

УДК 541.64:547.553:542.954

## Бис-(3,4-диаминофенил)-2,2-дихлорэтилен и растворимые полинафтоиленбензимидазолы на его основе

© 1996 г. А. Л. Рusanov, М. О. Шаликани, Е. Г. Булычева

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 20.06.95 г.

На основе хлораля получен бис-(3,4-диаминофенил)-2,2-дихлорэтилен и с использованием этого соединения в качестве мономера методом высокотемпературной катализитической полициклизации синтезированы модельный бис-(нафтоиленбензимидазол) и полинафтоиленбензимидазолы различного строения, характеризующиеся сочетанием высоких термо-, тепло- и огнестойкости с высокими вязкостными характеристиками и растворимостью в фенольных растворителях.

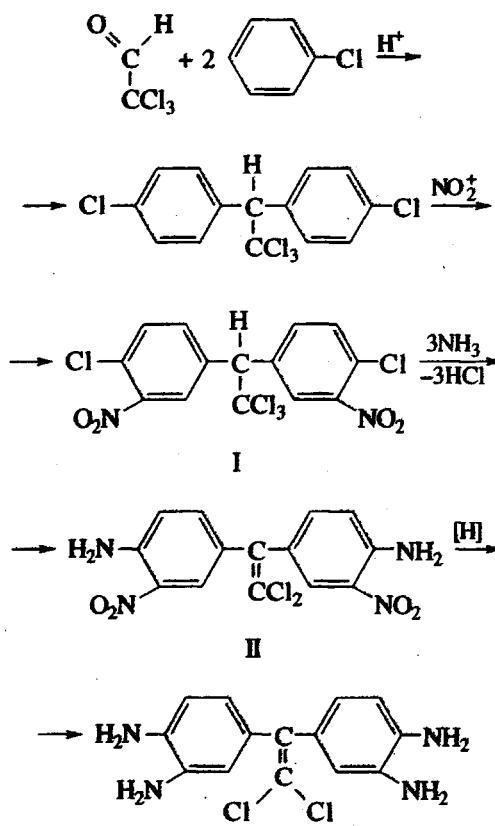
В ряду полигетероариленов с повышенными термо- и теплостойкостью выделяются полностью или частично "лестничные" (двухцепные) полимеры, в частности, полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ), являющиеся продуктами полициклоконденсации бис-(нафталевых ангидридов) и бис-(*o*-фенилендиаминов) [1–5]. Обладая рядом существенных достоинств, ПНБИ характеризуются и отдельными недостатками, к которым в первую очередь относятся малая доступность и дороговизна исходных соединений, а также плохая перерабатываемость этих полимеров в изделия. Как следствие, разработка ПНБИ с улучшенной перерабатываемостью в изделия на базе доступных мономеров представляется актуальной задачей.

В рамках настоящей работы предпринята попытка решения указанной проблемы путем создания ПНБИ с использованием в качестве одного или обоих сомономеров производных хлораля – широко распространенного продукта, потребление которого в последние годы существенно уменьшилось вследствие сокращения производства ДДТ.

В последнее десятилетие хлораль стали широко использовать для получения мономеров, содержащих 1,1-дихлорэтиленовые группировки, и конденсационных полимеров, сочетающих высокие термо-, тепло- и огнестойкость с растворимостью в органических растворителях [6–11] на основе упомянутых выше мономеров.

В частности, на основе хлораля был получен 1,1-бис-(3,4-диаминофенил)-2,2-дихлорэтилен (III) [12], синтез которого был осуществлен в соответ-

ствии со схемой

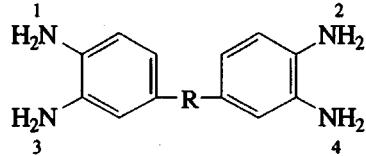


Строение соединения III и промежуточных продуктов было подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Выход и температуры плавления I–III приведены ниже.

