун, Высокомолек. соед., B16, 842, 1974.
3. J. J. Colson, R. M. Michel, R. H. Paufler, J. Polymer Sci., 4, A-1, 59, 1966.
4. J. L. Preston, J. Heterocycl. Chem., 6, 119, 1969.
5. R. J. Van-Deusen, O. K. Goins, A. J. Sieree, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1777, 1968.