

УДК 541.64:542.954

N,N'-ДИ(3-АМИНО-4-НИТРОФЕНИЛ)ПИПЕРАЗИН И ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2008 г. А. Л. Русанов*, Н. М. Беломоина*, Р. С. Бегунов**, О. И. Ноздрачева**,
Д. С. Тугуши***, Л. Г. Кипиани****, А. Ю. Лейкин*****, Д. Ю. Лихачев*****

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Ярославский государственный университет
150000 Ярославль, Советская ул., 14

***Тбилисский государственный университет
0179 Тбилиси, пр. Чавчавадзе, 3, корп. 2

****Государственный университет им. А. Церетели,
4610 Кутаиси, пр. Ахалгазрдоба, 68, корп. 2

*****Общество с ограниченной ответственностью
"Объединенный центр исследований и разработок"
119333 Москва, Ленинский пр., 55/1, стр. 2

*****Национальный автономный университет Мексики
04510 Мехико-Сити, Внешнее кольцо, Мексика

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.

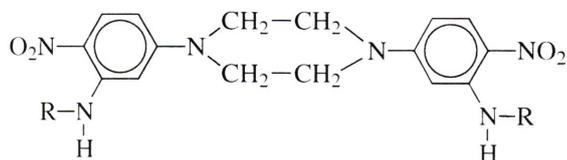
Принята в печать 08.08.2007 г.

Новые полибензимидазолы, содержащие пиперазиновые циклы, получены восстановительной полигетероциклизацией поли-*o*-нитроамидов, синтезированных взаимодействием не описанного ранее N,N'-ди(3-амино-4-нитрофенил)пиперазина с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот. Прослежена зависимость отдельных характеристик поли-*o*-нитроамидов и полибензимидазолов от химического строения этих полимеров.

Полибензимидазолы (ПБИ), разработанные в середине XX века [1, 2], в последние годы привлекли повышенное внимание исследователей в качестве основы для протонпроводящих мембран, используемых в топливных элементах [3–10]. Особен-

ный интерес представляют комплексы ПБИ с *o*-фосфорной кислотой, проявляющие высокую протонную проводимость в зоне высоких температур [11]. ПБИ абсорбируют *o*-фосфорную кислоту тем сильнее, чем выше их основность, которую

Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых соединений общей формулы



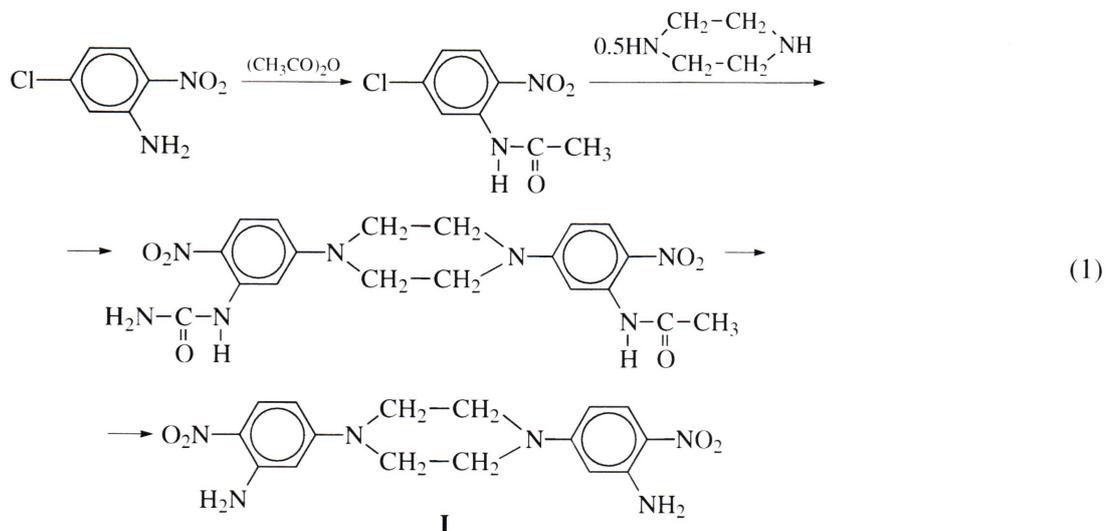
-R	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Элементный анализ $\left(\frac{\text{найденно}}{\text{вычислено}}\right), \%$			Выход, %
		C	H	N	
$-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	307–309	$\frac{54.17}{54.30}$	$\frac{4.81}{4.98}$	$\frac{18.89}{19.00}$	89
-H	296–298	$\frac{53.32}{53.63}$	$\frac{4.80}{5.03}$	$\frac{23.25}{23.46}$	91

E-mail: bel@ineos.ac.ru (Беломоина Наталья Михайловна).

