

УДК 541.6

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ,  
С. А. ПАВЛОВА, П. Н. ГРИБКОВА, Л. А. МИКАДЗЕ, Д. А. БОЧВАР,  
И. В. СТАНКЕВИЧ, О. Б. ТОМИЛИН

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ДРОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Исследования процессов деструкции полнароилебензимидазолов — «лестничных» полимеров, получаемых взаимодействием бис-(*o*-фенилендиаминов) с производными ароматических тетракарбоновых кислот<sup>(1)</sup>, — предпринятые различными группами исследователей<sup>(2-10)</sup>, позволили не только установить температурные пределы устойчивости этих полимеров, но и достаточно убедительно продемонстрировали большую термическую устойчивость полинафтоилебензимидазолов (полибензимидазофенантролинов) по сравнению с полибензоилебензимидазолами (полибензимидазопирролонами)<sup>(1, 7, 10)</sup>.

Возможные причины различия термостойкости полибензоилебензимидазолов и полинафтоилебензимидазолов могут быть подразделены на две группы: к первой из них относятся причины, связанные со специфической макромоллекулярных соединений — различие в степени циклизации или «разнозвенности» полимеров<sup>(11)</sup>, в молекулярных весах и, следовательно, в относительном содержании концевых групп, в характере примесей, связанных с различными методами получения полимеров и т. д.; ко второй группе относятся причины, связанные с различием в термической устойчивости собственно гетероциклических фрагментов, входящих в макромоллекулярные соединения.

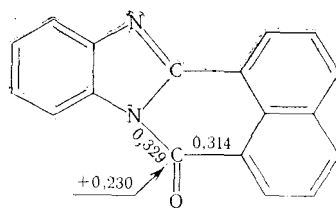
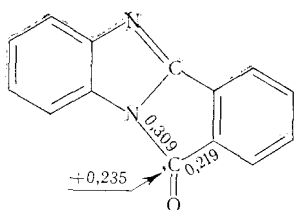
Очевидно, термостойкость полнароилебензимидазолов лимитируется, в первую очередь, наличием в них «дефектных» звеньев и различия в термостойкости могут быть отнесены за счет различной степени циклизации полнароилебензимидазолов, достигающей в случае полибензоилебензимидазолов 66–70%<sup>(5, 12)</sup>, а в случае полинафтоилебензимидазолов — более высоких значений<sup>(5)</sup>.

Поиск путей синтеза практически «бездефектных» высокомолекулярных гетероциклических полимеров вообще и полнароилебензимидазолов в частности, является весьма актуальной проблемой, решение которой требует, в частности, наличия информации относительно сравнительной устойчивости тех или иных фрагментов, входящих в эти полимерные структуры. Наиболее полная информация может быть получена при изучении деструкции чистых индивидуальных соединений, моделирующих полнароилебензимидазолы. Как следствие, мы предприняли изучение термодеструкции 1,2-бензоилебензимидазола (М-1) и 1,2-нафтоилебензимидазола (М-2).

Синтез и очистка 1,2-бензоилебензимидазола были осуществлены по методике<sup>(13)</sup>. Температура плавления продукта 212–213°C, что соответствует литературным данным<sup>(13)</sup>. 1,2-Нафтоилебензимидазол синтезирован по методике<sup>(14)</sup>. Очистку осуществляли многократной возгонкой в вакууме 10<sup>-5</sup> мм рт. ст. при 180° с последующей перекристаллизацией из этанола. Температура плавления 206–207°, литературные данные 209–211°<sup>(14)</sup>.

Деструкцию модельных соединений М-1 и М-2 проводили в изотермических условиях в вакууме 10<sup>-3</sup>–10<sup>-5</sup> мм рт. ст. в диапазоне температур





Очевидно, невысокая устойчивость 1,2-бензоилбензимидазола к гомолитическому и гетеролитическому распаду обусловлена самой природой гетероцикла. Экспериментальным подтверждением этой точки зрения являются результаты, указывающие на легкость протекания процессов гидролиза 1,2-бензоилбензимидазола (<sup>7</sup>, <sup>15</sup>), а также взаимодействия 1,2-бензоилбензимидазола с *o*-замещенными анилинами, при котором 1,2-бензоилбензимидазол ведет себя как скрытая карбоновая кислота (<sup>16</sup>).

Исходя из полученных результатов, можно с достаточной достоверностью утверждать, что для получения полнароилбензимидазолов с возможно более высокой термостойкостью предпочтительно осуществлять синтез полимеров, моделируемых 1,2-нафтоилбензимидазолом.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
27 I 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Берлин, Б. И. Лигоцкий, Г. М. Шамраев, Усп. хим., т. 40, 513 (1971).  
<sup>2</sup> V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polymer Sci., v. A5, 3043 (1967). <sup>3</sup> R. A. Gaudiana, R. T. Conley, J. Polymer Sci., v. B7, 793 (1969). <sup>4</sup> Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблюм, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., т. A10, 422 (1968). <sup>5</sup> А. С. Телешова, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Там же, т. A13, 2309 (1971). <sup>6</sup> А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский и др., Там же, т. A14, 469 (1972). <sup>7</sup> Е. П. Краснов, В. П. Аксенова и др., Там же, т. A15, 1606 (1973). <sup>8</sup> В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко и др., Там же, т. B13, 732 (1971). <sup>9</sup> В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, В. А. Хомутов, Там же, т. A15, 2020 (1973). <sup>10</sup> В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко и др., Там же, т. A16, 2174 (1974). <sup>11</sup> В. В. Коршак, Там же, т. A15, 298 (1973). <sup>12</sup> И. Б. Рабинович, А. И. Мочалов и др., ДАН, т. 198, 537 (1971). <sup>13</sup> В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Высокомолек. соед., т. A11, 2090 (1969). <sup>14</sup> R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. J. Sicree, J. Polymer Sci., v. A6, 1777 (1968). <sup>15</sup> В. В. Коршак, С. А. Павлова и др., ДАН, т. 206, 359 (1972). <sup>16</sup> В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз и др., ДАН, т. 196, 106 (1971).