

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ.

№ 7

1981

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ
НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДОВ
КЕТО- И СУЛЬФОН-*bis*- (4,5-ДИКАРБОКСИНАФТИЛА-1)**

*Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х.,
Миронов Г. С., Москвичев Ю. А., Колобов Г. В.,
Коршак Е. В.*

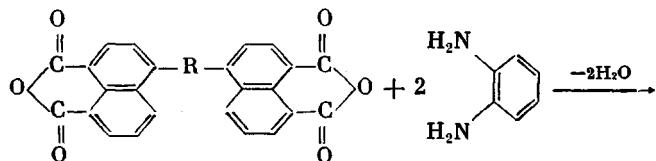
Взаимодействием диангидридов кето- и сульфон-*bis*- (4,5-дикарбоксинафтила-1) с 3,3',4,4'-тетрааминодифениловым эфиrom в условиях высокотемпературной каталитической поликлоконденсации, получены не описанные ранее полинафтоиленбензимидазолы и определены их некоторые характеристики. Синтезированы моделирующие их соединения *bis*- (1',8-нафтоилен-1,2-бензимидазольного) ряда. На основе вышеперечисленных диангидридов и 2,2-*bis*-(3,4-диаминофенил)гексафторпропана получены полинафтоиленбензимидазолы, растворимые в N-метил-2-пирролидоне и растворителях фенольного типа.

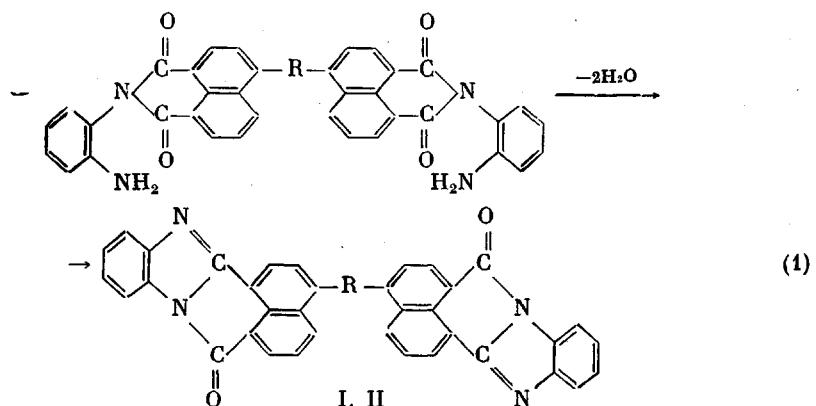
Полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) — один из наиболее перспективных классов частично-лестничных полимеров [1–5]. Растворимость этих систем в сильных кислотных растворителях приводит к получению из них волокон [6–9], а высокие молекулярные массы [10] и степени циклизации ПНБИ [11, 12] определяют высокие деформационно-прочностные характеристики целевых изделий.

Дальнейшее развитие технологии этого класса полимеров существенно затруднено нерастворимостью этих систем в органических растворителях, а также практически совпадением температур размягчения с областью интенсивной термодеструкции [13]. Поэтому в рамках настоящего исследования нами была предпринята попытка синтеза новых структур ПНБИ, характеризующихся улучшенной перерабатываемостью в изделия либо вследствие повышенной растворимости, либо существенного различия между температурами размягчения и деструкции.

Поставленную задачу решали путем замены диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, традиционно используемого при синтезе ПНБИ [1–5], на соответствующие производные кето- и сульфон-*bis* (4,5-дикарбоксинафтила-1) [14, 15].

Синтезу полимеров предшествовало проведение модельных реакций в условиях каталитической высокотемпературной циклоконденсации в *m*-крезоле, идентичных условиям синтеза модельных соединений [16] на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, по следующей общей схеме:





$\text{R} = -\text{CO}-$ (I) и $- \text{SO}_2-$ (II).