можно регулировать путем введения в их макромолекулы тех или иных фрагментов.

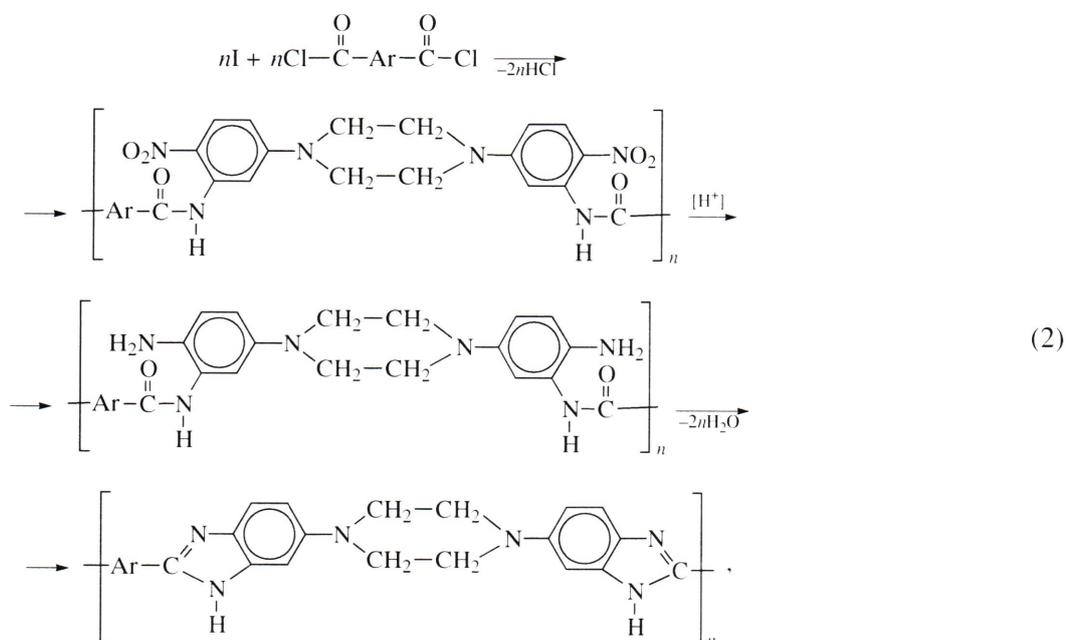
С целью повышения основности ПБИ и соответственно их сродства с *o*-фосфорной кислотой в рамках настоящего исследования был осуществлен синтез полимеров этого класса, содержащих пиперазиновые циклы.

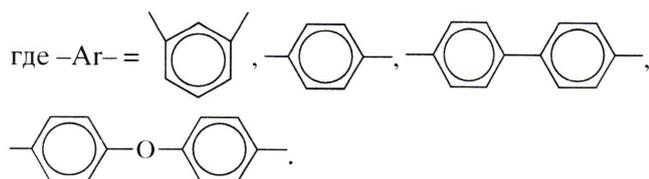
Синтез этих ПБИ был осуществлен на основе не описанного ранее *N,N'*-ди(3-амино-4-нитрофенил)пиперазина, полученного в соответствии с приведенной ниже схемой, включающей ацетилирование 5-хлор-2-нитроанилина, взаимодействие его с пиперазином и снятие ацетильной защиты:



Строение соединения I и всех промежуточных соединений было подтверждено данными ПМР (см. экспериментальную часть), ИК-спектров, масс-спектропии и элементного анализа. Некоторые характеристики соединения I и промежуточного *N,N'*-ди(3-ацетиламино-4-нитрофенил)пиперазина приведены в табл. 1.

Синтез ПБИ на основе I проведен с использованием реакции восстановительной полигетероциклизации – разработанного ранее [12–14] метода синтеза полигетероариленов, имеющего определенные преимущества по сравнению с традиционными методами их получения. Применительно к синтезу ПБИ на основе I эта реакция может быть представлена следующим образом:





Реакционная схема включает низкотемпературную поликонденсацию соединения I с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот (изофталевой, терефталевой, дифенил-4,4'-дикарбоновой и дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой) в среде N-метилпирролидона, приводящую к образованию поли-*o*-нитроамидов (ПНА).

Все реакции синтеза ПНА протекали гомогенно, что, вероятно, обусловлено наличием *m*-фениленовых фрагментов в их макромолекулах и приводили к получению целевых полимеров с количественным выходом.