Соединение	I	II	III
Выход, %	49	76	78
T <sub>пл</sub> , °C	144–146	205–207	187–189

Изучение кислотно-основных свойств синтезированного бис-(*o*-фенилендиамина) методом потенциометрического титрования показало

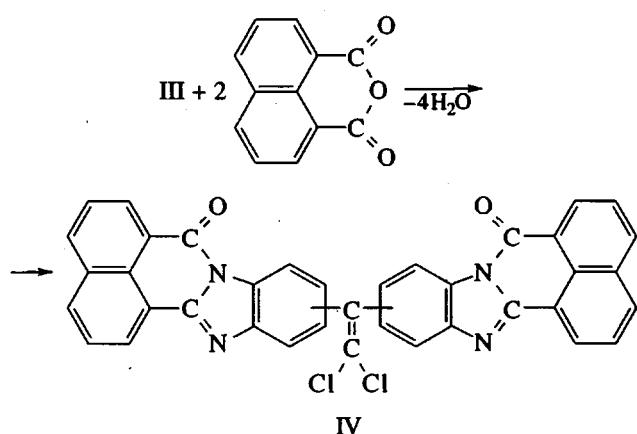
**Таблица 1.** Результаты потенциометрического титрования ( $pK_a$ ) бис-(*o*-фенилендиаминов) общей формулы



$-R-$	$pK_{a_1}$	$pK_{a_2}$	$pK_{a_3}$	$pK_{a_4}$
$-O-$	$6.69 \pm 0.02$	$5.65 \pm 0.03$	$4.50 \pm 0.1$	$2.80 \pm 0.1$
$-CH_2-$	$6.42 \pm 0.02$	$5.63 \pm 0.03$	$4.40 \pm 0.1$	$2.70 \pm 0.1$
$-O-$  $-O-$	$6.25 \pm 0.02$	$5.44 \pm 0.03$	$4.80 \pm 0.1$	$2.50 \pm 0.1$
$-$	$6.20 \pm 0.02$	$5.16 \pm 0.03$	$3.00 \pm 0.1$	$2.40 \pm 0.1$
$F_3C-\overset{\cdot}{C}-CF_3$	$5.60 \pm 0.02$	$4.95 \pm 0.03$	$3.00 \pm 0.1$	$2.50 \pm 0.1$
$\backslash C=CCl_2$	$5.45 \pm 0.02$	$4.85 \pm 0.03$	$4.40 \pm 0.1$	$3.95 \pm 0.1$
$-C\begin{matrix} & =N \\ & \diagdown \\ & \diagup \end{matrix} N-C\begin{matrix} & =N \\ & \diagdown \\ & \diagup \end{matrix} N-$ 	$5.34 \pm 0.02$	$5.00 \pm 0.03$	$4.52 \pm 0.1$	$3.40 \pm 0.1$
$>C=O$	$5.13 \pm 0.02$	$4.36 \pm 0.03$	$3.05 \pm 0.1$	$2.09 \pm 0.1$
$-SO_2-$	$4.34 \pm 0.02$	$3.60 \pm 0.03$	$3.00 \pm 0.1$	$2.60 \pm 0.1$

(табл. 1), что соединение III относится к бис-(*o*-фенилендиаминам) средней основности, сопоставимым в этом плане с 2,2-бис-(3,4-диаминофенил)гексафтторпропаном, 2,3-бис-(3,4-диаминофенил)хинокалином и 3,3',4,4'-тетрааминобензофеноном [13].

Синтезу полимеров на основе соединения III предшествовало получение модельного соединения — бис-(нафтоиленбензимидазола):



По аналогии с работой [14] синтез модельного соединения был осуществлен в фенольных растворителях (феноле, *m*-крезоле) с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора. Образующийся в результате реакции с выходом

96% бис-нафтоиленбензимидазол является смесью изомеров и плавится в интервале 379–415°C.

ПНБИ получали взаимодействием соединения III с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и рядом бис-(нафталевых ангидридов) в соответствии со следующей общей схемой:

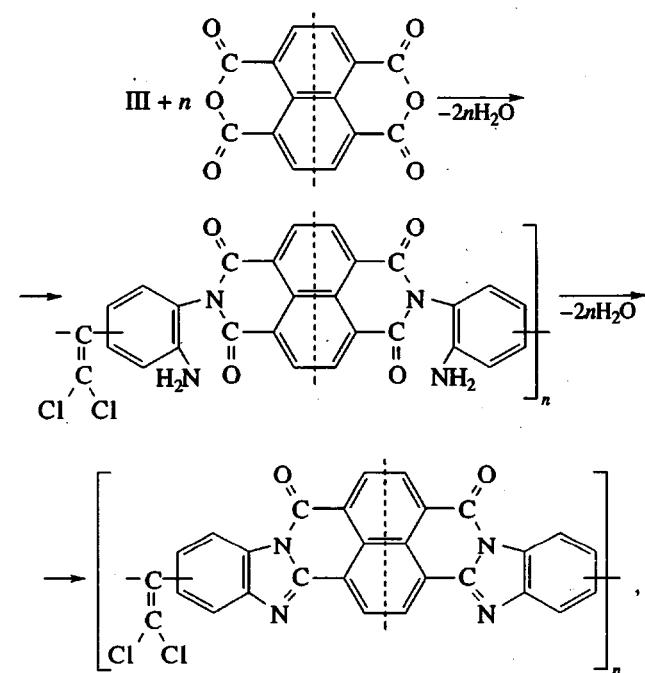
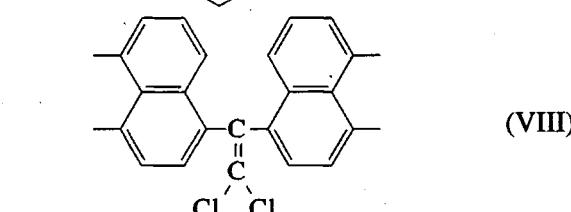
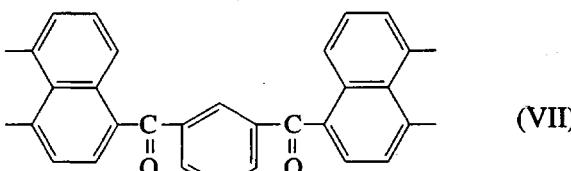
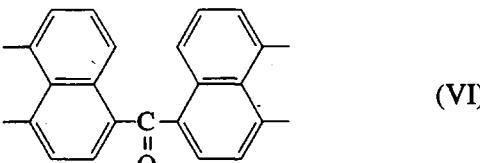
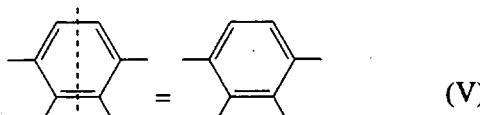


Таблица 2. Некоторые характеристики ПНБИ V–VIII

ПНБИ	$\eta_{sp}$ ( $H_2SO_4$ , 25°), дL/g	Температура, °C		Растворимость*			Кислородный индекс
		размягчения	разложения	<i>m</i> -крезол	ТХЭ : фенол	МП	
V	1.0	450	510	+	+		59
VI	1.1	390	500	+	+		57
VII	0.9	370	510	+	+		56
VIII	1.2	—	380	+	+	±	65

\* + – растворим, ± – частично растворим.

где



характерные для связи C=N нафтоиленбензимидазола [14, 16]. В спектрах полимеров отсутствуют максимумы поглощения в области 3200–3400 см<sup>-1</sup>, характерные для аминогрупп промежуточных (*o*-аминофенил)нафталимидных структур. Практическое совпадение спектральных характеристик полимеров и модельных соединений свидетельствует о высокой степени циклизации синтезированных ПНБИ.

Из анализа данных табл. 2 следует, что синтезированные ПНБИ характеризуются сочетанием высоких термо-, тепло- и огнестойкости с высокими вязкостными характеристиками и растворимостью в фенольных растворителях. Повышенная растворимость полученных ПНБИ обусловлена наличием в их макромолекулах 1,1-дихлорэтиленовых фрагментов, обычно способствующих улучшению растворимости гетероцепных и гетероциклических полимеров [6–11]. При использовании в качестве обоих сомономеров соединений, содержащих 1,1-дихлорэтиленовые группы, модельные полимеры растворимы не только в фенольных растворителях, но и (частично) в N-метилпирролидоне (МП).

Повышение содержания 1,1-дихлорэтиленовых группировок благотворно сказывается не только на растворимости ПНБИ, но и на их огнестойкости (табл. 2). В частности полимер, содержащий две 1,1-дихлорэтиленовые группировки в каждом элементарном звене (ПНБИ VIII), обладает кислородным индексом 65, что существенно превосходит характеристики ПНБИ, полученных на основе бис-(нафталевых ангидридов), свободных от 1,1-дихлорэтиленовых группировок (табл. 2).

