

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 8

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ ПОЛИ-[(1,2-ДИАРИЛ)БЕНЗИМИДАЗОЛОВ] ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

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

Разработан метод синтеза поли-[(1,2-диарил)бензимидазолов] на основе бис-[*o*-нитрогалоид ариленов] и диаминов с использованием модифицированной восстановительной полигетероциклизации, позволяющей получать высокомолекулярные полимеры в гомогенных условиях.

Продолжая ранее начатые исследования [1] в области синтеза поли-[(1,2-диарил)бензимидазолов] (ПБИА) модифицированной восстановительной полигетероциклизацией, мы распространяли этот метод на ряд не использованных ранее мономеров с целью изучения влияния строения исходных соединений на протекание процессов синтеза полимеров и свойства ПБИА.

Полигетероциклизацию проводили в соответствии со следующей общей схемой:

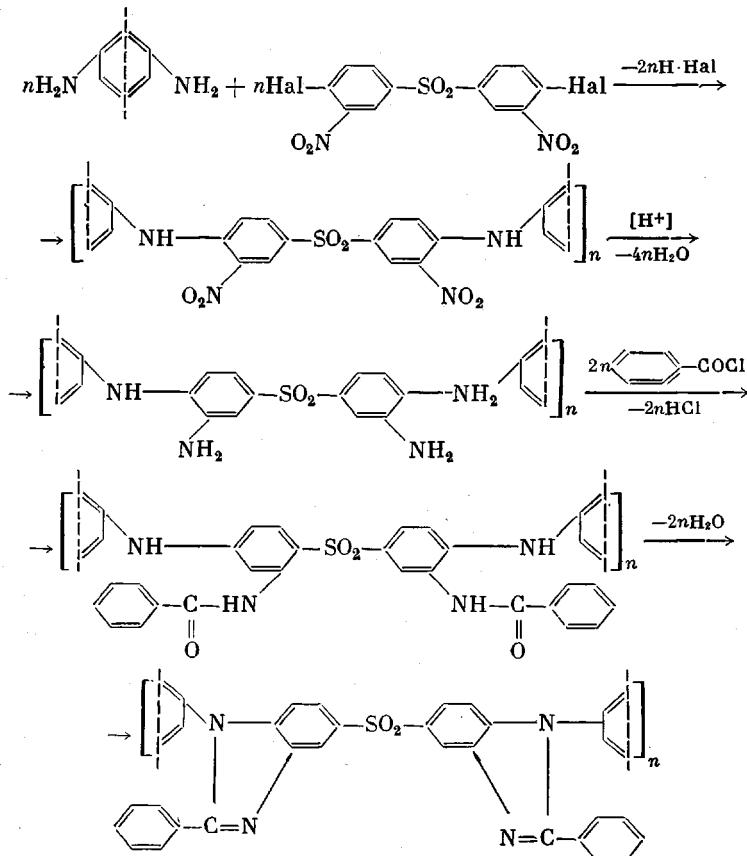


Таблица 1  
Условия синтеза и свойства ПНА на основе соединения I

Диамин	Условия синтеза ПНА *				Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ , дл/г
	растворитель	акцептор кислоты	T, °C	время, часы		
II	N-метил-2-пирролидон	Триэтиламин	175	6	98	1,10
	ДМФ	»	150	6	95	0,10
	ДМАА	»	160	6	95	0,42
	Хинолин	»	160	6	Не образуется	Не образуется
	ДМСО	»	150	6	95	0,08
	»	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	150	8	95	0,05
	N-метил-2-пирролидон	Пиридин	175	10	95	0,36
III	N-метил-2-пирролидон	Триэтиламин	170	6	98	1,02
	N-метил-2-пирролидон	ДМАА	160	6	95	0,28
	ДМСО	»	150	6	95	0,08
	ДМФ	Хинолин	150	12	95	0,10
	N-метил-2-пирролидон	»	175	12	95	0,17

\* Концентрация мономеров 2,5 моль/л.

Таблица 2  
Условия синтеза и свойства ПНА, синтезированных  
в N-метил-2-пирролидоне в присутствии триэтиламина

3,3'-Динитро-4,4'-дигалогендифенилсульфон	Диамин	Условия синтеза ПНА			Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ , дл/г
		T, °C	время, часы	концентрация мономеров, моль/л		
I	VI	175	6	2,8	92	0,1
	V	175	6	2,5	98	1,25
	II	160	3	2,5	99	1,35
	III	160	3	2,5	99	1,18
	VI	160	3	3,0	95	0,25
	V	160	3	2,5	99	1,47

Первая стадия получения ПБИА — синтез поли-(o-нитро)аминов (ПНА) — относится к сравнительно малоизученной в химии полимеров реакции нуклеофильного замещения — взаимодействию активированных дигалогенариленов с ароматическими диаминами [1—3]. В соответствии с результатами работ [1—3] эта реакция была проведена в условиях высокотемпературной поликонденсации в среде полярных высокоосновных растворителей в присутствии акцепторов галогенводорода.

