

УДК 541.64 : 542.954

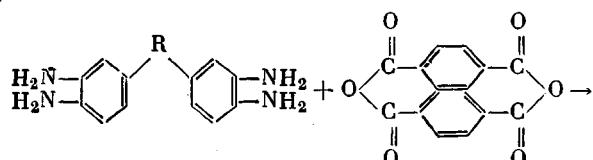
**СИНТЕЗ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЕЙ  
В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

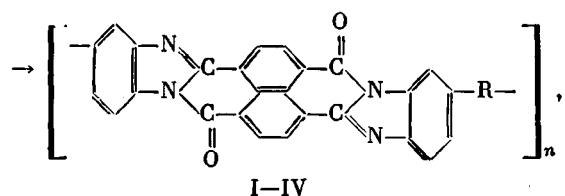
*Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М.,  
Фидлер С. Х., Адырхаева Ф. И.*

Взаимодействием *bis*-(*o*-фенилendiаминов) с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты в среде органических растворителей с применением кислотного катализа получен ряд полинафтоиленбензимидазолов с высокими вязкостными характеристиками в виде тонкодисперсных порошков с высоко развитой поверхностью. Строение полимеров подтверждено данными ИК- и УФ-спектроскопии. Изучено влияние растворителей и катализаторов на синтез полимера. Найдены оптимальные условия синтеза полинафтоиленбензимидазола на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с использованием математического планирования эксперимента.

Высокие тепло-, термо-, огне- и хемостойкость полинафтоиленбензимидазолов привлекли к этим полимерам значительное внимание исследователей [1–3]. В ряду методов синтеза полинафтоиленбензимидазолов наибольшее распространение получила высокотемпературная полициклоцендесация в среде 116 %-ной полифосфорной кислоты (ПФК), приводящая к получению высокомолекулярных полимеров со степенями циклизации, близкими, по данным ряда авторов [4–6], к 95–100 %. Несомненные достоинства высокотемпературной полициклоцендесации в ПФК сочетаются с рядом недостатков, присущих этому процессу: 1) коррозионной активностью среды, требующей применения специальной аппаратуры; 2) большим количеством сточных вод и безвозвратными потерями ПФК; 3) возможностью протекания побочных реакций, часто приводящих к гелеобразованию в процессе реакции.

С целью устранения вышеупомянутых недостатков мы предприняли попытку осуществления синтеза полинафтоиленбензимидазолов в условиях катализитической полициклоцендесации в органических растворителях [7], успешно использованной ранее [8] для синтеза полинафтальимидов. Синтез полинафтоиленбензимидазолов был осуществлен взаимодействием *bis*-(*o*-фенилendiаминов) с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (полимеры на основе этого мономера обычно называют поли-{[бензо-*bis*-(бензимидазоло)фенантролин]дионами} [1, 5]) в среде *m*-крезола





где R = — (полимер I); —O— (II); —CH<sub>2</sub>— (III); —SO<sub>2</sub>— (IV).

Термодинамическая устойчивость шестичленного ангидридного цикла определяет проблематичность осуществления реакций циклоконденсации с его участием в органических растворителях без катализаторов [8]; так, приведенная вязкость  $\eta_{\text{пр}}$  растворов полинафтоиленбензимидазолов, полученных в условиях некатализируемой поликлоконденсации, не превышала 0,2 дл/г. Поэтому для получения высокомолекулярных полинафтоиленбензимидазолов нами было использовано каталитическое действие карбоновых кислот, в первую очередь бензойной, которая, как известно из литературных данных [8, 9], облегчает реакции нуклеофильного замещения.

Осуществление модельных реакций взаимодействия *bis*-(*o*-фенилендиаминов) с нафталевым ангидридом и *o*-фенилендиамина с диангидридом язфталинов-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты в среде *m*-крезола при температуре  $190 \pm 10^\circ$  в присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора привело к получению *bis*-(1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазолов) и бензо-[*bis*-(бензимидазоло)фенантролин]диона с выходами 93–96 %, что соответствует данным по синтезу в ПФК [10], практически независящими от основности используемых *bis*-(*o*-фенилендиаминов) [11].

Проведение в этих же условиях синтеза полимеров во всех случаях сопровождалось гомогенизацией среды и последующим быстрым выпадением мелкодисперсных порошкообразных полимеров. Таким образом, в данном случае имеет место поликлоконденсация в гетерогенной системе, что представляет несомненный практический интерес. Осуществление ее в органической среде, не растворяющей полимер, значительно упрощает технологическую схему получения полимера, так как при этом исключается стадия выделения полимера из раствора. Некоторые характеристики полученных полимеров приведены в табл. 1.

