

СТРУКТУРА

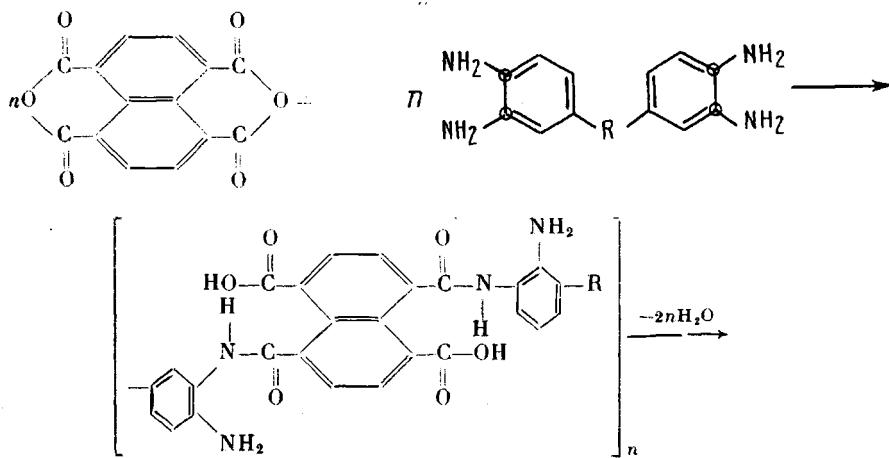
УДК 541.64:539.199

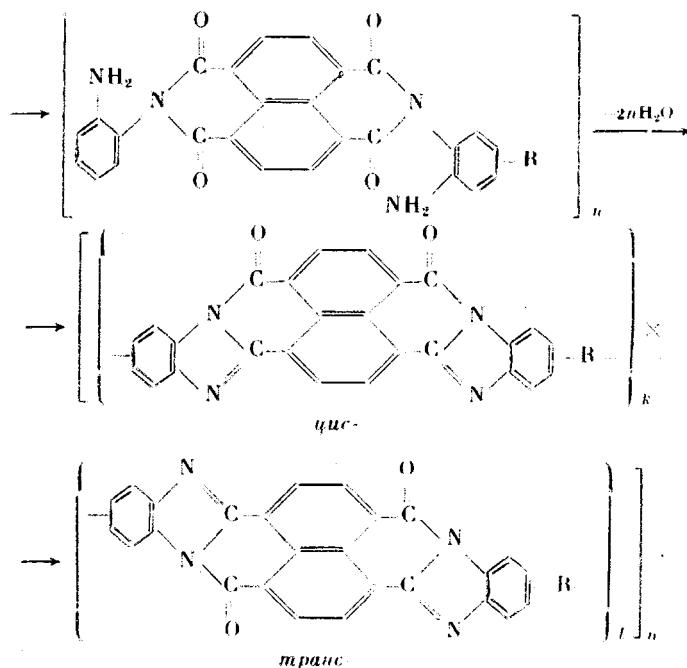
© 1992 г. И. И. Пономарев, И. А. Ронова, С. В. Линдеман,
А. Л. Рusanов, С. В. Виноградова, Ю. Т. Стручков

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРНОГО СОСТАВА НА РАВНОВЕСНУЮ ЖЕСТКОСТЬ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Анализируется изомерный состав полинафтоиленбензимидазолов. Проведено рентгеноструктурное исследование модельных *цикло*- и *транс*-изомеров *bis*-нафтоиленбензимидазолов. На основании полученных геометрических характеристик методом Монте-Карло рассчитаны конформационные параметры шести возможных изомеров полинафтоиленбензимидазолов. Эти параметры сопоставлены с данными об изомерном составе полинафтоиленбензимидазолов, полученными при различных условиях проведения синтеза. Вычислены сегменты Куна смесей изомеров и проведено сравнение с экспериментальными значениями, найденными из гидродинамических данных. Показана взаимосвязь изомерного состава полинафтоиленбензимидазолов со способом получения и равновесной жесткостью. Предложены пути целенаправленного синтеза полимеров полинафтоиленбензимидазолов с заданным изомерным составом.