Изучение влияния природы используемых растворителей и акцепторов галогенводорода, а также условий проведения реакции на вязкостные характеристики ПНА было проведено на примере взаимодействия 3,3'-динитро-4,4'-дихлордифенилсульфона (I) с 4,4'-диаминодифенилоксидом (II) и 4,4'-диаминодифенилметаном (III). Основные результаты исследований, представленные в табл. 1, показали, что в обоих случаях наиболее эффективным растворителем оказался N-метил-2-пирролидон, наиболее эффективным акцептором — триэтиламин, а оптимальными условиями процесса — температурный интервал 170—175°, суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л и продолжительность реакции 6 час.

Оптимальные условия реакции несколько отличаются от условий синтеза полимеров аналогичного строения, предлагаемых в работе [3]. В частности, попытки осуществления синтеза ПНА в среде ДМСО не привели к получению высокомолекулярных продуктов, что может быть связано со

значительным вкладом побочной реакции взаимодействия растворителя с соединением I.

В условиях, оптимальных для получения ПНА на основе диаминов II и III, был осуществлен синтез ПНА на основе *m*-фенилendiамина (IV), 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона (V) и 4,4'-диаминодифенилсульфона (VI); полученные результаты приведены в табл. 2.

Сопоставление данных табл. 1 и 2 свидетельствует о том, что наиболее высокомолекулярные полимеры образуются при взаимодействии соединения I с диаминами II, III и V, тогда как при взаимодействии этого же мономера I с диаминами IV и VI получить полимеры высокой молекулярной массы не удалось. Эти результаты можно объяснить определяющим влиянием на реакции синтеза ПНА двух факторов: основности используемых ароматических диаминов [4, 5] и гомогенности реакционной массы.

Поли-(*o*-нитро)амины на основе используемых полиядерных диаминов, содержащих «мостиковые» группировки (II, III, VI, V), оставались в реакционных растворах в течение всего поликонденсационного процесса, тогда как полимер на основе диамина IV выделялся из реакционного раствора на ранних стадиях реакции. С другой стороны, согласно имеющимся данным [4, 5], соединение VI по основности значительно уступает трем остальным полиядерным диаминам, обладающим оптимальной основностью — достаточно высокой для получения на их основе высокомолекулярных продуктов и достаточно низкой для того, чтобы не вступать в реакцию солеобразования с выделяющимся галогенводородом [3].

Вероятно, более приемлемым по сравнению с соединением I сомономером в реакциях получения ПНА с использованием низкоосновных диаминов является 3,3'-динитро-4,4'-дифтордифенилсульфон (VII), обладающий, согласно [6, 7], более высокой электрофильной реакционной способностью. Использование мономера VII позволило получить полимер (хотя и обладающий невысокими вязкостными характеристиками) на основе диамина VI, а на основе остальных полиядерных диаминов были получены ПНА со значительно более высокими вязкостными характеристиками по сравнению с полимерами на основе соединения I, причем синтез ПНА был проведен в более мягких условиях (табл. 2).

Строение полученных ПНА было подтверждено данными ИК-спектрального анализа; так, в ИК-спектрах полимеров содержатся максимумы поглощения в областях 1540, 1350  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ) и 3400–3300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}$ ) [8], полностью аналогичные максимумам поглощения соответствующих модельных соединений [9].

Синтезированные ПНА растворялись в ДМФ, ДМАА, ДМСО, N-метил-2-пирролидоне и гексаметилфосфорамиде. Из растворов ПНА в указанных растворителях были получены прочные эластичные пленки.

Согласно данным динамического ТГА, поли-(*o*-нитро)амины теряли 10% исходного веса в температурном интервале 300–350°.

Восстановление ПНА в поли-(*o*-амино)амины было по аналогии с работой [1] осуществлено обработкой реакционных растворов ПНА восстановленным железом в присутствии сухого HCl в температурном интервале 150–160°. Следует отметить, что рассматриваемый процесс в меньшей степени зависит от условий его проведения по сравнению с реакциями восстановления поли(*o*-нитро)амидов [10] и поли-(*o*-нитро)эфиров [11], поскольку ПНА менее чувствительны к кислотному гидролизу.