Полимеры, указанные в таблице, были получены с количественными выходами, а температуры их размягчения, по данным термомеханического анализа, лежат вблизи температур разложения.

Таблица 1  
Некоторые свойства полинафтоиленбензимидазолов

Поли- мер	$\eta_{\text{пр}}^*$ , дл/г	$T_{\text{разл.}}$ , °С **	УФ-спектры ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $c=10^{-5}$ моль/л)		Поли- мер	$\eta_{\text{пр}}^*$ , дл/г	$T_{\text{разл.}}$ , °С **	УФ-спектры ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $c=10^{-5}$ моль/л)	
			$\lambda_{\text{макс}}$	$\lg \epsilon_{\text{макс}}$				$\lambda_{\text{макс}}$	$\lg \epsilon_{\text{макс}}$
I	0,9	520	213	4,68	III	1,9	500	302	4,77
			333	4,47				386	4,47
			530	4,53				506	4,81
II	3,4	500	212	4,62	IV	1,4	510	214	4,93
			334	4,27				245	4,98
			504	4,32				289	4,68
								305	4,36
								446	4,86
								475	4,87

\* Здесь и далее даны приведенные вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25°.  
\*\* По данным динамического ТГА на воздухе,  $\Delta T=4,5$  град/мин.

Таблица 2

Некоторые характеристики исходных условий для составления симплекса

Исходные условия для составления симплекса	T, °C	Время, часы	Концентрация исходного тетраамина, моль/л	Концентрация катализатора, моль/л
Точность измерений	±3	0,5	0,0001	0,0002
Интервал варьирования условий	160–200	2–10	0,1000–0,2000	0,0650–0,2500
Нулевой уровень	180	6	0,1500	0,1600
Шаг	20	1	0,0250	0,0350

Строение полученных полимеров было подтверждено данными ИК- и УФ-спектроскопии. В ИК-спектрах всех полимеров наблюдались интенсивные максимумы поглощения в области  $1705\text{--}1710\text{ см}^{-1}$ , приписываемые карбонильным группам нафтоиленбензимидазольных циклов [4, 10, 12], и отсутствуют максимумы поглощения в областях  $1680$  и  $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , присущие *o*-аминонафталимидной структуре [4], являющейся единственной промежуточной формой при синтезе  $1',8'$ -нафтоилен-1,2-бензимидазола [13, 14]. В УФ-спектре полимера, синтезированного на основе  $3,3',4,4'$ -тетрааминодифенилоксида, содержатся максимумы поглощения в области  $500\text{ нм}$ , характерные для бензо-[*bis*-(бензимидазоло)фenantролин]дионов} [10, 15]; в УФ-спектрах остальных полинафтоиленбензимидазолов соответствующие максимумы лежат в области  $475\text{--}530\text{ нм}$ .

Закономерности синтеза полинафтоиленбензимидазолов в *m*-крезоле были изучены на примере взаимодействия  $3,3',4,4'$ -тетрааминодифенилоксида с диангидридом нафтиалин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты.

Поиск оптимальных условий синтеза высокомолекулярных полимеров был осуществлен методом математического планирования эксперимента по симплекс-методу [16]. Переменными величинами были температура и время реакции, концентрация исходных реагентов в реакционной смеси при строго стехиометрическом соотношении диангидрида и тетраамина, концентрация катализатора (бензойной кислоты), а оптимизируемой —  $\eta_{sp}$  0,5%-ного раствора полимера в  $H_2SO_4$  при  $25^\circ$ . Нулевые уровни варьирования переменных, интервалы варьирования, точность измерений их и шаг эксперимента даны в табл. 2.

Верхний температурный предел ограничен температурой кипения *m*-крезола, нижний — тем, что реакционная смесь гомогенизуется лишь при  $150\text{--}160^\circ$ , а полимеры, полученные при температуре от  $70\text{--}150^\circ$ , имели недоциклизованную амино-имидную структуру. В ИК-спектрах этих полимеров видны как полосы при  $1680\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к CO-группе шестичленного имидного цикла, так и полосы при  $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , характерные для  $NH_2$ -группы.

При поиске оптимума мы приняли, что допустимые расхождения  $\eta_{sp}$  между опытами, поставленными вблизи оптимума, не должны превышать  $0,3\text{ д.л./г.}$  Поэтому поиск предполагалось вести до достижения именно такой разницы в значениях вязкости полимеров из отдельных опытов.

Опыты, на основании которых строился исходный симплекс, приведены в табл. 3 (опыты 1–5).