Полинафтоиленбензимидазолы (**ПНБИ**) – перспективный класс термостойких полигетероариленов лестничного или частично лестничного строения. Наибольшее распространение получили ПНБИ на основе 1,4,5,8-нафтилентетракарбоновой кислоты (**ДНТК**) и 3,3'-диаминобензидина или 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира





где R=— (полимер I); —O— (полимер II).

Органические волокна на основе этих полимеров обладают характерными для стандартных гибкоцепочных полимеров физико-механическими показателями (прочность разрыва 20–45 сН/текс, модуль упругости 10–20 ГПа) [1, 2].

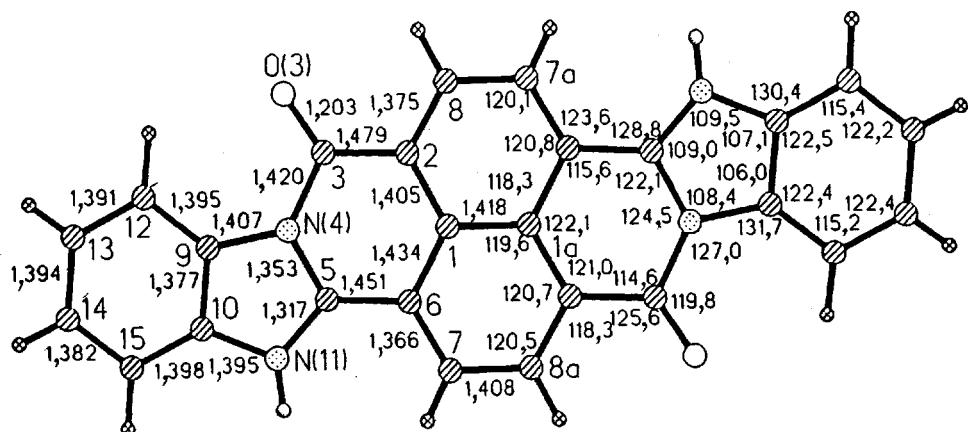
Как видно из приведенной выше схемы получения ПНБИ, эти полимеры должны обладать несколькими изомерными структурами. Образование ряда изомеров при получении ПНБИ связано с возможностью осуществления первичной реакции ацилирования тетрааминов ДНТК как по 3,3'-так и по 4,4'-положению аминогрупп [3] или с циклизацией промежуточной *o*-аминонафтиленимидной структуры в цисоидный или трансоидный изомер конденсированной нафтоценбензимидазольной системы.

изомерный состав полимеров вообще, и ПНБИ в частности, может оказывать заметное влияние на их свойства и, следовательно, на эксплуатационные характеристики изделий на их основе. Настоящая работа посвящена исследованию взаимосвязи изомерного состава ПНБИ с условиями синтеза и соответствующими этому составу значениями равновесной жесткости образующегося полимера.

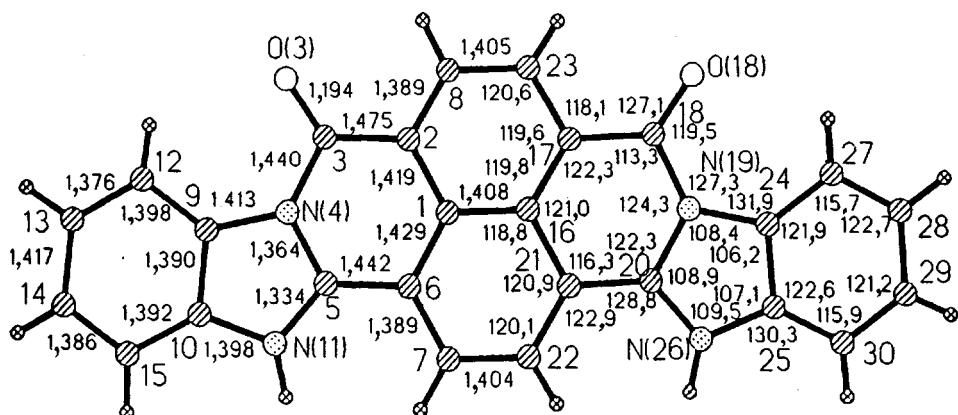
Ранее были исследованы гидродинамические, диффузионные и динамооптические свойства ПНБИ ($R=-O-$; $-$) [4-9]. Был также проведен конформационный анализ полимеров, основанный на равновероятном присутствии всех изомеров в макромолекуле ПНБИ. В расчетах использовали стандартные значения длин связей и валентных углов в органических соединениях.

