

УДК 541.64:542.954

ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ БИСМАЛЕИМИДОВ И 2,2'-бис-БЕНЗИМИДАЗОЛОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ЧЕРЕЗ ДИХЛОРГИДРАТЫ бис-*o*-АМИНОАНИЛИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ¹

© 2002 г. И. А. Фарион*, Д. М. Могнонов*, Л. Д. Раднаева*,
Ю. Е. Дорошенко**

*Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
670042 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8

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

Поступила в редакцию 10.07.2001 г.
Принята в печать 18.09.2001 г.

Конденсацией дихлорангидридов изофтальевой и себациновой кислот с 2 молями *o*-фенилендиамина в среде CH₃COOH и последующей термической циклодегидратацией полученных дихлоргидратов бис-*o*-аминоанилидов при 250–400°C синтезированы 2,2'-бис-бензимидазолы. Миграционной сополимеризацией последних с эквимольным количеством 4,4'-дифенилоксид-бис-малеимида получены полигетероарилены с $\eta_{\text{пп}} = 0.4$ (ДМФА, 20°C, 0.5 г/дл, *m*-фениленовый остаток в цепи) и 0.62 дL/g (HCOOH, 20°C, 0.5 г/дл, октаметиленовый остаток в цепи). Температура 10%-ной потери массы по ТГА лежит в интервале 320–360°C.

Для получения 5,5'-бис-бензимидазолов, используемых для синтеза полигетероариленов методом миграционной сополимеризации [1], используются токсичные и дорогие бис-*o*-фенилендиамины. По этой причине целесообразно применение в качестве мономеров 2,2'-бис-бензимидазолов, синтезируемых из менее токсичных, более доступных *o*-фенилендиаминов и производных дикарбоновых кислот. Другим преимуществом этих мономеров является возможность введения между бензимидольными звеньями гибких метиленовых цепочек различной длины при использовании для их синтеза производных алифатических дикарбоновых кислот.

Цель настоящей работы – установить возможность синтеза 2-замещенных бис-бензимидазолов

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники”. Подпрограмма № 203 (проект 02.06.012).

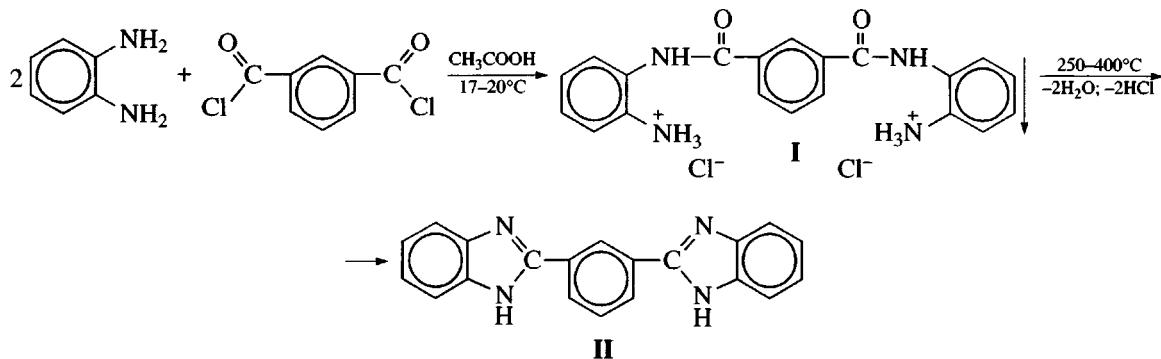
E-mail: dmog@binm.baikal.net (Фарион Иван Александрович).

из дихлорангидридов дикарбоновых кислот и *o*-фенилендиаминов и на основе полученных бис-бензимидазолов и бис-малеимидов синтезировать полигетероарилены методом миграционной сополимеризации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

m-Фенилен-бис-(2-бензимидазол), полученный конденсацией дифенилизофталата с *o*-фенилендиамином по методике [2], был сильно загрязнен фенолом, что требовало многократной перекристаллизации с большим потерями. Конденсация изофтальевой кислоты с *o*-фенилендиамином в среде полифосфорной кислоты, согласно работе [3], также давала загрязненный продукт.