Опыт 6 поставлен с учетом данных опытов 1–4 (опыт 5 — худший), опыт 7 — с учетом данных опытов 1–3 и 6 (опыт 4 — худший), опыт 8 — с учетом данных опытов 1, 2, 4, 6 (опыт 7 — худший). Так как в опытах 3, 4, 6 были получены совершенно одинаковые результаты, мы, воспользовавшись усовершенствованной формулой расчета [17] и учитывая данные опытов 1 и 2, отбрасывали средние величины из опытов 3, 4, 6, получив тем самым опыты 9 и 10. Опыт 10 привел к значению  $\eta_{sp}=2,9\text{ д.л./г.}$ , которое близко к значениям  $\eta_{sp}$  для опытов 1 и 2. Отсюда можно сделать вывод о том, что максимальное достижимое значение  $\eta_{sp}$  находится в ин-

Таблица 3

Условия проведения синтеза полинафтоиленбензимидазола по симплекс методу

Опыт, №	T, °C	Время реакции, часы	Концентрация тетраамина, моль/л	Концентрация бензойной кислоты, моль/л	$\eta_{\text{пр}}$ , дл/г
1	200	7	0,1750	0,1900	3,3
2	160	7	0,1750	0,1900	3,7
3	180	4	0,1750	0,1900	2,6
4	180	6	0,0750	0,1900	2,6
5	180	6	0,1500	0,0200	1,3
6	180	6	0,1500	0,3650	2,6
7	180	6	0,2650	0,2800	2,2
8	180	9	0,1150	0,2800	2,0
9	180	8	0,2000	0,0200	1,4
10	180	10	0,1750	0,1900	2,9
11	180	7	0,1750	0,1900	3,0
12	160	7	0,1750	0,1900	3,1

тервале 3,0–3,7 дл/г и что условия опытов 1, 2 и 10 близки к оптимальным. Таким образом, мы пришли к выводу, что оптимальными условиями являются: температура 160–180°, время реакции – 7 час., концентрация исходных реагентов 0,175 моль/л или 8% по весу полимера, а концентрация бензойной кислоты 1,085 моля на 1 моль исходных мономеров. Чтобы еще раз подтвердить правильность выбранных условий, мы провели опыты 11, 12 и получили те же величины вязкостных характеристик. Отбором проб и измерением их вязкости было показано, что, несмотря на количественное выпадение полимера из реакционной смеси уже через 5 мин. после образования гомогенного раствора, рост молекулярной массы интенсивно продолжается в течение первых 3 час. и лишь немного возрастает за следующие 4 часа, достигая постоянной величины. Наряду с м-крезолом в качестве реакционной среды нами были использованы трикрезол, фенол, нитробензол, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид (табл. 4). Во всех случаях реакционная смесь гомогенизовалась при нагревании до 150–160°, затем полимер быстро выпадал из раствора; далее реакцию вели при температуре 190–200° в течение 7 час.

Таблица 4

Значения  $\eta_{\text{пр}}$  полимеров, полученных в различных растворителях

Растворитель	$\eta_{\text{пр}}$ , дл/г	Примечание
Трикрезол	0,72	
Нитробензол	0,64	
Бензиловый спирт	0,20	Исходный диангидрид так и не растворился, смесь не гомогенизовалась
Фенол	3,40	Полимер получен за 1 час реакции; за большее время получены нерастворимые в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> полимеры
N-Метилпирролидон	—	Полимер нерастворим в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Диметилсульфоксид	—	То же

Обращает на себя внимание нерастворимость в серной кислоте полинафтоиленбензимидазолов, полученных в аprotонных биполярных растворителях (N-метилпирролидоне, диметилсульфоксида). Вероятно, это обусловлено увеличением скорости взаимодействия аминогрупп в промежуточных поли-[N-(o-аминофенил)нафталимидах] с концевыми ангидридными группами полимеров, поскольку реакции типа S<sub>N</sub>2 особенно быстро протекают в биполярных аprotонных растворителях [18].

Помимо бензойной кислоты в качестве катализатора при синтезе полимеров были опробованы n-оксибензойная и салициловая кислоты. В пер-

вом случае получены полимеры с  $\eta_{sp} = 3,8 \text{ дл/г}$ , во втором — с  $\eta_{sp} = 2,1 \text{ дл/г}$ . Возможно, в случае более сильной салициловой кислоты ( $pK_a = 3,00$ ;  $pK_a$  бензойной кислоты 4,18;  $pK_a$  *n*-оксибензойной кислоты 4,58 [19]) при ее значительной концентрации имеет место взаимодействие с тетраамином, нарушающее стехиометрию исходных соединений. Однако этот процесс, если и происходит, то в очень малой степени, так как в случае применения салициловой кислоты образуется сравнительно высокомолекулярный полимер.

