Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 6, с. 1054–1059

УДК 541.64:542.954:547.584

N-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ И ИМИДОИЛХЛОРИДОВ МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2000 г. Ю. В. Тоневицкий*, Д. М. Могнонов, Д. Б. Санжижапов*, Ю. Е. Дорошенко***, В. В. Хахинов**, В. Г. Самсонова**, С. О. Ботоева****

**Бурятский государственный университет*
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

***Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук*
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

****Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 17.05.99 г.
Принята в печать 05.10.99 г.

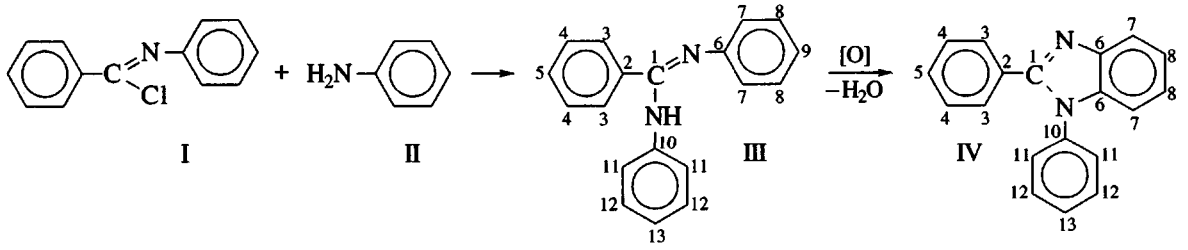
Двустадийной окислительной циклополиконденсацией *бис*-(дифенилимидоилхлоридов) с ароматическими диаминами синтезированы N-фенилзамещенные полибензимидазолы, растворимые в органических растворителях и обладающие высокой термостойкостью. Значительный интервал между температурами начала разложения и размягчения позволил получить на основе этих полимеров пленочные и пресс-материалы с хорошими механическими показателями.

Среди большинства известных полигетероариленов значительный интерес представляют полибензимидазолы (**ПБИ**), которые характеризуются высокой радиационной, термо- и теплостойкостью, сочетающиеся с хорошими физико-механическими и электрофизическими свойствами. Обычно ПБИ получают взаимодействием *бис-о*-фенилендиаминов с производными ароматических и алифатических дикарбоновых кислот в расплаве или растворе в полифосфорной кислоте [1, 2]. Использование *бис-о*-фенилендиаминов в синтезе ПБИ связано с трудностями селективного полиацилирования *бис-о*-аминогрупп, что часто приводит к образованию разветвлений и сшивок. Кроме того, несмотря на определенные успехи в синтезе подобных мономеров, *бис-о*-фенилендиамины остаются сравнительно дорогими, труднодоступными и весьма неустойчивыми к окислению соединениями.

Цель настоящей работы – разработка методов синтеза новых N-фенилзамещенных ПБИ на основе ароматических диаминов и имидоилхлоридов моно- и дикарбоновых кислот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально нами была исследована реакция конденсации N-фенилбензимидоилхлорида (**I**) с анилином (**II**) и последующая окислительная дегидроциклизация N,N'-дифенилзамещенного амидина (**III**) в 1,2-дифенилбензимидазол (**IV**) [3]