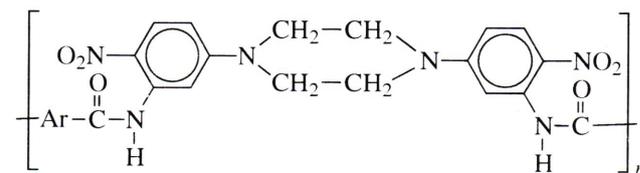
Строение ПНА было подтверждено данными ИК-спектроскопии и, в частности, наличием во всех спектрах максимумов поглощения в областях 1328, 1570 и 1680 см^{-1} , приписываемых нитрогруппам и амидным карбонилам.

После выделения из реакционных растворов и соответствующей обработки (промывание, сушка) ПНА на основе дихлорангидридов изофталевой и дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой кислот легко растворяются при комнатной температуре в МП, ДМАА, ДМФА и ДМСО. Поли-*o*-нитроамиды на основе дихлорангидридов терефталевой и дифенил-4,4'-дикарбоновой кислот растворяются только в МП. Наблюдаемые различия в растворимости находятся в согласии с общеизвестными данными [15].

Некоторые характеристики синтезированных ПНА приведены в табл. 2. Обращают на себя внимание относительно высокие по сравнению с ранее описанными [12–14] вязкостные характеристики растворов ПНА; возможно, это связано с повышенными по сравнению с другими *bis-o*-нитроанилинами основностью и нуклеофильностью соединения I, обусловленными электронодонорной природой центрального пиперазинового цикла.

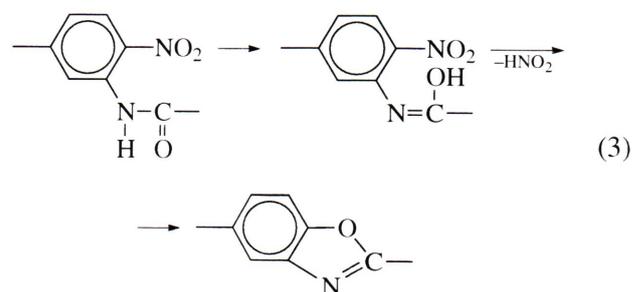
Согласно данным термомеханического анализа (табл. 2), синтезированные ПНА размягчаются при 290–340°C. В эти значения могут вносить вклад процессы, протекающие примерно в тех же

Таблица 2. Некоторые характеристики ПНА общей формулы



$-Ar-$	$\eta_{\text{прив}}$ (МП, 25°C), дл/г	$T, ^\circ\text{C}$	
		размягчения	деструкции
<i>m</i> -C ₆ H ₄	0.53	290	300
<i>n</i> -C ₆ H ₄	0.74	325	305
<i>n</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ - <i>n</i>	0.92	340	305
<i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	0.65	300	295

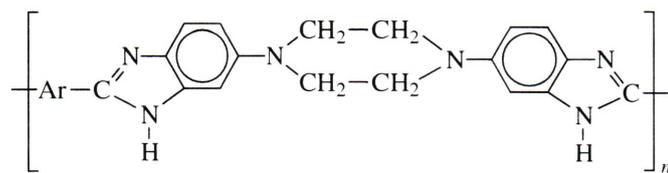
температурных областях – отрыв нитрогрупп и(или) образование – по аналогии с поли-*o*-хлорамидами [16, 17] – бензоксазольных циклов:



Основные потери массы ПНА начинаются в области 400–420°C.

Восстановление нитрогрупп ПНА в реакционных растворах восстановленным железом в сочетании с HCl (160°C, 3 ч) приводит к образованию поли-*o*-аминоамидов, которые *in situ* циклизуются в ПБИ. Использованный HCl выполняет функции не только элемента восстановительной системы, но и катализатора образования бензимидазольного цикла [18–20]. Восстановление и циклизация протекали в гомогенных условиях и приводили к образованию полимеров, ИК-спектрально чистых от невосстановленных *o*-нитроамидных и незациклизованных *o*-аминоамидных фрагментов. В спектрах всех синтезированных ПБИ содержатся максимумы поглощения в областях 800–810, 1440–1450, 1570–1595, 1610–1630 см^{-1} , приписываемые бензимидазольным циклам, а также размытые максимумы поглощения в области 3100–3400 см^{-1} , приписываемые связям NH бензимидазола.

Таблица 3. Некоторые характеристики ПБИ общей формулы



-Ar-	$\eta_{\text{прив}}$ (МП, 25°C), дл/г	T, °C	
		размягчения	деструкции
m-C ₆ H ₄	0.67	330	410
p-C ₆ H ₄	0.81	360	415
m-C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ -p	0.93	370	420
p-C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ -p	0.72	340	415

Все синтезированные ПБИ растворяются в МП, муравьиной, трифторуксусной, метилсерной и серной кислотах. Некоторые их характеристики представлены в табл. 3.