В связи с этим данный мономер был получен ацилированием *o*-фенилендиамина изофтальоилхлоридом в среде ледяной CH₃COOH и последующей термической циклодегидратацией дихлоргидрата I в целевой продукт II по схеме



Строение продукта II было доказано методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектре, идентичном спектру продукта, синтезированного в работе [2], присутствуют следующие полосы поглощения: группа полос при $1500\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ (конденсированная ароматическая система); 1690 (C=N) ; 740 (*o*-замещенное бензольное ядро); 800 (три смежных атома водорода); 3475 cm^{-1} (N-H).

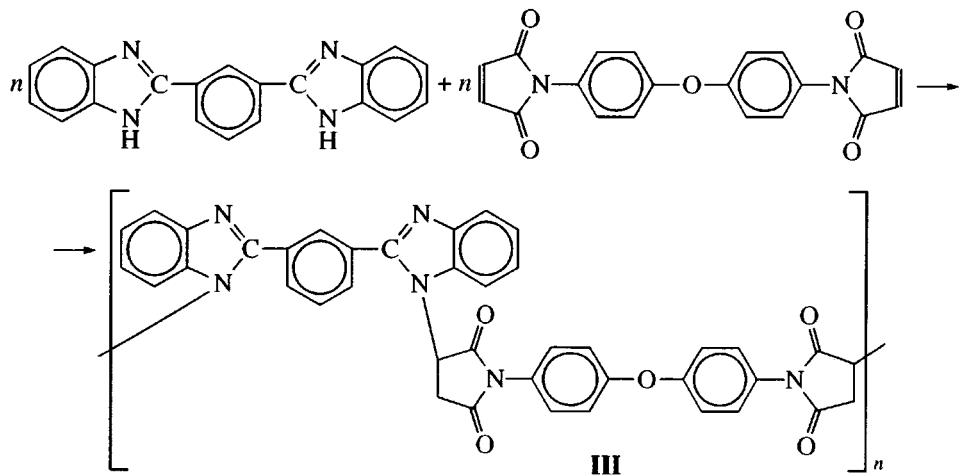
Соединение II растворимо при комнатной температуре в амидных растворителях, концентрированных HCOOH , CH_3COOH , минеральных кислотах, в концентрированных водных растворах щелочей.

Кривая ДТА продукта II содержит два пика: экзотермический при 255°C и эндотермический при 335°C (скорость нагревания 5 град/мин). Экзотермический пик скорее всего связан или с переходом одной кристаллической модификации II в другую, или с образованием более упорядоченной структуры, а второй пик соответствует температуре плавления. Температура начала термодеструкции лежит в области $450\text{--}460^\circ\text{C}$.

В среде ледяной CH_3COOH , в отличие от амидных растворителей, уменьшается нуклеофильность *o*-фенилендиамина, поэтому ацилирование можно проводить при более высоких температурах, чем в среде амидных растворителей. Выделяющийся на первой стадии HCl блокирует незамещенные *o*-аминогруппы, увеличивая таким образом селективность процесса ацилирования, и играет роль катализатора на второй стадии – циклодегидратации. Выпадение в осадок дихлоргидрата I позволяет избавиться от примесей, поэтому для очистки продукта II достаточно лишь однократной перекристаллизации.

Октаметилен-бис-(2-бензимидазол) (**ОМБИ**) был синтезирован аналогично – конденсацией на первой стадии *o*-фенилендиамина и дихлорангидрида себациновой кислоты с последующей термической циклодегидратацией при $300\text{--}310^\circ\text{C}$. После очистки $T_{\text{пл}}$ составляла $300\text{--}302^\circ\text{C}$.

Для исследования возможности взаимодействия 2-замещенных бис-бензимидазолов с бис-малеимидами нами был проведен синтез полигетеरоарилена на основе соединения II и 4,4'-дифениллоксид-бис-малеимида (**ДФБМ**) согласно схеме



Был получен полимер с $\eta_{\text{пп}} = 0.4$ дL/g (ДМФА, 20°C, 0.5 г/dL), строение которого подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. ИК-спектр полимера III: группа полос при 1500–1620 см⁻¹ (конденсированная ароматическая система); 1715, 1775 (C=O); 1690 (C=N); 1020 и 1210 (Ar-O-Ar); 1185 см⁻¹ (C-N-C). По данным ДТГА, область температур 10%-ной потери массы полимера III лежит в пределах 350–360°C.