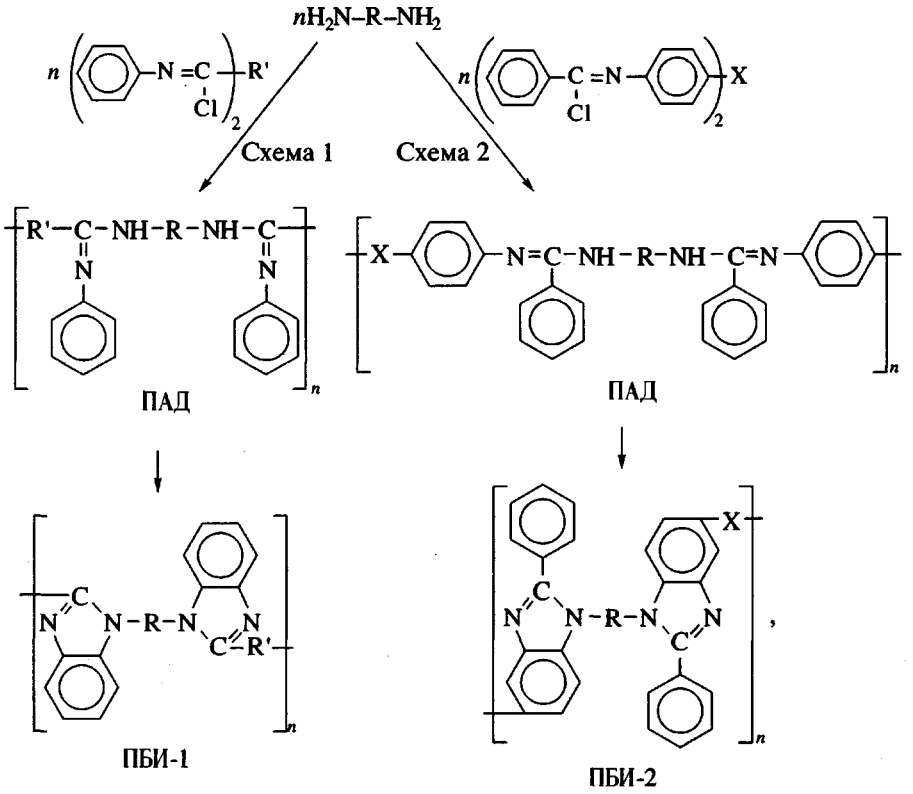
Согласно ИК-спектрам, в соединении III наблюдаются полосы валентных колебаний NH-группы в области 3200–3400 $см^{-1}$ с максимумом поглощения при 3350 $см^{-1}$. Полосы поглощения при 710 и 770 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии монозамещенных ароматических ядер. Характерная интенсивная полоса в области 1635–1650 $см^{-1}$ отвечает поглощению ациклической двойной связи C=N, а валентным колебаниям связи C–N соответствует полоса при 1320 $см^{-1}$.

В спектре ПМР наблюдается мультиплет с центром 7.35 м. д., относящийся к протонам ароматических ядер. Протоны группы NH резонируют в области 9–9.4 м. д., проявляясь в виде широкого сигнала. В спектре ЯМР ^{13}C соединения III резонансные линии расположены в области 120–170 м. д., где углеродные ядра фенильных радикалов при обоих атомах азота эквивалентны и совпадают по резонансной частоте. Хим. сдвиг амидинового атома углерода (1) наблюдается при $\delta = 165.4$ м. д., а углеродные ядра бензогруппы (2–5) резонируют в области $\delta = 127.1 - 134.1$ м. д.

Циклизацию соединения III проводили с использованием H_2O_2 в среде амидных растворителей. Следует отметить, что реакционная смесь при 60–80°C кратковременно приобретает розовую окраску ($\lambda_{макс}$ = 635, 410 нм), что, вероятно, свидетельствует об образовании промежуточных нитрениевых катионов [4], для которых характерны реакции "внедрения" в ароматическое ядро, сопровождающиеся изменением характера гибридизации атома углерода в реакционном центре, с последующим отрывом протона.

