

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1979

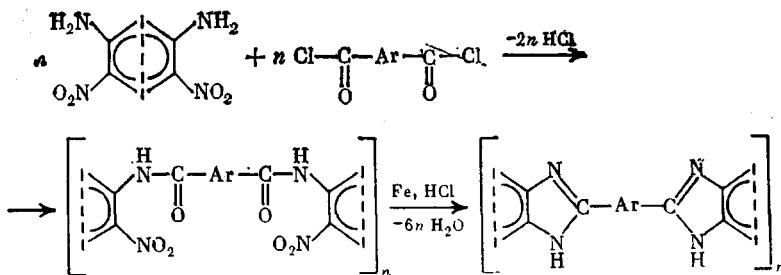
УДК 541.64 : 542.954

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЕЙ ПОЛИ-[*(o*-НИТРО)АМИДОВ]

*Коршак В. В., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г.,  
Тугуши Д. С., Русанов А. Л.*

Взаимодействием бис-(*o*-нитроанилинов) с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в среде N-метил-2-пирролидона с последующей восстановительной полигетероциклизацией полученных поли-[*(o*-нитро)амидов] синтезированы полибензимидазолы. Изучены строение и свойства поли-[*(o*-нитро)амидов] и полибензимидазолов; показано, что полученные полимеры характеризуются лучшей растворимостью по сравнению с полимерами аналогичного строения, полученными традиционными методами.

Продолжая ранее начатые исследования по использованию реакции восстановительной полигетероциклизации для получения ароматических полибензимидазолов [1], мы осуществили синтез этих полимеров на основе ряда бис-(*o*-нитроанилинов) и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот в соответствии со схемой

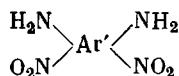


В качестве бис(*o*-нитроанилинов) были использованы 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилоксид, 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилметан, 3,3'-динитробензидин и 1,3-диамино-4,6-динитробензол, а в качестве дихлорангидридов — соответствующие производные изофталевой, терефталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот.

Поскольку, согласно [1], основным препятствием получению высокомолекулярных продуктов в данном случае является низкая нуклеофильность аминогрупп бис-(*o*-нитроанилинов), обусловленная наличием электроноакцепторных *o*-нитрозаместителей, а также стерическим экранированием аминогрупп нитрогруппами, нами было предпринято изучение кислотно-основных свойств этих соединений. Потенциометрическое титрование бис-(*o*-нитроанилинов) в среде ДМФ показало, что эти соединения характеризуются константами ионизации первых аминогрупп, равными 2,17–2,64, и константами ионизации вторых аминогрупп, равными 1,17–1,87 (табл. 1).

Полученный ряд основности *бис*-(*o*-нитроанилинов) не является неожиданным, поскольку он совпадает с рядом основности незамещенных аналогов рассматриваемых двухъядерных диаминов [2], а *m*-фенилендиамин уступает по величине второй константы ионизации двухъядерным диаминам [3]. Введение *o*-нитрозаместителей в диамины не должно приводить к изменению их ряда основности, а введение сразу двух нитрозаместителей в *m*-фенилендиамин может сопровождаться резким уменьшением как первой, так и второй констант ионизации.

Таблица 1  
Основность *бис*-(*o*-нитроанилинов) в ДМФ



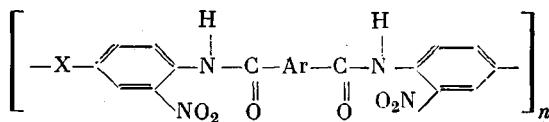
$>\text{Ar}'<$	$\text{pK}_{a_1}$	$\text{pK}_{a_2}$	$\Delta \text{pK}_a = \text{pK}_1 - \text{pK}_2$
	$2,64 \pm 0,20$	$1,81 \pm 0,20$	0,83
	$2,57 \pm 0,20$	$1,87 \pm 0,20$	0,70
	$2,35 \pm 0,20$	$1,59 \pm 0,20$	0,76
	$2,17 \pm 0,20$	$1,17 \pm 0,20$	1,00

Полученные результаты находятся в согласии с данными по изучению модельных реакций, согласно которым в условиях синтеза полимеров [1] 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилоксид и 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилметан легко образуют дibenзоильные производные, а 3,3'-динитробензидин и 1,3-диамино-4,6-динитробензол — только монобензоильные производные [4]. Как следствие, в ряду исследованных *бис*-(*o*-нитроанилинов) для синтеза полимеров нами были выбраны 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилоксид и 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилметан.