Поли(нафтоиленбензимидазолы), полученные высокотемпературной полиликлоCONDенсацией в *m*-крезоле, катализируемой бензойной кислотой, характеризуются полным отсутствием гель-фракции, хорошей растворимостью в ПФК, серной и метансульфоновой кислотах и, что особенно интересно, обладают большой поверхностью ( $30-100 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Все бис-(*o*-фенилендиамины) были получены и очищены, согласно [20]. Диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, любезно предоставленный Н. И. Терновской, был использован без дополнительной очистки.

**Синтез полимеров.** В 4-горлый реактор, снабженный вводом аргона, мешалкой, обратным холодильником и загрузочной воронкой, помещают при  $70^\circ 0,0035$  моля 3,4,3'4'-тетрааминодифенилосида, 0,9384 г (0,0035 моля) диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, 0,4692 г (0,0038 моля) бензойной кислоты и заливают 20 мл свежеперегнанного *m*-крезола. При постоянном перемешивании поднимают температуру до  $160^\circ$  и проводят реакцию в течение 7 час. Полимер, выпавший в процессе реакции в виде тонкодисперсного порошка, отфильтровывают, промывают и экстрагируют этанолом, а затем сушат при  $100 \text{ град}/2 \text{ тор}$ . Синтез полимеров на основе других тетрааминов проводили аналогично.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 III 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513, 1971.
2. V. V. Korsak, A. L. Rusanov, L. Kh. Plieva, Faserforsch. und Textiltech., 28, 371, 1977.
3. А. Л. Рusanов, С. Н. Леонтьева, Ц. Г. Иремашвили, Успехи химии, 46, 151, 1977.
4. C. C. Berry, T. G. Fox, J. Macromolec. Sci., A3, 1125, 1969.
5. F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, Macromolecules, 2, 497, 1969.
6. А. С. Телешова, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 2309, 1971.
7. В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, А. М. Берлин, С. Х. Фидлер, Ф. И. Адырханова, Б. Р. Лизшиц, Т. Х. Дымшиц, Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции «Состояние и перспективы разработки в области высокотермостойких волокон», Москва, 1978, стр. 4.
8. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б19, 93, 1977.
9. Л. М. Литвиненко, Механизмы гетерополитических реакций, «Наука», 1976, стр. 210.
10. R. A. Jaudian, R. T. Cunly, J. Macromolec. Sci., 4, 463, 1970.
11. Л. Н. Балагинская, Ю. Ф. Миллер, В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, А. М. Берлин, Р. С. Табидзе, М. К. Кереселидзе, Докл. АН СССР, 238, 862, 1978.
12. P. H. Grayshan, A. T. Peters, J. Heterocycl. Chem., 10, 699, 1973.
13. M. Okazaki, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 13, 80, 1955.
14. J. Arient, J. Marhan, Collect. Czech., 26, 2774, 1961.
15. Л. М. Левитес, М. В. Шаблыгин, Т. В. Кравченко, Г. И. Кудрявцев, Л. В. Гончарова, А. П. Корецкая, Высокомолек. соед., Б18, 459, 1976.
16. Л. П. Рузинов, Статистические методы оптимизации химических процессов, «Химия», 1972.
17. Ф. Я. Изанов, Заводск. лаб., 37, 330, 1971.
18. A. J. Parker, Chem. Revs, 69, 1, 1969.
19. Справочник химика, т. III, «Химия», 1964, стр. 85.
20. Мономеры для поликонденсации, под ред. Дж. К. Стилла, «Мир», 1976.

**SYNTHESIS OF POLYNAPHTHOYLENEBENZIMIDAZOLES  
BY HIGH-TEMPERATURE POLYCYCLOCONDENSATION  
IN ORGANIC SOLVENTS**

**Korshak V. V., Rusanov A. L., Berlin A. M., Fidler S. Kh.,  
Adyrkhaeva F. I.**

**Summary**

A number of polynaphthoylenebenzimidazoles with high viscosity characteristics in the form of the fine-dispersed powders with a highly developed surface has been obtained by the interaction of *bis-(o-phenylenediamines)* with dianhydride of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid in the medium of organic solvents by using acidic catalysis. The structure of polymers is proved by the data of IR and UV-spectroscopy. The effect of solvents and catalysts on the polymer synthesis is studied. The optimum conditions are found for the synthesis of polynaphthoylenebenzimidazole based on 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl oxide and dianhydride of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid by using the mathematical planning of experiments.

---