

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ ПОЛИ[БЕНЗ(ДИ(ПИРИМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ))]
МЕТОДОМ КОМБИНИРОВАННОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ
ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ**

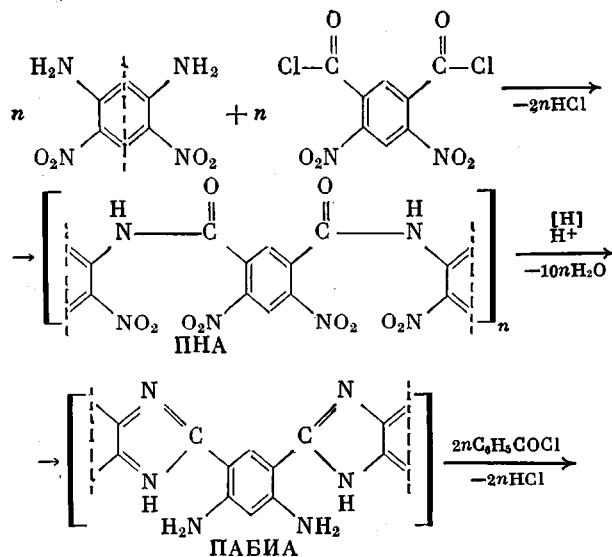
Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Щотадзе М. В.,
Кипиани Л. Г.

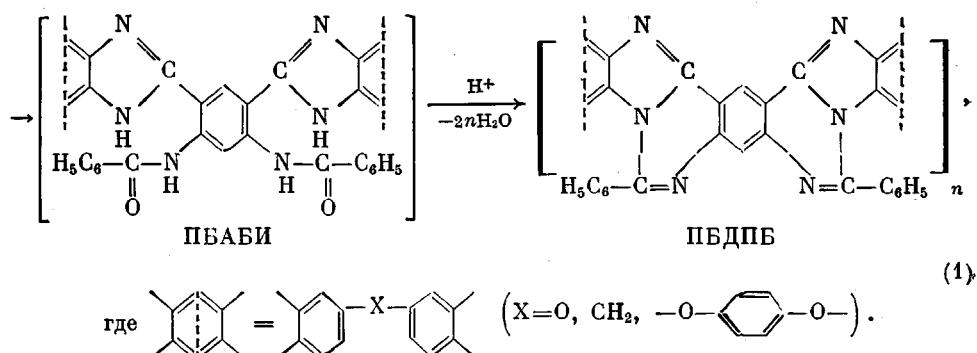
Поли-[бенз-(ди-(пириimidобензимидазолы))] синтезированы методом комбинированной восстановительной полигетероциклизации, основанной на взаимодействии дихлорангидрида 4,6-динитроизофталевой кислоты с *bis*-((*o*-нитро)анилинами), превращении полученных *o*-нитрозамещенных полiamидов в поли-(*o*-амино)бензимидазолы, бензоилировании последних по свободным аминогруппам и каталитической циклодегидратации образовавшихся поли-((*o*-бензамидо)бензимидазолов). Синтезированные поли-[бенз-(ди-(пириimidобензимидазолы))] обладают повышенной растворимостью в органических растворителях.

Ранее был осуществлен синтез поли-[бенз-(ди-(пириimidобензимидазолов))] (ПБДПБ) [1–4], основанный на двухстадийной реакции 1,3-ди-(бензимидазол-2-ил)-4,6-диаминобензола с ароматическими дикарбоновыми кислотами или их дихлорангидридами.

Полученные ПБДПБ [1–4] обладают высокими термическими характеристиками, однако они растворимы только в концентрированной серной кислоте, что предопределяет низкую перерабатываемость их в изделия; к тому же используемый диамин с бензимидазолильными *o*-заместителями является сравнительно труднодоступным веществом.