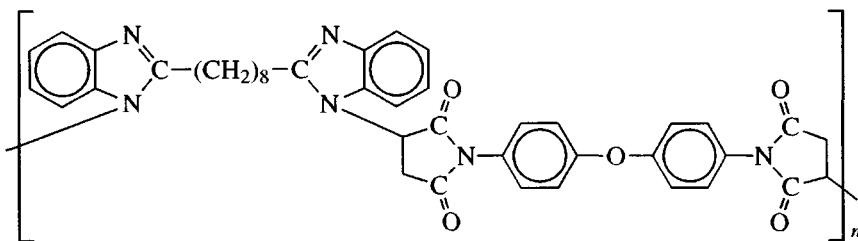
Соединение II (на основе изфталоилхлорида) было выбрано ввиду его лучшей растворимости по сравнению с *n*-изомером на основе терефталоилхлорида.

Синтез полимера проводили в среде N-метилпирролидона в присутствии катализитической систе-

мы C₆H₅COOH – Et₃N при мольном избытке Et₃N. Исходная концентрация мономеров (0.42 моль/л) превышает концентрацию мономеров, использованную для синтеза полибензимидазолимидов [1], почти в 2 раза. Необходимость применения более жестких условий, чем в работе [1], можно объяснить стерическими препятствиями при нуклеофильной атаке соединения II или растущей цепи полимера III, создаваемыми бензольными циклами.

Полимер III растворим при комнатной температуре в диполярных аprotонных амидных растворителях, DMSO, HCOOH.

Аналогичным путем получен полимер на основе ОМБИ и ДФБМ



с $\eta_{\text{пп}} = 0.62$ дL/g в HCOOH. В аprotонных диполярных амидных растворителях при комнатной температуре и нагревании полимер не растворяется, а лишь набухает.

Достижение большей $\eta_{\text{пп}}$, по сравнению с полимером III, можно объяснить большей основностью и соответственно нуклеофильностью алифатического аналога 2,2'-замещенных бис-бензимидазолов из-за +I-эффекта алкиленовой группы. Вторая причина – увеличение гибкости и подвижности полимерных цепей и, как следствие, отсутствие стерических препятствий при нуклеофильной атаке “пиридиновым” атомом азота ОМБИ.

По данным ДТГА (10 град/мин, на воздухе), полимер теряет 10% массы при 320–340°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения

Триэтиламин перегоняли сначала над KOH, а затем – над терефталоилхлоридом; $n_D^{20} = 1.4005$. *o*-Фенилендиамин очищали перекристаллизацией из кипящей воды в присутствии NaHSO₃. $T_{\text{пл}} = 102$ –104°C. Бензойную кислоту очищали сублимацией; $T_{\text{пл}} = 121$ –123°C. Изопропанол перегоняли над KOH или NaOH; $n_D^{20} = 1.3775$. N-метилпирро-

лидон фирмы “Loba-Chemie-Wien-Puschamend” (ч.) и ДМФА (х.ч.) выдерживали 3 суток над P₂O₅ и после декантации растворителя перегоняли в вакууме над свежей порцией P₂O₅; $n_D^{20} = 1.4665$ и 1.4331 соответственно [4].

Ледяная уксусная кислота и муравьиная кислота были квалификации ч.д.а.

ДФБМ с $T_{\text{пл}} = 175$ –177°C синтезировали аналогично методике [5].

Синтез соединения II

Стадия I – синтез соединения I. В трехгорлую колбу объемом 1 л, снабженную мешалкой, водяной баней ($T = 5$ –10°C), термометром и капельной воронкой помещали 22.71 г (0.21 моля) *o*-фенилендиамина, растворяли в 350 мл ледяной CH₃COOH при перемешивании. После этого раствор охлаждали до 15–16°C и в течение 1 ч добавляли по каплям заранее приготовленный раствор 21.32 г (0.105 моля) дихлорангидрида изофталевой кислоты в 150 мл ледяной CH₃COOH. После добавления всего дихлорангидрида массу при перемешивании нагревали до 25–30°C и выдерживали 1 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством ледяной CH₃COOH при 18°C и сушили до постоянной массы. Выход 98%.