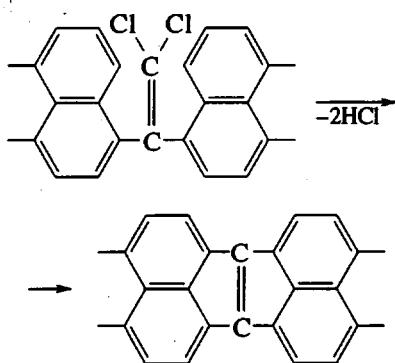
Нагревание всех синтезированных ПНБИ до температур, превышающих их температуры размягчения, сопровождается потерей растворимости не только в фенольных растворителях, но и в серной кислоте, что, вероятно, связано с образованием "сшитых" структур в результате раскрытия двойной связи  $-C=C\Cl_2$  [7, 10, 12].

Обращает на себя внимание тот факт, что ПНБИ на основе диангидрида 1,1-дихлор-2,2-бис(1,8-дикарбоксинафт-4-ил)этилена начинает терять в весе при значительно меньших температурах (табл. 2), нежели ПНБИ на основе других бис-

исходя из того, что нафталевый ангидрид является наименее реакционноспособным из всех соединений этого ряда [15], синтез ПНБИ был осуществлен в тех же условиях, что и синтез биснафтоиленбензимидазола, т.е. при 160°C в течение 7 ч.

Все процессы синтеза ПНБИ, проведенные в этих условиях, протекали гомогенно и приводили к образованию высокомолекулярных полимеров, обладающих, согласно данным ИК-спектроскопии высокими степенями циклизации. Строение этих полимеров было подтверждено данными ИК- и УФ-спектроскопии и, в частности, сравнением спектров полимеров со спектрами модельного соединения. В ИК-спектрах всех полимеров содержатся интенсивные максимумы поглощения в области 1710–1715 см<sup>-1</sup>, обусловленные поглощением карбонильных групп нафтоиленбензимидазольного цикла, а также полосы поглощения в области 1440–1475 (дуплет) и 1600 см<sup>-1</sup>,

(нафталевых ангидридов). По-видимому, наблюдаемое различие связано с возможностью внутримолекулярного дегидрохлорирования рассматриваемой системы [17] в соответствии со схемой



Протеканием этой реакции объясняется и отсутствие у ПНБИ, содержащего 1,1-дихлорэтиленовые группировки, температуры размягчения (табл. 2). Таким образом, реакция внутримолекулярного дегидрохлорирования может рассматриваться как перспективный подход к созданию лестничных полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку ДДТ (производство Дзержинского химического комбината) проводили перекристаллизацией из петролейного эфира ( $T_{\text{кип}} = 90\text{--}110^\circ\text{C}$ ), выход 50%,  $T_{\text{пл}} = 108\text{--}110^\circ\text{C}$ .

Диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт мономеров, г. Тула) использовали без дополнительной очистки,  $T_{\text{пл}} = 440^\circ\text{C}$  (по лит. данным [18]  $T_{\text{пл}} = 440^\circ\text{C}$ ).

Диангидрид кето-4,4'-динафталевой кислоты получали и очищали согласно [19].  $T_{\text{пл}} = 346\text{--}347^\circ\text{C}$  (по лит. данным [19]  $T_{\text{пл}} = 348^\circ\text{C}$ ).

Диангидрид 1,3-бис-(4-кето-нафталевой кислоты) получали и очищали согласно [20]. Выход 90%,  $T_{\text{пл}} = 434\text{--}436^\circ\text{C}$  (по лит. данным [20]  $T_{\text{пл}} = 436^\circ\text{C}$ ).

Диангидрид 1,1-дихлор-2,2-бис-(1,8-дикарбоксинафт-4-ил)этилена был получен и очищен согласно [17]. Выход 90%,  $T_{\text{пл}} = 400\text{--}402^\circ\text{C}$  (по лит. данным [17]  $T_{\text{пл}} = 400\text{--}402^\circ\text{C}$ ).

Синтез модельного соединения IV осуществляли по аналогии с [14]. Выход 96%,  $T_{\text{пл}} = 379\text{--}415^\circ\text{C}$ .