При этом с высокими выходами были получены не описанные ранее бис-(1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазолы), строение которых подтверждало данными элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии (табл. 1). Так, в ИК-спектрах соединений I и II содержатся максимумы поглощения в области $1710-1715 \text{ см}^{-1}$, характерные для связи CO нафтоиленбензимидазольного цикла, и максимумы поглощения при 1460 и 1600 см^{-1} , присущие связям C=N нафтоиленбензимидазольного цикла [17]; при этом в спектрах отсутствуют максимумы поглощения в области 1680 см^{-1} , характерные для CO шестичленного имидного цикла (максимум поглощения в ИК-спектре соединения I в области 1680 см^{-1} соответствует связи CO кето-бис-нафтила), а также максимумы поглощения, характерные для NH_2 -группы *o*-аминоимидных фрагментов. Структуру полученных соединений в общем виде можно представить в виде трех изомеров, возникновение которых обусловлено сравнительной близостью положительных зарядов на карбонильных атомах углерода шестичленного ангидридного цикла, подверженных нуклеофильной атаке в первую очередь

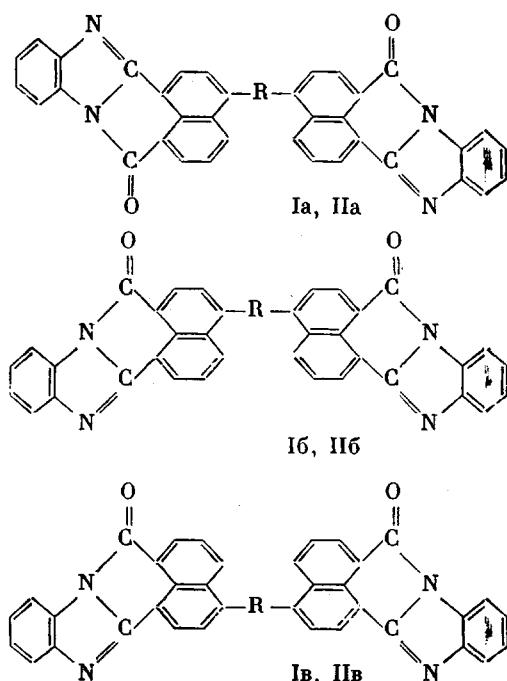
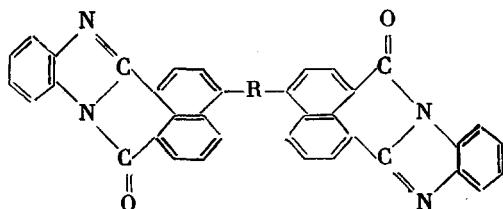


Таблица 1

Некоторые характеристики бис-(1',8'-нафтил-1,2-бензимидазолов)



R	Брутто-формула	Элементный анализ, % (найдено/вычислено)				УФ-спектры (H ₂ SO ₄ , c=10 ⁻⁵ моль/л)		Выход, %	T.° пл.	
		C	H	N	S	λ, нм	lg ε		до возгонки	после возгонки
-CO-	C ₃₇ H ₁₈ N ₄ O ₃	78,8	3,0	10,5	—	240	4,79	92	285–328	325–327
		78,4	3,2	10,1	—	302	4,06			
-SO ₂ -	C ₃₈ H ₁₈ N ₄ O ₄ S	71,0	3,0	9,0	5,8	221	5,0	85	439–440	
		71,7	3,0	9,3	5,3	249	4,90			
						295	4,41			
						328	4,65			
						414	4,82			

Таблица 2

Некоторые характеристики ПНБИ-CO-O, ПНБИ-SO₂-O

Полимер	η _{пр} , дл/г	УФ-спектры (H ₂ SO ₄ , c=10 ⁻⁵ моль/л)		Выход, %
		λ _{макс} , нм	lg ε _{макс}	
ПНБИ-CO-O	1,6	305 432	4,32 4,53	Количественный
ПНБИ-SO ₂ -O	0,8	304 416	4,40 4,58	»