Обращает на себя внимание сравнительно невысокая термостойкость синтезированных ПБИ; вероятно, это обусловлено наличием в их макромолекулах циклоалифатических пиперазиновых фрагментов. Отметим, что пониженные температуры начала деструкции характерны и для полиимидов, содержащих пиперазиновые группы [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез N-ацетил-5-хлор-2-нитроанилина

17.3 г (0.1 моля) 5-хлор-2-нитроанилина и 18.9 мл (0.2 моля) уксусного ангидрида нагревали при 90°C в течение 1 ч. После охлаждения реакционной массы выпавший осадок отфильтровывали и промывали холодным изопропиловым спиртом. Выход 19.95 г (93%), $T_{\text{пл}} = 117-119^\circ\text{C}$, по лит. данным [22] $T_{\text{пл}} = 116-117^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ_{H} , м.д.: 2.11 (с) (3H, CH₃), 7.42 (дд) (1H, H⁴, J = 8.5 Гц, J = 1.0 Гц), 7.83 (д) (1H, H⁶, J = 1.5 Гц), 8.00 (д) (1H, H³, J = 10.0 Гц), 10.33 (с) (1H, NH).

Синтез

N,N'-ди(3-ацетиламино-4-нитрофенил)пиперазина

Раствор 3.0 г (0.035 моля) пиперазина, 29.0 мл (0.21 моля) триэтиламина и 15.0 г (0.07 моля) N-

ацетил-5-хлор-2-нитроанилина в 150 мл ДМСО интенсивно перемешивали при 110°C в течение 6 ч. Выпавший осадок отфильтровывали без охлаждения реакционной массы, после чего продукт несколько раз промывали горячим ДМФА, а затем горячим изопропиловым спиртом. Выход 13.77 г (89%), $T_{\text{пл}} = 307-309^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ¹H, δ_{H} , м.д.: 2.15 (с) (6H, 2 CH₃), 3.68 (с) (8H, N₂(CH₂)₄), 6.79 (дд) (2H, H^{6,6}, J = 9.0 Гц, J = 1.5 Гц), 7.70 (д) (2H, H^{2,2}, J = 1.0 Гц), 8.06 (д) (2H, H^{5,5}, J = 9.5 Гц), 10.49 (с) (2H, 2 NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 442 (9) [M]⁺, 425 (5), 383 (4), 234 (21), 222 (7), 165 (35), 43 (100).

Найдено, %: C 54.17; H 4.81; N 18.89.
Для C₂₀H₂₂N₆O₆
вычислено, %: C 54.30; H 4.98; N 19.00.

Синтез

N,N'-ди(3-амино-4-нитрофенил)пиперазина

10 г (0.023 моля) N,N'-ди(3-ацетиламино-4-нитрофенил)пиперазина перемешивали в 200 мл 50%-ной H₂SO₄ 2 ч при 80°C. После охлаждения реакционную смесь выливали в воду со льдом. Полученный раствор нейтрализовали 25%-ным раствором аммиака. Выпавший продукт отфильтровывали и кристаллизовали из ДМФА. Выход 7.51 г (91%), $T_{\text{пл}} = 296-298^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ¹H, δ_{H} , м.д.: 3.55 (с) (8H, N₂(CH₂)₄), 6.20 (д) (2H, H^{2,2}, J = 1.5 Гц), 6.40 (дд) (2H, H^{6,6}, J = 9.0 Гц, J = 1.5 Гц), 7.32 (с) (4H, 2 NH₂), 7.85 (д) (2H, H^{5,5}, J = 9.5 Гц). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 358 (21) [M]⁺, 343 (9), 192 (100), 176 (26), 165 (59), 135 (33), 91 (29), 65 (15), 44 (23).

Найдено, %: C 53.32; H 4.80; N 23.25.
Для C₁₆H₁₈N₆O₄
вычислено, %: C 53.63; H 5.03; N 23.46.

Синтез поли-о-нитроамидов

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загрузочной воронкой и вводом для инертного газа, помещали 3.58 г (0.01 моля) N,N'-ди(3-амино-4-нитрофенил)пиперазина и 40 мл МП. Смесь перемешивали до полной ее гомогенизации и отдельными порциями прибавляли к раствору 0.01 моля порошкообразного дихлорангид-

рида ароматической дикарбоновой кислоты. Реакционные смеси перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч при пропуске инертного газа, получая гомогенные, сравнительно вязкие растворы. После разбавления растворов дополнительными 40 мл МП их при интенсивном перемешивании высаждали в 0.5 л дистиллированной воды, получая порошок желто-коричневого цвета. Порошки отфильтровывали, промывали водой, этанолом и сушили при 80°C/5 мм рт. ст.