Полученное соединение IV было идентифицировано методами элементного анализа, а также спектроскопии ИК, ПМР и ЯМР ^{13}C. В отличие от соединения III в ИК-спектре соединения IV отсутствует поглощение валентных и деформационных колебаний группы NH. Особый интерес представляет батохромный сдвиг полосы C=N связи ($\Delta\nu = 20$ $см^{-1}$), обусловленный переходом из ациклической формы III в циклическую IV. В спектре появляется новая полоса поглощения при 750 $см^{-1}$, характерная для бензимидазольного гетероцикла [5], а также полоса при 730 $см^{-1}$, соответствующая 1,2-замещенному бензольному кольцу. В спектре ПМР 1,2-дифенилбензимидазола отсутствуют сигналы протонов группы NH. Ароматические протоны резонируют в широком интервале слабого поля (мультиплет) с центром при 7.25–7.23 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается появление новых резонансных линий в области 118–119 м. д., отсутствующих в спектре исходного соединения III, что подтверждает образование *орто*-замещенного ароматического ядра.

Положительные результаты, достигнутые при изучении модельных реакций [3], позволили перейти к синтезу полимеров по схемам



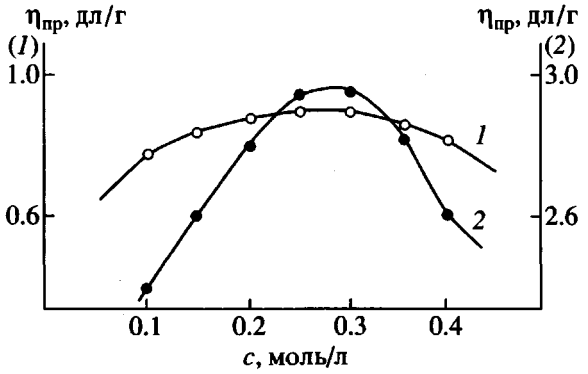


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости ПБИ в ДМАА (*1*) и HCOOH (*2*) от концентрации мономеров.

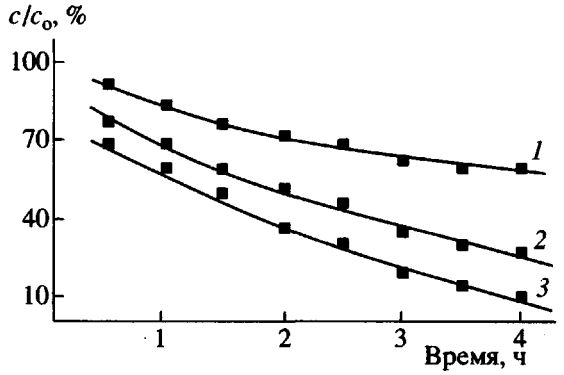
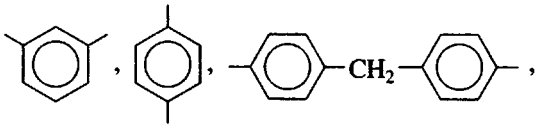
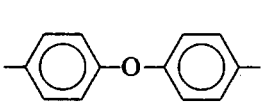
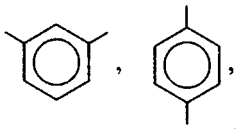
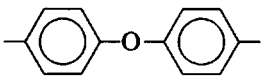


Рис. 2. Изменение относительной концентрации групп NH в процессе изотермической окислительной дегидроциклизации. T = 260 (*1*), 280 (*2*) и 300°C (*3*).

где R =  ,  ; R' =  ,  ; X = $-CH_2-$, $-O-$; ПАД – полиамидин.