Синтез ПНБИ проводили в четырехгорлой колбе, снабженной вводом аргона, мешалкой, обратным холодильником и загрузочной воронкой, в которую помещали при  $70^\circ\text{C}$  0.0035 моль (1.0823 г) соединения III, 0.0035 моль соответствующего диангидрида, 0.0038 моль (0.4692 г) бензойной кислоты и заливали 20 мл свежеперегнанного *m*-крезола. При постоянном перемешивании

поднимали температуру до  $160^\circ\text{C}$  и проводили реакцию 7 ч. Полимер осаждали этанолом, отфильтровывали, промывали метанолом и им же экстрагировали, сушили при  $100^\circ\text{C}/266$  Па. Выход 98%,  $\eta_{\text{пп}} = 1.0$  дL/g ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Потенциометрическое титрование соединения III проведено Ю.Ф. Михеевым (Новомосковский филиал РХТУ им. Д.И. Менделеева).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Шамраев Г.М. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 3. С. 513.
2. Русанов А.Л., Леонтьева С.Н., Иремашвили Ц.Г. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 151.
3. Русанов А.Л. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 115.
4. Korshak V.V., Rusanov A.L., Plieva L.Kh. // Faserforsch und Textiltechn. 1977. B. 28. S. 371.
5. Korshak V.V., Rusanov A.L. // J. Macromol. Sci., Revs. 1981. V. 21. № 2. P. 272.
6. Коршак В.В., Русанов А.Л., Фидлер С.Х., Тугуши Д.С., Какауридзе Р.Г., Маргалитадзе Ю.Н., Зиновьев С.Н. // Пласт. массы. 1984. № 10. С. 28.
7. Кехарсаева Э.Р., Шустов Е.Б., Микитаев А.К., Дорофеев В.Т. // Пласт. массы. 1985. № 8. С. 9.
8. Leziak T., Nowakowski J. // Polimery. 1980. V. 25. № 3. P. 81.
9. Leziak T., Nowakowski J. // Polimery. 1981. V. 26. № 1. P. 1.
10. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1989. Т. 56. № 6. С. 1001.
11. Русанов А.Л. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1990. Т. 26. С. 3.
12. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Вахтангишвили Л.В., Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Фидлер С.Х. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 80.
13. Балыгинская Л.Н., Мильяев Ю.Ф., Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Кереселидзе М.К., Тайдзе Р.С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 298. № 4. С. 862.
14. Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х., Адырханова Ф.И. // Химия гетероциклических соединений. 1979. № 7. С. 968.
15. Коршак В.В., Кособуцкий В.А., Болдузев А.И., Русанов А.Л., Беляков В.К., Дорофеева И.Б., Берлин А.М., Адырханова Ф.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 7. С. 1553.
16. Arient J., Marhan J. Collect. Czech. Chem. Commun. 1961. V. 26. № 11. P. 2774.
17. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Булычева Е.Г., Шаликшани М.О., Миронов Г.С., Москвичев Ю.А., Тимошенко Г.Н., Титов В.И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 1. С. 131.

18. Arnold F.E., Van Deasen R.L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1871. V. 15. P. 2035.
19. Dziewonski K., Kahl W., Koczorowska W., Wulfson A. // *Roczn. Chem.* 1933. V. 13. P. 154.
20. Korshak V.V., Bulycheva E.G., Shifrina Z.B., Berlin A.M., Shalikiani M.O., Butskhrikidze B., Rusanov A.L., Mironov G.S., Moskvichev Yu.A., Timoshenko G.N., Titov V.I., Jedlinski Z., Palivoda A. // *Acta Polymerica.* 1988. B. 39. S. 460.

## ***Bis(3,4-diaminophenyl)-2,2-dichloroethylene and Soluble Poly(naphthylenebenzimidazole)s Prepared on its Basis***

**A. L. Rusanov, M. O. Shalikiani, and E. G. Bulycheva**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences  
ul. Vavilova, 28, Moscow, 117813 Russia*

**Abstract**—*Bis(3,4-diaminophenyl)-2,2-dichloroethylene was prepared from chloral. Using this compound as a monomer, model bis(naphthylenebenzimidazole) and poly(naphthylenebenzimidazole)s of various structure, which combine high thermal stability, heat resistance, and fire resistance with high viscosity characteristics and solubility in phenol solvents, were synthesized by high-temperature catalytic polycyclization.*