Строение поли-(*o*-амино)аминов было подтверждено данными ИК-спектрального анализа: в ИК-спектрах полимеров содержатся максимумы поглощения в областях 3480, 3400–3300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$ ), [8], полностью аналогичные максимумам поглощения соответствующих модельных соединений [9], и практически отсутствуют максимумы поглощения, приписываемые нитрогруппам. Основные свойства поли-(*o*-амино)аминов приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Свойства поли-(*o*-амино)аминов и поли-(*o*-бензамидо)аминов  
на основе соединения I**

Диамин	Поли-( <i>o</i> -амино)амины				Поли-( <i>o</i> -бензамидо)амины			
	$\eta_{\text{пр.}}$ , дЛ/г	$T_{\text{разл.}}$ , °C	свойства пленок		$\eta_{\text{пр.}}$ , дЛ/г	$T_{\text{разл.}}$ , °C	свойства пленок	
			$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %			$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
II	1,38	325	900	4,2	1,51	290	820	4,4
III	1,24	350	1025	3,8	1,72	315	980	4,1
V	1,43	320	1030	4,5	1,40	285	1000	4,6

Таблица 4

**Свойства ПБИА, синтезированных на основе соединения I**

Диамин	Выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$ , дЛ/г	$T_{\text{размягч.}}$ , °C	$T_{\text{разл.}}$ , °C	Свойства пленок	
					$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
II	85	1,72	310–330	470	950	3,9
III	85	2,34	335–350	490	1040	3,3
VI	72	0,21	300–315	495	—	—
V	85	2,27	315–330	450	1050	4,0

Бензоилирование поли-(*o*-амино)аминов, приводящее к образованию поли-(*o*-бензамидо)аминов, было осуществлено путем обработки реакционных растворов полимеров эквимольным количеством хлористого бензоила в присутствии триэтиламина при 20° в течение 2 час.

Строение полученных поли-(*o*-бензамидо)аминов было подтверждено данными ИК-спектрального анализа: в ИК-спектрах полимеров содержатся максимумы поглощения в областях 1640 (CO амида) и 3400–3300 см<sup>-1</sup> (NH) [8], полностью аналогичные максимумам поглощения соответствующих модельных соединений [9]. Основные свойства поли-(*o*-бензамидо)аминов приведены в табл. 3.

Циклизация поли-(*o*-бензамидо)аминов в соответствующие ПБИА была осуществлена путем обработки реакционных растворов полимеров хлористым водородом в температурном интервале 150–160° в течение 3 час.

В ИК-спектрах синтезированных ПБИА содержатся максимумы поглощения в областях 1630, 1595, 1460, 1440, 1390 и 770 см<sup>-1</sup>, характерные для бензимидазольного цикла [12], что полностью соответствует максимумам поглощения модельных соединений [9]. Основные свойства ПБИА приведены в табл. 4.

Согласно данным динамического ТГА (воздух,  $\Delta T=5$  град/мин), ПБИА теряют 5% исходного веса в температурном интервале 450–490°, т. е. сравнимы по термостойкости с известными ПБИА [13].

**Исходные вещества.** Соединение I получали и очищали согласно методике [14]; т. пл. 202–203° (по лит. данным [14], т. пл. 202°).

Соединение VII получали и очищали согласно методике [15]; т. пл. 194–195° (по лит. данным [15], т. пл. 193–194°).

Ароматические диамины получали и очищали в соответствии с методикой [16].

N-метил-2-пирролидон и триэтиламин очищали в соответствии с методикой [17].

**Полимеры.** В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, барботером для инертного газа, термометром и загрузочной воронкой, помешали 0,01 моля диамина, 0,01 моля 3,3'-динитро-4,4'-дигалогенидфенилсульфона и 8 мл свежеперегнанного метилпирролидона. При перемешивании в токе азота в раствор вводили 0,02 моля триэтиламина, затем температуру в течение 1,5 часа поднимали до 175° и выдерживали в течение 6 час. до образования темно-красного однородного раствора. Затем 1 мл этого раствора выливали в дистиллированную воду, получая ярко-оранжевые волокна ПНА. В оставшийся реакционный раствор помещали 5,0 г