Таблица 3

Некоторые характеристики ПНБИ-F

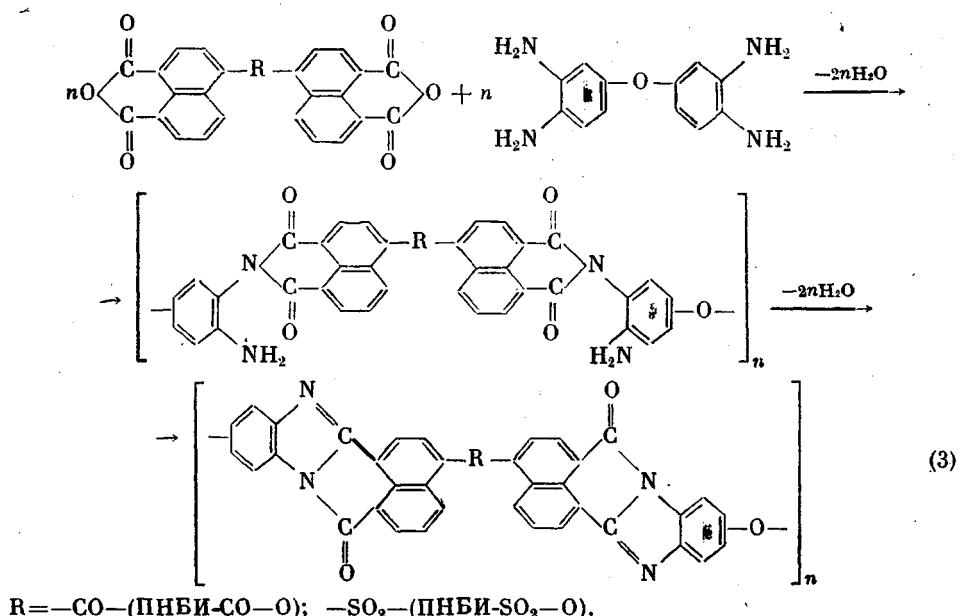
Полимеры	η _{пр} , дл/г	УФ-спектры (H ₂ SO ₄ , c=10 ⁻⁵ моль/л)	
		λ _{макс} , нм	lg ε _{макс}
ПНБИ-F-CO	0,35	300 420	4,32 4,72
ПНБИ-F-SO ₂	0,35	222 295 412	4,77 4,14 4,53

Естественно, что изомерный состав будет сдвинут в сторону структур, соответствующих первичной нуклеофильной атаке по карбонильному атому углерода с большим положительным зарядом. По всей видимости, подтверждением наличия изомерных структур является широкий интервал плавления соединения I (табл. 1). Сужение этого интервала до 2°

(табл. 1) после высоковакуумной сублимации при $300^{\circ}/10^{-3}$ тор можно отнести за счет преимущественной возгонки одного из изомеров (табл. 1).

Узкий интервал температуры плавления соединения II, не подвергнутого дополнительной очистке после выделения из реакционного раствора, вероятно, является следствием влияния электроноакцепторной сульфогруппы, вызывающего преимущественное образование структур типа IIб.

Синтез полимеров на основе диангидридов кето-бис-(4,5-дикарбокси-нафтила-1), сульфон-бис-(4,5-дикарбоксинафтила-1) и наиболее доступного из бис-(*o*-фенилендиаминов) — 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира — был осуществлен в условиях катализитической поликликолонденсации в *m*-крезоле [18, 19] по следующей общей схеме:



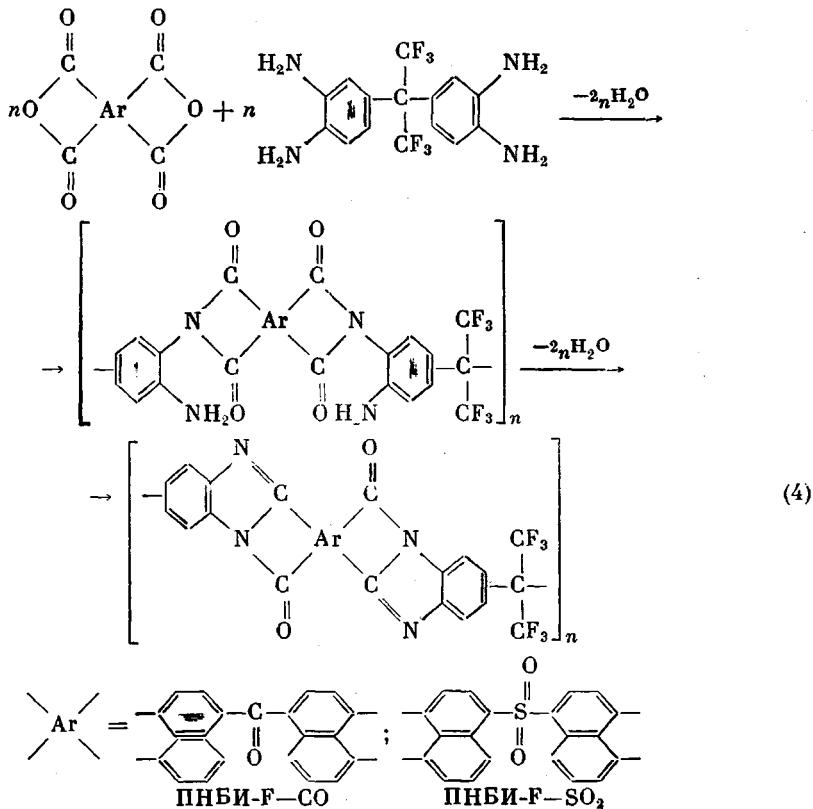
В ИК-спектре ПНБИ-SO₂-O присутствует полоса поглощения при 1750 см^{-1} , характерная для $-CO-$ шестичленного ангидридного цикла, что свидетельствует о низкой молекулярной массе синтезированного ПНБИ. В остальном ИК- и УФ-спектральные характеристики полученных полимеров находятся в согласии со спектрами соответствующих модельных соединений (табл. 1, [16]), что свидетельствует об их высоких степенях циклизации. Некоторые характеристики синтезированных полимеров приведены в табл. 2.

По данным динамического ТГА температура 10%-ной потери массы синтезированных ПНБИ совпадает с соответствующими данными, имеющимися в литературе [1–5].

По данным термомеханического анализа (табл. 2), температура размягчения ПНБИ-CO-O по сравнению с аналогичными характеристиками ПНБИ на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты понизилась ~ на 80° , а ПНБИ-SO₂-O осталась по-прежнему в области термодеструкции [1–5]. Синтезированные ПНБИ растворимы только в сильных кислотных растворителях. Таким образом, выше рассмотренный подход не привел к улучшению переработываемости ПНБИ.

Более обнадеживающие результаты были получены при введении через аминную компоненту в основные цепи макромолекул ПНБИ гексафторизопропилиденовой группировки, сообщающей растворимость ПНБИ на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, в растворителях фенольного типа [20].

Синтез ПНБИ на основе диангидридов кето-*bis*-(4,5-дикарбоксинафтила-1), сульфон-*bis*-(4,5-дикарбоксинафтила-1), и 2,2-*bis*-(3,4-диаминофенил)гексафторпропана был осуществлен в условиях катализитической поликлоконденсации [20] по следующей общей схеме:



Расположение максимумов поглощения в УФ- и ИК-спектрах синтезированных полимеров (табл. 3) полностью совпадает с местом нахождения соответствующих максимумов в УФ- и ИК-спектрах моделирующих их соединений [16] (табл. 1). Наряду с этим наблюдается полное отсутствие максимумов поглощения, характерных для промежуточных структур, что указывает на высокую степень циклизации полученных систем. Полимеры ПНБИ-F-CO и ПНБИ-F-SO₂ растворяются в *m*-крезоле, N-метил-2-пирролидоне, H₂SO₄, смеси ТХЭ : фенол (3 : 1).

Термические характеристики синтезированных ПНБИ-F лежат в тех же областях, что и для других ПНБИ [1–5]. По данным термомеханического анализа, температура размягчения ПНБИ-F не понизилась, однако введение гексафторизопропилиденовой группировки привело к качественному скачку растворимости полученных полимеров (табл. 3). Синтезированные ПНБИ-F растворяются не только в растворителях фенольного типа, но и в N-метил-2-пирролидоне.

Диангидрид кето-*bis*-(4,5-дикарбоксинафтила-1) получали и очищали согласно методике [14]: выход 15%; т. пл. 346–348° (лит. [14]: т. пл. 346–348°).