Анализ возможности использования для синтеза полимеров перечисленных выше дихлорангидридов показал, что все эти соединения обладают достаточно высокой электрофильной реакционной способностью для образования *бис*-амидов в результате аминирования *o*-нитроанилином [4], однако более предпочтительны дихлорангидриды изофталевой и 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислот, образующие при взаимодействии с *o*-нитроанилином гомогенные растворы, что, согласно работе [1], является одним из важнейших условий, определяющих успешное проведение синтеза полимеров.

Получение полибензимидазолов было осуществлено по методике, приведенной в работе [1]. Строение промежуточных и конечных продуктов реакции — поли-[(*o*-нитро)амидов] и полибензимидазолов — было подтверждено данными ИК-спектроскопии, и, в частности, сравнением ИК-спектров полимеров с ИК-спектрами модельных соединений [4]. В спектрах всех поли-[(*o*-нитро)амидов] содержатся максимумы поглощения в областях 1350 и 1520  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ), 1690, 3350 (CO и NH вторичного амида) [5], а в спектрах полибензимидазолов — максимумы поглощения 800, 1445, 1595, 1620 и 2700—3400  $\text{cm}^{-1}$ , приписываемые бензимидольному циклу [6]. В ИК-спектрах всех полибензимидазолов полностью отсутствуют максимумы поглощения, характерные для нитрогрупп, карбонильных групп

Таблица 2

Некоторые характеристики поли-[*(o*-нитро)амидов]

X	Ar	$\eta_{\text{прив}}^*, \text{д.л./г}$	Растворимость ** в				
			N-МП	ДМАА	HCOOH	CF <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
O	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,40	+	+	+	+	+
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,32	±	±	+	+	+
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	0,38	+	+	+	+	+
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	0,31	±	±	±	+	+
	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,46	+	+	+	+	+
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,38	±	±	±	+	+
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	0,44	+	+	+	+	+
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	0,34	±	±	±	+	+

\* Приведенные вязкости 0,5%-ных растворов в N-МП при 30°.

\*\* + — растворим при комнатной температуре; ± — растворим при нагревании.

амида и аминогрупп, что свидетельствует о высоких степенях превращения реакций, протекающих на всех стадиях процессов восстановительной полигетероциклизации.

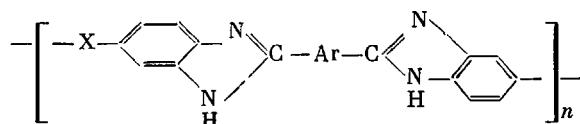
Некоторые характеристики синтезированных поли-[*(o*-нитро)амидов] и полибензимидазолов приведены в табл. 2 и 3. Полученные поли-[*(o*-нитро)амиды] — порошкообразные продукты ярко-желтого цвета, растворимые при комнатной температуре, или при нагревании в N-метил-2-пирролидоне (N-МП), ДМАА, а также в муравьиной, трифторуксусной и серной кислотах (табл. 2). Зависимость растворимости этих полимеров от строения кислотного остатка согласуется с известными данными, свидетельствующими об увеличении растворимости с уменьшением симметричности цепи и введением «шарнирных» групп [7]; следует отметить, что растворимость поли-[*(o*-нитро)амидов] несколько хуже растворимости аналогичных полiamидов, не содержащих нитрогрупп, что находится в соответствии с данными, подтверждающими негативное влияние электроноакцепторных заместителей на растворимость полiamидов [8]. Сравнительно низкие вязкостные характеристики поли-[*(o*-нитро)амидов] обусловлены, вероятно, низкой нуклеофильностью исходных бис-*(o*-нитроанилинов).