На данном этапе работы в первую очередь считали необходимым уточнить геометрические параметры конденсированных нафтоиленбензимидазольных фрагментов макроцепи ПНБИ, существующих в виде цис- и транс-изомеров. Для этого были синтезированы и выделены индивидуальные модельные *цис*- и *транс*-нафтоиленбензимидазолы, кристаллизацией которых из CF_3COOH (ТФК) впервые получены их моноокристаллы. Они представляют собой крайне неустойчивые на воздухе кристаллосольваты. Тем не менее удаётся провести подное

а



б



Значения валентных углов и длии связей в дипротонированной молекуле *транс*-нафтоilenbenзимидазола (а) и *цис*-нафтоilenbenзимидазола (б)

рентгеноструктурное исследование конденсированного ароматического ядра в обоих случаях. До настоящей работы структуры изомерных биснафтоilenbenзимидазолов не исследовали и, более того, отнесение продуктов к той или иной изомерной формуле основывалось лишь на анализе косвенных характеристик этих соединений [10].

Молекула *транс*-изомера расположена в кристаллографическом центре инверсии в виде дипротонированного дикатиона и образует ионный ассоциат с двумя трифторацетат-анионами посредством водородных связей $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$. В кристалле имеется еще четыре сольватных молекулы

ТФК. Молекула *транс*-изомера практически плоская. Значения валентных углов и длин связей приведены на рисунке, а.

цис-Изомер (рисунок, б) существует в кристалле также в форме дипротонированного дикатиона и образует квазицентросимметричные димеры посредством двух мостиковых трифторацетат-анионов, где возникают водородные связи $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ с NH-группами обеих симметри-

чески независимых молекул. Димеры окружены сольватной оболочкой

еще из девяти нейтральных молекул и двух анионов ТФК. Строение *цис*-изомера менее плоское, чем *транс*-изомера, отклонения атомов от средней плоскости достигают 0,4 Å.

Полученные в результате рентгеноструктурного исследования геометрические параметры молекул (длины связей и валентные углы) использовали в дальнейшем конформационном анализе макромолекул ПНБИ.

Как было отмечено ранее [3], для ПНБИ характерен еще один вид изомерии, связанный с возможностью различного присоединения 3,3'-или 4,4'-аминогруппами тетраамина к нафтоиленимидной составляющей ПНБИ системы. В табл. 1 приведены шесть возможных изомеров для двух типов ПНБИ.

Конформационные параметры изомеров были рассчитаны методом Монте-Карло по методике [11]. Необходимо отметить, что использование данных рентгеноструктурного анализа позволило уточнить геометрическое строение звена ПНБИ, что мало сказалось на длинах виртуальных связей, но существенно на значениях углов между ними. При расчетах предполагали, что вращение свободно вокруг связей, соединяющих циклы с кислородом, в полимере II и связи, непосредственно соединяющей циклы, в полимере I. При этом в обоих полимерах конформация вокруг виртуальной связи, проходящей через нафтоиленбензимидазольный цикл, в изомерах 3, 4, 5 была *транс*-, с запрещением вращения вокруг нее, а в изомерах 1, 2, 6 — *цис*-, также с запрещением вращения. Полученные в результате расчетов значения контурных длин и сегментов Куна приведены в табл. 1.

В работе [5] были вычислены сегменты Куна для всех изомеров ПНБИ. Но в этих расчетах использовали литературные данные о геометрическом строении простых органических соединений, фрагментарно входящих в нафтоиленбензимидазольный цикл. Результаты несколько отличаются от данных, приведенных в табл. 1, для наиболее жестких изомеров (так, для полимера I на основе изомера 3 сегмент Куна в работе [5] составил 1400 Å). Из данных табл. 1 хорошо видно, что жесткость полимеров на основе изомеров ПНБИ меняется в очень широком интервале значений, особенно в случае полимера I.

Оказалось, что изомерный состав ПНБИ можно регулировать, варьируя условия синтеза, а именно используя следующие основные методы: а) в среде полифосфорной кислоты (ПФК) — способ, применяющийся в опытно-промышленном масштабе [2]; б) в среде фенолов осадительной полигетероциклизацией [1]; в) двухстадийным синтезом с получением на первой стадии растворимого в амидных растворителях форполимера с последующей его циклизацией [3].