Синтез диангидрида сульфон-*bis*-(4,5-дикарбоксинафтила-1) осуществляли по следующей методике. Получение 1,1'-диаценафтилсульфона. В колбу помещали 25,2 г (0,2 моля) диметилсульфата и нагревали при перемешивании до 75°, прикалывали 16 г (0,2 моля) стабилизированного серного ангидрида. Перемешивание продолжали в течение 1 ч, затем понижали температуру до 55–60° и вводили еще 16 г (0,2 моля) серного ангидрида. Смесь, состоящую из диметилсульфата и серного ангидрида, охлаждали до 25° и отсасывали в капельную воронку. В колбу загружали 61,7 г (0,4 моля) аценафтина, 150 мл тетрахлорэтана и при 25–30° прикалывали в течение

20 мин смесь из капельной воронки. После этого поднимали температуру до 65–70° и перемешивали в течение 2 ч. Реакционную массу выливали в воду, отмывали углеводородный слой до нейтральной реакции, а затем осушали CaCl_2 . После этого отгоняли под вакуумом тетрахлорэтан. Полученный осадок кипятили 2 раза в 50 мл изопропилового спирта, для удаления непрореагировавшего аценафтиена. Выход 19,3%, т. пл. 231–233° (из смеси диоксан: вода). Найдено, %: С 77,36; Н 4,93. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 77,84; Н 4,86.

Окисление 1,1'-диацинафтилсульфона. В колбу помещали 3,7 г (0,01 моля) 1,1'-диацинафтилсульфона, 200 мл пиридина и 0,25 мл бромбензола и поднимали температуру до 65°. Одновременно, в течение 30 мин прикашивали 23 мл 10%-ного раствора NaOH и присыпали 15,8 г (0,1 моля) KMnO_4 . Далее реакционную массу выдерживали при этой температуре еще 30 мин, отфильтровывали осадок на складчатом фильтре и тщательно промывали его водой.

Далее ко всему фильтрату добавляли HCl (кислоту) до слабо кислой среды; выпавший при этом желтый осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой и высушивали. Циклизацию полученного продукта осуществляли при 160°/2 тор в течение 7 ч. Выход 95%, т. пл. (из бензонитрила) 376–378° (лит. [15]: т. пл. 400°).

Найдено, %: С 62,58; 62,78; Н 2,38; 2,24; S 6,77; 6,79. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{S}$. Вычислено, %: С 62,88; Н 2,19; S 6,99.

Синтез бис-(1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазолов) осуществляли взаимодействием соответствующих диангидридов кето- и сульфон-бис-(4,5-дикарбоксинафтила-1) с о-фенилендиамином по методике [16].

Синтез ПНБИ-О-CO и ПНБИ-O-SO₂ проводили по следующей методике. В реактор, помещали при 70° 0,8060 г. (0,0035 моля) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира 0,0035 моля одного из диангидридов кето-бис-(4,5-дикарбоксинафтила-1) или сульфон-бис-(4,5-дикарбоксинафтила-1), 0,4692 г (0,0038 моля) бензойной кислоты и заливали 20 мл свежеперегнанного *m*-крезола. При постоянном перемешивании поднимали температуру до 160°; при этой температуре реакцию проводили в течение 10 ч. Полимер, вышавший в процессе реакции в виде тонкодисперсного порошка, отфильтровывали, промывали и экстрагировали этанолом, а затем сушили при 100°/2 тор. Выход полимеров количественный.