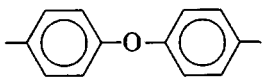
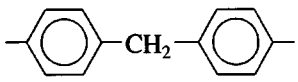
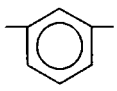
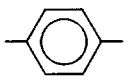
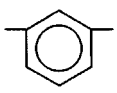
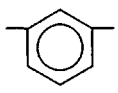
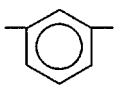
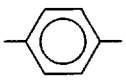
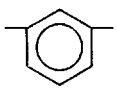
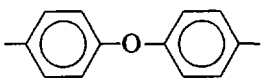
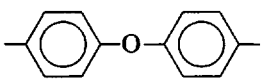
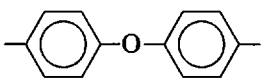
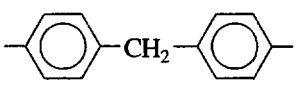
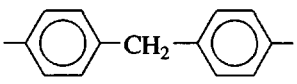
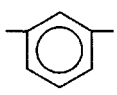
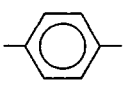
Зависимость приведенной вязкости и выхода ПБИ от температуры и продолжительности синтеза детально изучали на примере взаимодействия 4,4'-диаминодифенилоксида с N,N'-дифенилимидоилзофталоилхлоридом (схема 1) и 4,4'-окса-*бис*-(N-фениленбензимидоилхлоридом) (схема 2) при эквимольном соотношении реагентов. Несмотря на различие в строении *бис*-(имидоилхлоридов), используемых в синтезе по схемам 1 и 2, основные закономерности реакций аналогичны. Наибольшее значение выхода (>90%) и вязкости ($\eta_{пр} \approx$ $\approx$ 0.90–0.95 дл/г) полимеров, полученные в обоих случаях, были достигнуты при 110–130°C и продолжительности синтеза 5–7 ч. Для всех исследованных полимеров приведенная вязкость быстро возрастает в первые 3–5 ч. В дальнейшем рост $\eta_{пр}$ замедляется и не увеличивается при проведении синтеза более 8 ч и повышении температуры синтеза выше 130°C.

Из данных рис. 1 следует, что полимеры с наибольшей $\eta_{пр}$ образуются при исходной концентрации мономеров 0.20–0.30 моль/л.

Согласно общей схеме синтеза ПБИ, в процессе поликонденсации образуются промежуточные ПАД, которые циклизуются в ПБИ. Циклизацию ПАД в ПБИ проводили как в реакционном растворе с применением окислителей (NaOCl, H_2O_2) при 80°C в течение 3 ч, так и изотермическим нагреванием пленок ПАД на воздухе в интервале 260–300°C в течение 4 ч. Процесс термоокислительной дегидрогетероциклизации изучали методом ИК-спектроскопии при изотермическом нагревании на воздухе пленки ПАД, отлитой на таблетке с KBr. Характер зависимости относительной концентрации амидиновых звеньев, вычисленной по площади пика поглощения N–H при 3400 см$^{-1}$, от времени представлен на рис. 2. Зависимость логарифма констант скорости реакции от обратной температуры (до 80%-ного превращения) соответствует аррениусовской и позволяет сделать вывод о первом порядке реакции циклизации. Рассчитанное значение энергии активации термоокислительной полигетероциклизации ПАД в ПБИ составляет ~4.5 кДж/моль, что соответствует литературным данным [5]. В табл. 1 представлены некоторые характеристики синтезированных ПБИ. Полимеры, содержащие мостиковые группы –O– и $-CH_2-$, достаточно хорошо растворимы в ДМАА, ДМФА, ДМСО и по растворимости образуют следующие ряды в зависимости от строения ароматических радикалов между бензимидазольными циклами: R– $(1,4\text{-}C_6H_4)_2O$ > > $(1,4\text{-}C_6H_4)_2CH_2$ > *м*-C_6H_4 > *п*-C_6H_4; R'–*м*-C_6H_4 > > $(1,4\text{-}C_6H_4)_2O$ > *п*-C_6H_4.