Ранее было установлено, что в среде ПФК образуются молекулы ПНБИ с равным содержанием всех изомеров: *цис/транс*=0,5/0,5 и 4,4'/3,3'=0,5/0,5 [3]. В среде же фенола образуются макромолекулы составов *цис/транс*=0,45/0,55 и 4,4'/3,3'=0,87/0,13, что свидетельствует о большей селективности процесса ацилирования по более основным 4,4'-аминогруппам тетраамина [12].

Двухстадийным синтезом удается получить практически количественное содержание 4,4'-изомера при соотношении *цис/транс*=0,42/0,58. Таким образом, проведением поликонденсации в различных растворителях можно целенаправленно изменить изомерный состав полимеров в сторону большего или меньшего содержания изомеров с более высокими значениями сегмента Куна.

Расчет сегмента Куна $A_{\text{св}}$ смеси изомеров был проведен методом Монте-Карло для полимера, структурная единица которого состояла из всех шести изомеров с равным участием каждого. Получена величина 81,2 Å. Если же вычислить сегмент Куна для такого же полимера по

Таблица I

Строение изомерных звеньев и рассчитанные при свободном вращении значения сегмента Куна (A_{cb}) ПНБИ с различными мостиковыми группировками

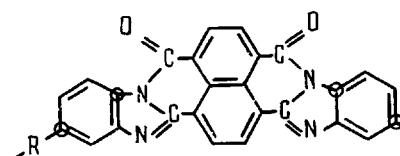
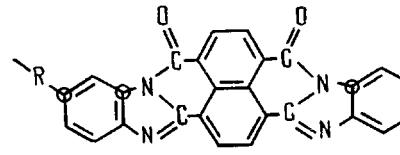
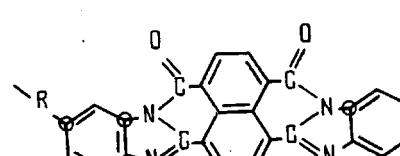
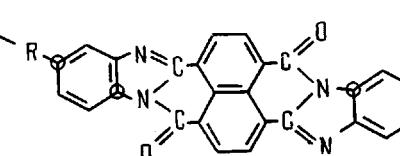
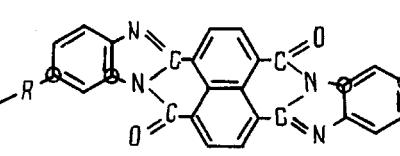
Изомер. №	Строение элементарного звена полимера	Расчетная величина сегмента Куна A_{cb} , Å	
		R = -O-	R = -
1	 $4,4'$ + цис	36,7	99,0
2	 $3,3'$ + цис	27,8	45,6
3	 $3,4'$ + цис	151,3	1125,0
4	 $4,4'$ + транс	96,0	-
5	 $3,3'$ + транс	77,2	-

Таблица 1 (окончание)

Изомер, №	Строение элементарного звена полимера	Расчетная величина сегмента Куна $A_{\text{св}, i}$, Å	
		R=—O—	R=—
6		27,4	61,3

формуле

$$\frac{1}{A_{\text{св, см}}} = \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{A_{\text{св}, i}}.$$

где n — число изомеров, а δ_i и $A_{\text{св}, i}$ — доля и сегмент Куна для каждого из них, то также получается значение 81,2 Å. Поэтому все значения сегментов Куна при свободном вращении для полимеров, изомерный состав которых был определен из спектров ЯМР ^{13}C , были вычислены по этой формуле. В табл. 2 приведены теоретические значения сегмента Куна и экспериментальные значения, найденные с использованием характеристических вязкостей и ММ, полученных методом поступательной диффузии в работах [4–9]. При этом в качестве модели поведения макромолекулы в растворе серной кислоты рассматривали модель цепи конечной длины в варианте Богданецкого [13]. Приведенные в табл. 2 результаты этих расчетов показывают хорошее согласие рассчитанных и экспериментально полученных значений сегмента Куна. Это позволяет считать достоверными значениями ММ полимеров, составляющих для полимера II (6–8) · 10^3 [7].