Синтезированные полибензимидазолы — порошкообразные продукты бежевого цвета, обладающие ограниченной растворимостью в N-МП, ДМАА, смеси тетрахлорэтана с фенолом, а также в муравьиной, серной и трифторуксусной кислотах (табл. 3). Растворимость полибензимидазолов меняется в зависимости от строения полимеров согласно тем же общим закономерностям, что и растворимость поли-[*(o*-нитро)амидов].

Исследование термостойкости полибензимидазолов методом динамического ТГА показало, что эти полимеры несколько уступают по температурам 5%-ной потери веса аналогичным системам, синтезированным традиционными методами — полициклоцендесацией в расплаве [9] и в полифосфорной кислоте [10]. Несколько меньшая термостойкость полимера, полученного по изучаемому методу, может быть связана с меньшей молекулярной массой, определяющей повышенное количество концевых групп и (или) наличием в полимере незначительного количества оставшихся невосстановленными (*o*-нитро)амильных фрагментов. Изучение зависимости термостойкости от строения полимеров (природы радикалов X и Ar) показало, что полимеры на основе 3,3',4,4'-тетрааминофенилоксида не-

Таблица 3

## Некоторые характеристики полибензимидазолов



Х	Аг	$\eta_{\text{прив}}^*$ , дл/г	Растворимость ** в					Т разл, °С	
			N-МП	ДМАА	ТХЭ : Фенол	HCOOH	CF <sub>3</sub> COOH		
O	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,50	+	+	+	+	+	+	440
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,41	±	±	±	±	+	+	445
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	0,38	+	+	+	+	+	+	440
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	0,33 *	±	±	±	±	+	+	450
	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,57	+	+	+	+	+	+	420
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,39	±	±	±	±	+	+	430
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	0,53	+	+	+	+	+	+	425
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	0,41	±	±	±	±	+	+	440

\* Приведенные вязкости 0,5%-ных растворов в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 30°.

\*\* + — растворим при комнатной температуре; ± — растворим при нагревании.

\*\*\* Температура потери 5% исходного веса (TGA,  $\Delta T = 4,5$  град/мин, воздух).

сколько стабильнее, нежели полимеры на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, что находится в согласии с данными, полученными при исследовании полиимидов [11, 12]. Менее отчетливо выраженная зависимость наблюдается между строением кислотного компонента и термостойкостью полимеров; возможно это обусловлено тем, что реакции полимераналогичных превращений на полимерах, содержащих остатки терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот, протекают в гетерогенных условиях, что приводит к несколько меньшим глубинам превращений (хотя и не заметным по ИК-спектрам), компенсирующим потенциальное преимущество в термостойкости наиболее жестких полибензимидазольных систем.

1,3-Диамино-4,6-динитробензол был получен и очищен согласно работе [13]; т. пл. 306°, по данным работы [13] т. пл. >300.

3,3'-Динитробензидин был получен [14] и очищен перекристаллизацией из ДМФ; т. пл. 280—283°; по данным работы [14] температура плавления неперекристаллизованного продукта 260—275°.

3,3'-Динитро-4,4'-диаминодифенилоксид был получен по методике [15] и очищен перекристаллизацией из этанола; т. пл. 178,5—179,5°; лит. т. пл. 176—177° [15].

3,3'-Динитро-4,4'-диаминодифенилметан был получен и очищен по методике согласно [16]; т. пл. 230—231°; по данным работы [16] т. пл. 228—230°.

Дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот были получены и очищены в соответствии с методикой работы [17].