Стадия II – синтез соединения II. В поликонденсационную колбу объемом 100 мл, снабженную трубками для ввода и вывода аргона, помещали 39 г соединения I, пропускали аргон в течение 10 мин и после этого колбу помещали в предварительно термостатированную до 250°C баню. После достижения температуры 400°C массу выдерживали 5 мин и охлаждали. Вещество затем извлекали растворением в концентрированной HCOOH и очищали в смеси HCOOH + H₂O в присутствии активированного угля с последующим осаждением 5–10%-ным NaOH. Очищенный продукт отфильтровывали, затем сушили на воздухе и после этого в вакууме при 70–200°C и 5–10 мм рт. ст., $T_{\text{пл}} = 334$ –336°C (по ДТА).

Найдено, %: C 77.25; H 4.62; N 17.93.
Для C₂₀H₁₄N₄
вычислено, %: C 77.40; H 4.55; N 18.05.

Синтез полимера на основе соединения II и ДФБМ

В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную мешалкой, трубками для ввода и вывода инертного газа, загружали 1.5517 г (0.005 моля) соединения II и 1.8016 г (0.005 моля) ДФБМ, растворяя их затем в 6 мл N-метилпирролидона. После этого в реакционную массу добавляли 0.1308 г бензойной кислоты и 0.26 г Et₃N. После полного растворения компонентов при интенсивном перемешивании систему в течение 10 мин продували аргоном. Затем колбу помещали в предварительно термостатированную до температуры 115°C баню и выдерживали массу в течение 4–5 ч при интенсивном перемешивании. По окончании синтеза полимер осаждали в 500 мл охлажденной до 5–10°C дистиллированной воды и выдерживали в

течение 1 суток. После этого осадок отделяли, промывали в течение 10 ч изопропанолом в аппарате Сокслетта и сушили до постоянной массы.

Полимер на основе ОМБИ и ДФБМ синтезировали аналогично.

Исследование полимеров

Приведенную вязкость 0.5%-ных растворов полимеров определяли на вискозиметре Оствальда-Пинкевича с диаметром капилляра 0.56 мм при 20°C, согласно методике [6]. Термогравиметрические исследования выполняли на дериватографе фирмы МОМ Q-1500 (Венгрия) при скорости нагревания 10 град/мин на воздухе. Навеска исследуемых полимеров 100 мг, вещество сравнения Al₂O₃. ИК-спектры снимали на спектрометре “Specord IR-75” в таблетках с KBr.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батоцыренова А.И., Раднаева Л.Д., Могнов Д.М., Изыннеев А.А., Ерж Б.В., Юнников В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 433.
- Vogel H., Marvel C.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1963. V. 1. № 5. P. 1531.
- Imai Y., Uno K., Iwakura Y. // J. Macromol. Chem. 1965. V. 83. P. 179.
- Catalog Handbook of Fine Chemicals. Milwaukee, MI, USA: Aldrich, 1992–1993.
- Могнов Д.М., Раднаева Л.Д., Никитев В.В., Ерж Б.В., Изыннеев А.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1982. Вып. 2. № 4. С. 120.
- Лосев И.П., Федотова О.Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1962. С. 40.
- Иоффе Б.В., Зенкевич И.Г., Кузнецов М.А., Берштейн И.Я. // Новые физические и физико-химические методы исследования органических соединений / Под ред. Иоффе Б.В. Л.: ЛГУ, 1984.

Poly(heteroarylenes) Based on bis(Maleimides) and 2,2'-bis(Benzimidazoles) Synthesized through Dichlorohydrates of Dicarboxylic Acid bis(*o*-Aminoanilides)

I. A. Farion*, D. M. Mognonov*, L. D. Radnaeva*, and Yu. E. Doroshenko**

*Buryat Institute of Natural Sciences, Russian Academy of Sciences,
ul. M. Sakh'yanovo 8, Ulan-Ude, 670042 Buryat Republic, Russia

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

Abstract—The condensation of isophthaloyl and sebacoyl dichlorides with 2 moles of *o*-phenylenediamine in CH₃COOH and the subsequent thermal cyclodehydration of the as-obtained bis(*o*-aminoanilide) dichlorohydrates at 250–400°C yielded 2,2'-bis(benzimidazoles). The migrational copolymerization of the latter compounds with the equimolar amount of 4,4'-diphenyl oxide-bis(maleimide) produced poly(heteroarylenes) with $\eta_{\text{red}} = 0.4$ (DMF, 20°C, 0.5 g/dl, an octamethylene residue in a chain). As evidenced by TGA, the temperature corresponding to the 10% weight loss falls in the 320–360°C range.