Данные, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что, несмотря на существование в смеси изомеров ПНБИ структур, обладающих повышенной жесткостью, полученные экспериментально полимеры не являются жесткоцепными. И это при том, что три изомера из шести для полимера I имеют экстремально высокие значения сегмента Куна при свободном вращении. С этим, очевидно, связан и тот факт, что, вопреки ожиданиям, на основе этого ПНБИ не были получены высокомодульные и высокопрочные пленки и волокна, а также кристаллические структуры [1, 2]. Такие

Таблица 2

Значения рассчитанных ($A_{\text{св}}$) и экспериментально найденных (A_0) сегментов Куна для ПНБИ, полученных различными методами синтеза

Метод синтеза (среда)	Соотношение изомеров		$A_{\text{св}}, \text{Å}$		$A_0, \text{Å}$	
	4,4'/3,3'	чис/транс	полимер I	полимер II	полимер I	полимер II
ПФК	0,5/0,5	0,5/0,5	81,2	46,3	96,8	40,0
Фенол	0,67/0,13	0,45/0,55	108,6	53,5	119,0	50,0
N·МП (циклизация в феноле)	1,0/0,0	0,42/0,58	—	57,2	—	50,0

материалы, вероятно, можно было бы получить на основе 2,6-замещенных ДНТК, позволяющих селективно синтезировать трансoidные нафтоиленбензимидазолы [10], и 3,3'-диаминобензидина (табл. 1, полимер II, изомер 4). Для синтеза такого жесткоцепного полимера с $A_{\text{св}}=\infty$, согласно данным табл. 2, необходимо использовать двухстадийный синтез с проведением на первой стадии селективного ацилирования тетраамина по 4,4'-аминогруппам в среде амидного растворителя и последующей циклизацией образовавшегося форполимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рusanov A. L. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1571.
2. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна/Под ред. Конкина А. А. М., 1978.
3. Казанцева Е. А., Алексеева С. Г., Западинский Б. И. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 372.
4. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Стрелина И. А., Коршак В. В., Рusanov A. L., Виноградова С. В., Пономарев И. И., Лекаев Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 40.
5. Погодина Н. В., Евлампиев И. Е., Цветков В. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Рusanov A. L., Пономарев И. И., Лекаев Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1198.
6. Berry G. C. // Disc. Faraday Soc. 1970. № 49. Р. 121.
7. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Коршак В. В., Рusanov A. L., Берлин А. М., Фидлер С. Х. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 86.
8. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Стрелина И. А., Волохина А. В., Корецкая А. И., Бабушкина М. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 644.
9. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Цветков В. Н., Коршак В. В., Рusanov A. L., Фидлер С. Х., Лекаев Т. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 278.
10. Ариент Й. // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 11. С. 1909.
11. Pavlova S. S. A., Timofeeva G. I., Ronova I. A., Poncratova L. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 1.
12. Matvelashvili N. G., Rusanov A. L., Ponomarev I. I., Urman Ya. G. // Thesis of Docl. International School-Seminar for Young Scientists «Non-Traditional Method of Polymer Synthesis». Alma-Ata, 1990. Р. 118.
13. Bohdanecky M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 7. S. 1483.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
01.03.91

I. I. Ponomarev, I. A. Ronova, S. V. Lindeman,
A. L. Rusanov, S. V. Vinogradova, Yu. T. Struchkov

INFLUENCE OF THE ISOMERIC COMPOSITION ON THE EQUILIBRIUM RIGIDITY OF POLYNAPHTHOYLENE BENZIMIDAZOLES

Summary

To analyse the isomeric composition of polynaphthylene benzimidazoles (PNBI) model *cis*- and *trans*-bis-naphthylene benzimidazoles have been studied by the X-ray method. Basing on obtained geometrical characteristics the conformational parameters of six possible PNBI isomers were calculated using the Monte Carlo method. These parameters were compared with experimental data obtained in various conditions of synthesis. The Kuhn segments for isomers mixtures were calculated and compared with experimental data obtained from the hydrodynamic data. The correlation between the isomeric composition of PNBI and the method of their preparation and the equilibrium rigidity was shown. The ways of directed synthesis of PNBI with certain isomeric composition were proposed.