С целью устранения указанных недостатков синтеза ПБДПБ были предприняты попытки синтеза этих полимерных систем с применением метода комбинированной восстановительной полигетероциклизации [5]. Синтез ПБДПБ с применением указанного метода был осуществлен взаимодействием дихлорангидрида 4,6-динитроизофталевой кислоты (ДХА) с *bis*-((*o*-нитро)анилинами) с последующими реакциями полимераналогичных превращений полученных *o*-нитрозамещенных гетероцепных полимеров [6]





В качестве *бис*-((*o*-нитро)анилинов) использовали *бис*-(4-амино-3-нитрофенил)оксид (I), *бис*-(4-амино-3-нитрофенил)метан (II) и 1,4-*бис*-(4'-амино-3-нитрофенокси)бензол (III), обладающие наибольшей основностью в ряду этих соединений [7, 8].

Оптимальные условия первых стадий процесса (1) – синтеза поли(*o*-нитро)амидов (ПНА) изучали на примерах взаимодействия ДХА с *бис*-[(*o*-нитро)анилином] I. Результаты исследований показали, что ПНА с наибольшими вязкостными характеристиками получаются в среде N-метил-2-пирролидона (МП) при использовании эквимольного соотношения мономеров, концентрации исходных соединений 0,80–0,85 моль/л, температуре 20–25° и продолжительности реакции 3–4 ч. В аналогичных условиях синтезировали ПНА на основе *бис*-((*o*-нитро)анилинов) II и III.

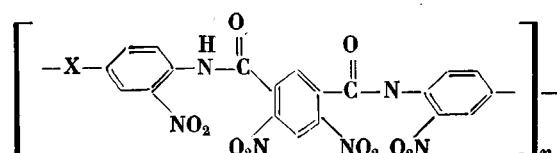
Строение полученных ПНА было подтверждено данными ИК-спектрального анализа. ИК-спектры всех ПНА содержат максимумы поглощения $\nu=3350$ –3300 (NH амида), 1670–1660 (CO амида), 1540–1515 и 1350–1340 (NO_2) см⁻¹.

Синтезированные ПНА являются порошкообразными продуктами темно-красного цвета, растворимыми в МП, гексаметилфосфорамиде (ГМФА), смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1) (табл. 1), а также серной и трифторуксусной кислотах; сравнительно низкие вязкостные характеристики ПНА (табл. 1) определяются, вероятно, пониженной нуклеофильностью исходных *бис*-((*o*-нитро)анилинов) [9].

Вторая стадия синтеза ПБДПБ на основе ПНА заключается в получении поли-((*o*-амино)бензимидазолов) (ПАБИА). Превращение ПНА в соответствующие ПАБИА было осуществлено методом восстановительной полигетероциклизации с использованием восстановленного железа с хлористым водородом по аналогии с работами [7, 8]. Определение оптимальных условий проведения восстановительной полигетероциклизации ПНА

Таблица 1

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



X	$\eta_{\text{пр.}}$, дЛ/г	T° разл	Растворимость в			
			N-МП	CF_3COOH	TXЭ : фенол	ГМФА
—O—	0,44	315	+	+	+	+
—CH ₂ —	0,38	305	+	+	+	+
—O—  —O—	0,41	300	+	+	+	+

Примечание. Здесь и в табл. 2–4: + растворим, ± растворим при нагревании.

на примере ПНА с $X=O$ (табл. 1) показало, что ПАБИА с наивысшими вязкостными характеристиками и ИК-спектрами, полностью идентичными ИК-спектрам соответствующих модельных соединений [10], был получен при восстановлении (циклизации) ПНА, в растворе МП при температуре 135–165° с двукратным количеством восстановленного железа (от веса полимера) при pH 2–3. Превращение других ПНА в ПАБИА было осуществлено в аналогичных условиях; основные характеристики полученных полимеров приведены в табл. 2.

Строение ПАБИА подтверждено данными ИК-спектрального анализа: в ИК-спектрах полимеров содержатся максимумы поглощения $\nu=3480$, 3400–3200 см⁻¹ (NH бензимидазола и NH₂) и полностью отсутствуют максимумы поглощения нитрогрупп и амидной связи.