Синтез ПНБИ-F-SO₂ и ПНБИ-F-CO осуществляли по методике работы [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М. Термостойкие полимеры на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и тетрааминов.— Успехи химии, 1971, т. 40, № 3, с. 513.
2. Korsak V. V., Rusanov A. L., Pleva L. Kh. Benzimidazolringe oder deren Kombinationen mit anderen cyclischen Systemen in der Hauptkette enthaltende polymere.— Faserforsch. und Textil., 1977, v. 28, № 8, p. 371.
3. Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Иремашвили Ц. Г. Трехстадийный метод синтеза лестничных полигетероариленов.— Успехи химии, 1977, т. 46, № 1, с. 152.
4. Русанов А. Л. Лестничные полигетероарилены — успехи и проблемы.— Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 115.
5. Korszak W. W., Rusanov A. L. Nowości w dziedzinie syntezy pdimerów heterocyclicznych o dużej stabilności termicznej.— Polimery, 1979, v. 24, № 3, p. 75.
6. Gloor W. H. Fiber formation and drawing of poly-(bisbenzimidazobenzophenanthroline).— Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1966, v. 7, № 2, p. 819.
7. Van Deusen R. L. Benzimidazobenzophenanthroline polymers.— J. Polymer Sci., 1966, v. 8, № 3, p. 211.
8. Pat. 3.562.380 (USA). Chem. Abstrs, 1971, v. 74, № 26, 143200d.
9. Термо-жаростойкие и негорючие волокна / Под ред. Конкина А. А. М.: Химия, 1978, с. 163.
10. Berry G. C. Dilute and Concentrated Solutions of a Heterocyclic Polymer. Discuss.— Faraday Soc., 1970, v. 49, № 1, p. 121.
11. Arnold F. E., Van Deusen R. L. Preparation and properties of high-molecular-weight, soluble oxobez [de] imidazobenzimidazoisoquinoline ladder polymer.— Macromolecules, 1969, v. 2, № 5, p. 497.
12. Телешова А. С., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. Масс-спектрометрическое изучение поведения полибензимидазопирролонов и полипиромеллитимидов при повышенных температурах.— Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2309.
13. Arnold F. E. New Benzimidazophenanthroline polymers.— Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1975, v. 16, № 1, p. 251.
14. Dziewonski K., Grünberg B., Schornowna J. Ze studjow nad kwasami acenaftenosulfonowemi 1,0 pochodnych kwasu acenafteno-3-sulfonowegostudien über Acenaphthen-sulfosäuren (1) Derivate der Acenaphthen-3-sulfosäure.— Bull. Int. Acad. Polon. Sci. Letters, 1930, v. A, № 5, p. 518.
15. Dziewonski K., Kahl W., Kovozozowska W., Wulffsohn A. O syntezach 4,4'-dwuacenaftylometanu i 4,4'-dwuacenaftyloketonu oraz o reakcjach utlenienia.— Roczn. Chem., 1933, v. 13, № 1, p. 154.

16. Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырхаева Ф. И. Химия гетероциклических соединений. 1979, № 7, с. 968.
17. Berry G. C., Fox T. G. Properties of heterocyclic condensation polymers.— J. Macromol. Sci. Chem., 1969, v. 3, № 6, p. 1125.
18. А. с. 652194 (СССР). Способ получения полинафтоиленбензимидазолов / Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х.— Опубл. в Б. И., 1979, № 10, с. 108.
19. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырхаева Ф. И. Синтез полинафтоиленбензимидазолов высокотемпературной полициклоконденсацией в органических растворителях.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 68.
20. А. с. 587139 (СССР). Способ получения полинафтоиленбензимидазолов / Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лившиц Б. Р., Дымшиц Т. Х., Авакова Н. А.— Опубл. в Б. И., 1978, № 1, с. 70.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
19.V.1980

**SYNTHESIS OF POLYNAPHTHOYLENEBENZIMIDAZOLES
ON THE BASIS OF DIANHYDRIDES
OF KETO- AND SULFONE-*bis*-(4,5-DICARBOXYNAPHTYL-1)**

*Rusanov A. L., Berlin A. M., Fidler S. Kh.,
Mironov G. S., Moskvitchev Yu. A., Kolobov G. V.,
Korshak V. V.*

Summary

By the interaction of dianhydrides of keto- and sulfone-*bis*-(4,5-dicarboxynaphthyl-1) with 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl ester in conditions of hightemperature catalytic polycyclocondensation the new polynaphtoylenebenzimidazoles have been synthesized and some their characteristics have been determined. Some model compounds of *bis*-(1,8'-naphthylene-1,2-benzimidazole) range were synthesized. On the basis of dianhydrides mentioned above and 2,2-*bis*-(3,4-diaminophenyl)hexafluoropropane polynaphthoylenebenzimidazoles soluble in N-methyl-2-pyrrolidone and solvents of phenol type are obtained.