Результаты термомеханического и термогравиметрических исследований приведены в табл. 2. Температура пластической деформации полученных полимеров находится в пределах 240–390°C. Этот интервал соответствует ранее установленному интервалу теплостойкости известных N-замещенных ПБИ [5, 6], однако верхний предел теплостойкости ниже, чем у незамещенных ПБИ [7]. При этом температура начала пластической деформации ПБИ, содержащих мостиковые кис-

Таблица 1. Выход и вязкость ПБИ-1 и ПБИ-2

Полимер, №	R	R', X	Выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г	
				ДМАА	HCOOH
		ПБИ-1			
1			99	0.93	2.86
2			97	0.90	2.79
3			91	–	0.95
4			95	0.61	2.03
5			94	–	1.20
6			96	0.49	1.36
		ПБИ-2			
1		–O–	98	0.95	2.99
2		$–CH_2–$	99	0.94	2.97
3		–O–	98	1.2	3.15
4		$–CH_2–$	99	0.91	2.93
5		–O–	98	0.63	2.03
6		$–CH_2–$	97	0.75	2.25

Примечание. R' – для ПБИ-1, X – для ПБИ-2.

лородные и метиленовые группы, не превышает 300°C. Наиболее стойкими к термической и термоокислительной деструкции являются ПБИ, включающие полностью ароматические фрагменты.

Достаточно большой интервал между показателями теплостойкости и термостойкости открывает хорошие возможности переработки синтезированных ПБИ в изделия. Так, компрессионные материалы (без наполнителя), полученные пря-

Таблица 2. Термические и физико-механические свойства ПБИ-1 и ПБИ-2

Полимер, №	Температура размягчения*, °C	Температура начала разложения**, °C		Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Удельная ударная вязкость, кДж/м^2	Твердость по Бринеллю, МПа
		на воздухе	в аргоне				
				ПБИ-1			
1	270	450	490	60–75	3–4	10.3–11.5	400–460
2	285	425	450	65–75	–	10.5–11.5	400–450
3	335	480	525	–	–	–	–
4	300	450	485	50–63	3–4	5.4–6.0	520–540
5	315	480	520	–	–	–	–
6	265	445	480	–	–	–	–
				ПБИ-2			
1	–	–	–	70–80	3–5	11.0–12.0	380–410
2	–	–	–	70–80	3–5	11.0–12.0	380–400
3	–	–	–	65–75	2–4	7.0–8.4	–
4	–	385	420	60–65	2–3	–	630–690
5	–	–	–	–	–	–	–
6	–	–	–	65–75	3–4	7.0–8.0	425–440

* Температура 5%-ной деформации ПБИ.
** Температура 5%-ной потери массы.

мым прессованием при 260–390°C и удельном давлении 75 МПа, характеризуются высокими показателями физико-механических свойств (табл. 2), сравнимыми со свойствами известных ПБИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Имидоилхлориды моно- и дикарбоновых кислот синтезировали в соответствии с методикой [8].

N,N'-Дифенилбензамидин получали взаимодействием стехиометрических количеств N-фенилбензимидоилхлорида с анилином в амидных растворителях (ДМАА, ДМФА) при 80°C в атмосфере аргона, в течение 3–5 ч. Продукт выделяли осаждением в 0.5%-ный водный раствор Na_2CO_3. Осадок отфильтровывали и промывали последовательно 0.5%-ным раствором HCl и дистиллированной H_2O до pH 7. N,N'-Дифенилбензамидин очищали перекристаллизацией из водного раствора ДМАА. Выход 91%, $T_{пл}$ = 144–145°C.

Найдено, %: C 83.25; H 5.98; N 10.25.

Для $C_{19}H_{16}N_2$

вычислено, %: C 83.79; H 5.92; N 10.28.

Циклизацию N,N'-дифенилбензамидина проводили обработкой его реакционного раствора 40%-ным раствором перекиси водорода при 60–80°C в течение 3 ч, при мольном соотношении амидин: H_2O_2 (1 : 1.1) и pH 5. После охлаждения до 20–25°C, реакционный раствор выливали в воду, осадок отфильтровывали, сушили и очищали перекристаллизацией из водного раствора ДМАА с

добавлением активированного угля. Выход 1,2-дифенилбензимидазола 65%, $T_{пл}$ = 111–112°C.

Найдено, %:	C 84.35;	H 5.28;	N 10.34.
Для $C_{19}H_{14}N_2$ вычислено, %:	C 84.41;	H 5.22;	N 10.36.