восстановленного железа и начинали пропускать HCl. За счет теплоты экзотермической реакции, а затем внешнего обогревания температура смеси поднималась до 150° и выдерживалась на этом уровне в течение 1,5 часа (до полного израсходования железа); при этом постепенно раствор окрашивался в светло-зеленый цвет. По окончании процесса восстановления реакционный раствор охлаждали до 40°, затем 1 мл его выливали в дистиллированную воду, получая бежевые волокна поли-(*o*-амино)амина. В оставшийся реакционный раствор полимера при 20° и интенсивном перемешивании вводили 0,02 моля триэтиламина и 0,02 моля свежеперегнанного хлористого бензоила. Процесс бензоилирования продолжали в течение 2 час. при температуре не выше 20°, получая однородный раствор. 1 мл реакционного раствора выливали в дистиллированную воду, получая светло-бежевые волокна поли-(*o*-бензамино)амина. В оставшийся раствор пропускали HCl в течение 15 мин. с постепенным увеличением температуры до 150° и выдерживали при перемешивании в течение 3 час. После этого реакционный раствор охлаждали до 50°, пропускали через стеклянный фильтр и выливали в дистиллированную воду, получая при этом серые волокна ПБИА. Полимер отфильтровывали, промывали холодной, а затем горячей водой до нейтральной реакции и экстрагировали ацетоном, после чего сушили в вакууме при 100° до постоянного веса. Выход полимера количественный. Аналогичным образом при необходимости выделяли и сушили все вышеописанные преполимеры.

Вязкостные характеристики полученных полимеров определяли в смеси тетрахлорэтан – фенол (3 : 1) при 25°.

Тбилисский государственный университет  
Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, И. М. Гвердцители, Д. С. Тугуши, А. С. Шубашвили, Докл. АН СССР, 240, 346, 1978.
2. D. Braun, J. Polymer Sci., B6, 415, 1968.
3. J. Imai, M. Ueda, K. Otaira, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 1457, 1977.
4. Б. А. Королев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Реакцион. способы. органич. соед., 8, 681, 1971.
5. Л. Н. Балятинская, Ю. Ф. Миляев, В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, А. М. Берлин, М. К. Кереселидзе, Р. С. Табидзе, Докл. АН СССР, 238, 862, 1978.
6. I. J. Bunnett, E. W. Garbisch, K. M. Pruitt, J. Amer. Chem. Soc., 79, 385, 1957.
7. R. E. Parker, Adv. Fluorine Chem., 3, 63, 1963; Chem. Abstrs., 60, 7882, 1964.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, Д. С. Тугуши, С. Н. Леонтьева, Химия гетероциклич. соед., 252, 1973.
10. В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, И. М. Гвердцители, Л. Г. Кипиани, А. М. Берлин, Д. С. Тугуши, Т. В. Лека, Докл. АН СССР, 237, 1370, 1977.
11. В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, И. М. Гвердцители, Д. С. Тугуши, З. Ш. Джапаридзе, Г. М. Цейтлин, А. Я. Чернихов. Докл. АН СССР, 240, 873, 1978.
12. Физические методы в химии гетероциклических соединений, под ред. А. Р. Катрицкого, «Химия», 1966, стр. 248.
13. Д. С. Тугуши, В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, В. Г. Данилов, Г. М. Черкасова, Г. М. Цейтлин, Высокомолек. соед., A15, 969, 1973.
14. F. Ullmann, J. Korselt, Ber., 40, 643, 1907.
15. H. Zahn, H. Zuber, Chem. Ber., 86, 172, 1953.
16. Дж. Престон, Х. Бах, Дж. Клементс, гл. 7, В кн. Мономеры для поликонденсации, под ред. Дж. К. Стилла и Т. В. Кэмпбела. «Мир», 1976.
17. В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, Д. С. Тугуши, З. Ш. Джапаридзе, И. М. Гвердцители, А. Я. Чернихов, Г. М. Цейтлин, Высокомолек. соед., A21, 8, 1979.

#### THE SYNTHESIS OF POLY-[(1,2-DIARYL)BENZIMIDASOLS] BY MEANS OF MODIFIED REDUCTIVE POLYHETEROCYCLIZATION

Rusanov A. L., Tugushi D. S., Shubashvili A. S., [Gverdstiteli I. M.],  
Korshak V. V.

#### Summary

The method for the synthesis of poly-[*(1,2-diaryl)benzimidasols]*] based on bis-[*(o-nitrohaloid)arylenes*] and diamines by use of modified reductive polyheterocyclization has been elaborated allowing to obtain high molecular polymers under the homogeneous conditions.