Бензоилирование синтезированных ПАБИА, приводящее к образованию поли((o-бензамидо)бензимидазолов) (ПБАБИ), было осуществлено путем обработки свободных аминогрупп полимеров эквимольным количеством хлористого бензоила в присутствии ТЭА при 20–30° в течение 2–3 ч.

Строение полученных ПБАБИ подтверждено данными ИК-спектрального анализа. Бензоилирование ПАБИА сопровождалось исчезновением максимумов поглощения, характерных для аминных групп, и появлением максимумов поглощения $\nu=1670$ –1640 и 3300–3200 см⁻¹ (CO и NH амида соответственно).

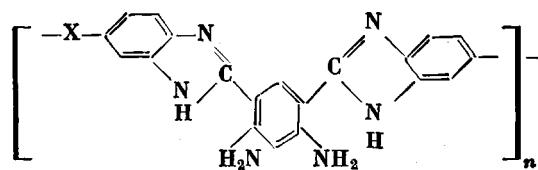
По данным динамического ТГА, все синтезированные ПБАБИ теряют до 7% от начального веса в температурном интервале 300–370°, что указывает на протекание процесса твердофазной циклизации o-амидобензимидазолильных фрагментов с образованием соответствующих гетероциклических структур [1–4]; разложение полимеров с максимальной скоростью наблюдается в температурном интервале 500–550°, в зависимости от их строения. Основные характеристики ПБАБИ приведены в табл. 3.

Циклизация ПБАБИ в соответствующие ПБДПБ была осуществлена термической обработкой реакционных растворов первых в температурном интервале 160–170° в присутствии хлористого водорода в течение 3–4 ч.

Строение синтезированных ПБДПБ подтверждено данными ИК-спектрального анализа; так, в ИК-спектрах полимеров содержатся максимумы поглощения в областях 1630–1620 см⁻¹ (C=N бензимидазольного цикла) и 1390–1380 см⁻¹ (–N–) и полностью отсутствуют максимумы поглощения, характерные для CO и NH амида, а также NH азольного цикла.

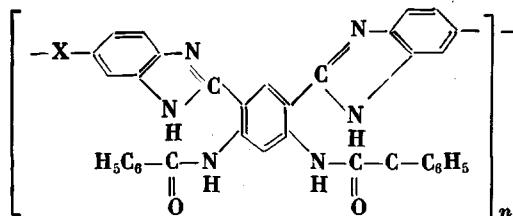
Проведение завершающей стадии синтеза ПБДПБ в мягких условиях, характерных для катализитических процессов синтеза полигетероариленов, в сочетании с наличием фенильных заместителей [11], определяют повышенную растворимость целевых полимерных систем в органических растворителях (табл. 4). В то же время осуществление циклизационного

Таблица 2
Некоторые характеристики поли-(o-амино)бензимидазолов



X	$\eta_{\text{пр.}}$ дл/г	T° разл	Растворимость в				
			H ₂ SO ₄	CF ₃ COOH	ТХЭ : фенол	ГМФА	МП
–O–	0,40	390	+	+	+	+	+
–CH ₂ –	0,32	375	+	+	+	+	+
–O–  –O–	0,37	380	+	+	+	+	+

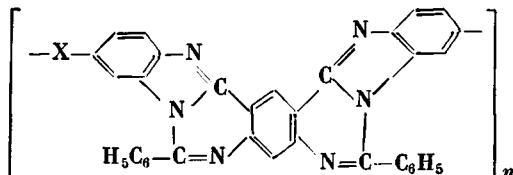
Таблица 3

Некоторые характеристики поли-((*o*-бензамидо)бензимидазолов)

X	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	Растворимость в				
		H_2SO_4	CF_3COOH	ТХЭ : фенол	ГМФА	МП
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	0,52	+	+	+	+	+
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \end{array}$	0,41	+	+	+	+	+
	0,43	+	+	+	+	+

Таблица 4

Некоторые характеристики поли-[((бенз-ди-(пиримидобензимидазолов))]



X	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	T° разл	Растворимость в				
				H_2SO_4	CF_3COOH	ТХЭ : фенол	ГМФА	МП
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	92	0,83	530	+	+	±	±	±
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \end{array}$	90	0,69	520	+	+	+	±	±
	92	0,63	500	+	+	+	+	±

процесса в катализитических условиях определяет высокую завершенность целевых структур, подтвержденную их ИК-спектральными характеристиками, и высокие термические характеристики этих полимеров (табл. 4).