N-Фенилзамещенные ПБИ синтезировали следующим образом. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, вводом для аргона и капельной воронкой, при интенсивном перемешивании растворяли диамин в N-метилпирролидоне. В присутствии триэтиламина вводили небольшими порциями раствор имидоилхлорида в N-метилпирролидоне. Температуру смеси постепенно повышали до 110–130°C и выдерживали при этой температуре 5–7 ч. После охлаждения до 20–25°C в реакционный раствор вводили избыточное количество (1 : 2.5 моли) NaOCl или H_2O_2. После введения окислителя температуру повышали до 80°C и выдерживали 3 ч. Полимер выделяли осаждением в воду. Осадок отфильтровывали, экстрагировали спиртом в аппарате Сокслета и сушили в вакууме при 80°C.

Приведенную вязкость ПБИ определяли по ГОСТ 18249-72. ИК-спектры записывали на спектрофотометре "Specord IR-75". ПМР-спектры регистрировали на спектрофотометре "Tesla-46BS" в растворе ДМСО-d_6 при концентрации исследуемого вещества 0.4–0.5 моль/л, с внутренним эталоном ТМС. ЯМР ^{13}C-спектры снимали на спектрофотометре "Varian XI-300" в растворе ДМСО-d_6 при концентрации растворенного вещества 10–15 мас. %. Внутренним стандартом служил сигнал растворителя – 39.6 м. д. относительно ТМС.

Термомеханический анализ ПБИ проводили на модифицированном приборе Цетлина при нагрузке 0.33 и 1.0 МПа, скорость нагревания 100 град/ч. Термические характеристики получены с помощью дериватографа Q-1000 при скорости нагревания 5 град/мин. Механические испытания пресс-материалов выполняли по ГОСТ 17036-71 и 14235-69.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никитеев В.В., Могнонов Д.М., Дорошенко Ю.Е., Хахинов В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 241.
2. *Могнонов Д.М., Хахинов В.В.* // Прикл. химия. 1998. № 4. С. 641.
3. *Тоневицкий Ю.В., Могнонов Д.М., Санжижапов Д.Б., Мазуревская Ж.П., Токтонов А.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 3. С. 626.
4. *Марч Д.* Органическая химия. М.: Мир, 1987. С. 255.
5. *Коршк В.В., Родэ В.В., Цейтлин Г.М., Черкасова Г.М., Березкина И.А.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 1. С. 35.
6. *Вознесенская Н.И., Берендеев В.И., Котов Б.В., Праведников А.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 2. С. 114.
7. *Мазуревский В.П.* Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии, 1979.
8. *Grenda V.J., Jones R.E., Gol G.* // J. Org. Chem. 1965. V. 30. № 1. P. 259.

N-Phenyl-Substituted Polybenzimidazoles Based on Aromatic Diamines and Imidoyl Chlorides of Mono- and Dicarboxylic Acids

Yu. V. Tonevitskii*, D. M. Mognonov, D. B. Sanzhizhapov*, Yu. E. Doroshenko***, V. V. Khakhinov**, V. G. Samsonova**, and S. O. Botoeva****

**Buryat State University, ul. Smolina 24a, Ulan-Ude, Buryat Republic, 670000 Russia*

***Buryat Institute of Natural Sciences, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, ul. Sakh'yanovoi 6, Ulan-Ude, Buryat Republic, 670047 Russia*

****Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

Abstract—N-Phenyl-substituted polybenzimidazoles have been synthesized using a two-stage oxidative cyclopolycondensation of bis(diphenylimidoyl chlorides) and aromatic diamines. The resulting polybenzimidazoles are characterized by a good solubility in organic solvents and high heat resistance. Considerable difference between the softening and decomposition onset temperatures observed for the polymers allow one to prepare films and molding materials exhibiting good mechanical properties.