**Синтез полибензимидазола.** В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, трубкой для ввода аргона, термометром и загрузочной воронкой, помещали 0,01 моля бис-(*o*-нитроанилина) и 12 мл N-МП. К образовавшемуся раствору при 20° и интенсивном перемешивании за один прием прибавляли 0,01 моля дихлорангидрида дикарбоновой кислоты. Полимеры на основе дихлорангидридов изофталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот оставались в растворах, а полимеры на основе дихлорангидридов терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот выделялись из них. Образовавшиеся растворы (смеси) оранжевого цвета перемешивали 10 час. и оставляли на ночь. На следующий день в раствор (смесь) прибавляли 13 мл N-МП, тщательно размешивали, извлекали 5 мл и переносили в 50 мл воды. Высаженный поли-[*(o*-нитро)амид] отфильтровывали, тщательно промывали водой, экстрагировали ацетоном (или этанолом) и сушили. В оставшиеся 20 мл раствора (смеси) вводили барботер, добавляли 3,0 г активированного железа и заменили загрузочную воронку обратным холодильником. В реакционную смесь наряду с сильным током аргона барботировали сухой HCl, одновременно повышая темпера-

туру в течение 1 часа до 170—180°, нагревали при этой температуре 1 час, затем охлаждали до 100°, отфильтровывали через стеклянный фильтр, а фильтрат выливали в 200 мл дистиллированной воды. Выделившийся полимер отфильтровывали, тщательно промывали водой, экстрагировали ацетоном, этанолом и сушили.

Тбилисский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
30 V 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, И. М. Гвердцители, Л. Г. Кипиани, А. М. Берлин, Д. С. Тугуши, Т. В. Лекае, Докл. АН СССР, 237, 1370, 1977.
2. Л. Н. Балагинская, Ю. Ф. Миллер, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, А. М. Берлин, М. К. Кереселидзе, Р. С. Табидзе, Докл. АН СССР, 238, 862, 1978.
3. L. H. Tagle, G. F. Neira, F. R. Diaz, R. S. Ramirez, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 2827, 1975.
4. В. В. Коршак, И. М. Гвердцители, Л. Г. Кипиани, Р. С. Табидзе, Т. В. Лекае, Д. С. Тугуши, А. Л. Русанов, Сообщения АН ГрузССР, 4, 388, 1978.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Физические методы в химии гетероциклических соединений, под ред. А. Р. Катрицкого, «Химия», 1966.
7. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975.
8. А. А. Федоров, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, Ж. прикл. химии, 46, 474, 1973.
9. H. A. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
10. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, J. Polymer Sci., A2, 2605, 1964.
11. S. Nishizaki, A. Fukami, Bull. Chem. Soc. Japan, 66, 382, 1963.
12. J. H. Freeman, L. W. Frost, G. M. Bower, E. J. Traynor, SPE Trans., 5, 75, 1965.
13. A. Nietzki, A. Schedler, Ber., 30, 1666, 1897.
14. В. И. Кузнецов, С. Б. Савин, Ж. прикл. химии, 32, 2329, 1959.
15. J. K. Stille, J. R. Williamson, F. E. Arnold, J. Polymer Sci., A2, 1013, 1964.
16. J. Meyer, M. Rohmer, Ber., 33, 250, 1900.
17. V. Брилла, Ж. Бейкер, В кн. Мономеры для поликонденсации, гл. 6, «Мир», 1976.

---

#### THE SYNTHESIS OF AROMATIC POLYBENZIMIDAZOLES BY THE REDUCTIVE POLYHETEROCYCLIZATION OF POLY-[*(o*-NITRO)AMIDES]

Korshak V. V., [Gverdtsiteli I. M.], Kipiani L. G., Tugushi D. S.,  
Rusanov A. L.

#### Summary

Polybenzimidazoles are synthesized by the interaction of *bis-(o-nitroanilins)* with dichloroanhydrides of aromatic dicarboxylic acids under the conditions of low-temperature polycondensation in the N-MP medium with the following reductive polyheterocyclization of the poly-[*(o*-nitro)amides] obtained. The structure and properties of poly-[*(o*-nitro)amides] have been studied; it is shown that the polymers obtained are characterized by better solubility as compared to polymers of the same structure obtained by the traditional methods.

---