Исходные вещества. Синтез и очистка ДХА были осуществлены согласно работе [12]; выход продукта 72%, т. пл. 105–106° (по данным работы [12] т. пл. 106°).

Бис-(*o*-нитро)анилины I–III получали и очищали по методике [13]. МП и ТЭА очищали в соответствии с методикой [14].

Полимеры. Синтез ПБДПБ осуществляли в соответствии с работой [15] с той разницей, что первую стадию процесса (взаимодействие 0,01 моля бис-((*o*-нитро)анилина) с 0,01 моля ДХА) проводили в среде 25 мл МП при 25°, а превращение образовавшихся ПНА в соответствующие ПАБИА осуществляли методом восстановительной полигетероциклизации; т. е. реакционный раствор ПНА обрабатывали смесью восстановленного железа с хлористым водородом при 135–165° до полного израсходования железа.

Приведенную вязкость растворов 0,05 г полимера в 10 мл смеси ТХЭ:фенол определяли при 25°.

Динамический ТГА полимеров проводили на дериватографе фирмы МОМ на воздухе при скорости подъема температуры 5 град/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Вулах Е. Л. Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 5, с. 1058.
2. Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh., Kereselidze M. K., Lekae T. V. Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 626.
3. Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Кереселидзе М. К., Джашвили Т. К., Лекае Т. В. В кн.: Тез. докл. Междунар. симпоз. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978, т. 3, с. 42.
4. Коршак В. В., Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Кереселидзе М. К., Джашвили Т. К., Лекае Т. В. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1979, т. 5, № 1, с. 27.
5. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 12, с. 2250.
6. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Чотадзе М. В. А. с. 734224 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 18.
7. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Берлин А. М., Тугуши Д. С., Лекае Т. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 6, с. 1370.
8. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Тугуши Д. С., Русанов А. Л. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 122.
9. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Кипиани Л. Г., Джапаридзе З. Ш., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1980, т. 6, № 2, с. 122.
10. Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Кереселидзе М. К., Коршак В. В. Химия гетероциклических соединений, 1977, № 9, с. 1274.
11. Коршак В. В., Русанов А. Л. Успехи химии, 1983, т. 52, № 5, с. 812.
12. Ruggli P., Schmid O. Helv. Chim. Acta, 1935, v. 18, № 2, p. 247.
13. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Стилла Дж. К., Кэмбелла Т. В. М.: Мир, 1976, с. 588.
14. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Гвердцители И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1855.
15. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Кереселидзе М. К. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 9, с. 1830.

Тбилисский
государственный
университет

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

Поступила в редакцию
2.I.1985

SYNTHESIS OF POLY[BENZO(DI(PYRIMIDOBENZIMIDAZOLS))] BY THE COMBINED REDUCTIVE POLYHETEROCYCLIZATION METHOD

Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S., Tsotadze M. V.,
Kipiani L. G.

Summary

Poly[benzo(di(pyrimidobenzimidazols))] have been synthesized by combined reductive polyheterocyclization based on the interaction of 4,6-dinitroisophthalic dichloride with bis-(*o*-nitro)anilines, transformation of obtained *o*-nitro-substituted polyamides into poly-((*o*-amino)benzimidazols), their benzoylation via free amino groups and catalytic cyclodehydratation of formed poly(*(o*-benzamido)benzimidazols). Synthesized poly[benzo(di(pyrimidobenzimidazols))] have elevated solubility in organic solvents.