Синтез полибензимидазолов

В разбавленные растворы поли-*o*-нитроамидов, полученные как приведено выше, вводили 10 г восстановленного железа и, заменив загрузочную воронку на ввод для HCl и поставив обратный холодильник, нагревали реакционную смесь при перемешивании в токе HCl и N₂ до 160°C в течение 1 ч, после чего перемешивали при этой температуре 3 ч. Полученную смесь охлаждали, отфильтровывали от железа и его солей, затем фильтрат выливали в 0.5 л дистиллированной воды. Полученные порошкообразные продукты бежевого цвета отфильтровывали, промывали водой, этанолом и сушили, после чего растворяли в МП и осаждали в воду. После фильтрования, промывки и сушки получали целевые полимеры с выходом, близким к количественному.

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра "Perkin-Elmer" (модель 1720-X). Спектры ЯМР ¹H соединений записывали на спектрометре "Bruker DRX-500". Масс-спектры получали на приборе MX-1310.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marvel C.S. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1975. V. 13. № 2. P. 219.
2. Neuse E.W. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 47. P. 1.
3. Kordesch K., Simander G. // Chem. Revs. 1995. V. 95. № 1. P. 191.
4. Kerres A. // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 3.
5. Kreuer K.D. // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 29.
6. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. // Chem. Revs. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
7. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 862.
8. Rusanov A.L., Likhatchev D.Yu., Kostoglodov P.V., Mullen K., Klapper M. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 197. P. 83.
9. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 6. С. 95.
10. Добровольский Ю.А., Jannasch P., Lafitte B., Бело-моина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515.
11. Лейкин А.Ю., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 6. С. 1031.
12. Коршак В.В., Русанов А.Л., Тугуши Д.С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 12. С. 2250.
13. Korshak V.V., Rusanov A.L., Tugushi D.S. // Polymer. 1984. V. 25. № 11. P. 1539.
14. Rusanov A.L., Komarova L.G., Tugushi D.S. // Recent Progress in Polycondensation / Ed. by Matsumoto T. Trivandrum, India: Research Signpost, 2002. P. 49.
15. Structure and Solubility Relationship in Polymers / Ed. by Harris F.W., Seymour R.R. New York: Academic, 1977.
16. Pearce E.M. // Polym. Prepr. Jpn. 1983. V. 32. № 5. P. 975.
17. Karydas A.C., Whong W.T., Pearce E.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 847.
18. Wright J.B. // Chem. Revs. 1951. V. 48. № 3. P. 397.
19. Эфрос Л.С., Квитко И.Я. Химия и технология ароматических соединений. Л.: Химия, 1971.
20. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1975.
21. Lee T.W., Feld W.A. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 1. P. 214.
22. Okazaki X., Kasai Y., Mazubara H. // J. Soc. Org. Synth. Chem. Jpn. 1955. V. 15. № 9. P. 413. // РЖХим. 1957. 63506.

N,NT-Di(3-amino-4-nitrophenyl)piperazine and Related Poly(benzimidazoles)

**A. L. Rusanov^a, N. M. Belomoina^a, R. S. Begunov^b, O. I. Nozdracheva^b,
D. S. Tugushi^c, L. G. Kipiani^d, A. Yu. Leikin^e, and D. Yu. Likhachev^f**

^a *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

^b *Yaroslavl State University,
ul. Sovetskaya 14, Yaroslavl, 150000 Russia*

^c *Tbilisi State University,
pr. Chavchavadze 3/2, Tbilisi, 0179 Georgia*

^d *Tsereteli State University,
pr. Akhlagadroba 68/2, Kutaisi, 4610 Georgia*

^e *United Research and Development Centre,
Leninskii pr. 55/1, stroenie 2, Moscow, 119333 Russia*

^f *Materials Research Institute, National Autonomous University of Mexico,
University City, Mexico, D.F. 04510 Mexico*

e-mail: bel@ineos.ac.ru

Abstract—New poly(benzimidazoles) containing piperazine rings have been prepared via the reductive polyheterocyclization of poly(*o*-nitroamides) synthesized through the interaction of the new N,NT-di(3-amino-4-nitrophenyl)piperazine with dichlorides of aromatic dicarboxylic acids. The relationship between the characteristics of poly(*o*-nitroamides) and poly(benzimidazoles) and their chemical structure has been studied.