

Синтез *n*-карбоксифенилимида-1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты (Б) осуществлялся нагреванием стехиометрических количеств *n*-аминобензойной кислоты и 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты в среде органических растворителей, таких как диметилацетамид, диметилформамид, пиридин или диоксан при температурах 60–80°. Проведение реакции при более низких температурах приводит к значительному снижению выхода образующего продукта, вероятно, из-за пониженной реакционной способности карбонильной группы ангидридного цикла вследствие увеличения π-донорных свойств нафталинового ядра.

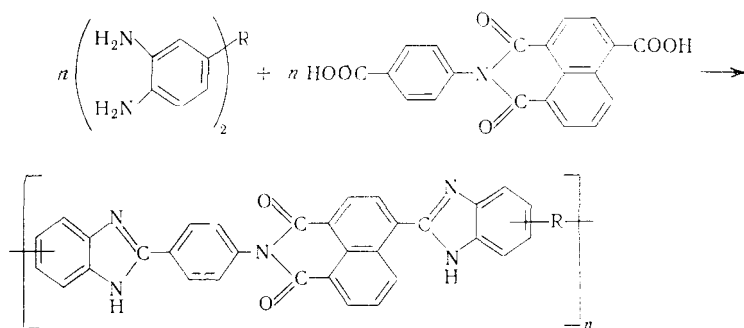
Циклизацию амидокислоты (А) проводили нагреванием при 100–140° в исходном растворителе или же с добавлением 25% уксусного ангидрида. Полученный с выходом 70–80%, *n*-карбоксифенилиמיד-1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты представляет собой белый мелкокристаллический порошок с температурой плавления 390° с разложением (по данным д.т.а.).

Молекулярный вес *n*-карбоксифенилимида 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты, определяемой методом потенциометрического титрования в *N*-метил-2-пирролидоне раствором гидроокиси тетрабутиламмония, равен 361,3 (вычислено 360,5).

После перекристаллизации из *N*-метил-пирролидона строение полученного соединения подтверждено данными и.к. спектроскопии (рис. 1) и элементного анализа

Найдено, %: С 66,46; Н 3,16; N 3,84
 Вычислено, %: С 66,48; Н 3,06; N 3,87

На основе *n*-карбоксифенилимида-1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты и различных ароматических тетрааминов поликонденсацией в растворе полифосфорной кислоты получены новые полибензимидазолимиды.



где: R = —O—; —CH₂—; C—C связь

В качестве бис-*o*-фенилендиаминов использовались доступные и сравнительно устойчивые к окислению 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид и хлоргидрат 3,3'-диаминобензидина.

Синтез полимеров осуществлялся в следующих условиях. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и трубками для ввода и выхода аргона загружали 116% полифосфорную кислоту и эквимольные количества бис-*o*-фенилендиамина и *n*-карбоксифенилимида-1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты. После непродолжительного перемешивания при комнатной температуре, реакционную смесь постепенно нагревали до 200° и выдерживали при этой температуре 6–8 час. После охлаждения до 100–110° реакционный раствор выливали в охлажденную ди-

стиллированную воду, полимер отделяли декантацией, многократно промывали 10% раствором карбоната аммония, водой, этиловым спиртом, экстрагировали водой и этанолом в аппарате Сокслета и сушили 3 часа при 200° и остаточном давлении 0,1–1,0 мм рт. ст.

Приведенная вязкость растворов полимеров, а также результаты элементарного анализа приведены в табл. 1.

В и.к. спектрах *n*-карбоксифенилимида-1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты и полимера (рис. 1) наблюдается поглощение при 1710 см⁻¹, характерное для валентных колебаний СО-шестичленного имидного цикла. Характеристическим для полибензимидазолимида является также поглощение при 1640 см⁻¹, соответствующее ароматическим колебаниям имидазольного цикла. Об образовании полибензимидазолов свидетельствует также отсутствие поглощения в области 3500–3400 см⁻¹ для первичных ароматических аминов, а также исчезновение широкой полосы валентного колебания ОН карбоновых кислот при 3400–2500 см⁻¹, присутствующей в спектре исходного *n*-карбоксифенилимида-1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты (6).

Все полученные полимеры растворимы на холоду в концентрированных серной и муравьиной кислотах, ПФК, 85% ортофосфорной кислоте и частично растворимы в амидных растворителях и диметилсульфоксиде.

Полученные полибензимидазолимиды имеют высокую термостойкость. На рис. 2 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа этих полимеров на воздухе, при скорости нагревания 5 град/мин. Из рис. 2 видно, что полимеры II и III начинают разлагаться на воздухе в области температур 300–350°, тогда как полимер I разлагается при температурах выше 350°. Таким образом, наиболее устойчивым к термоокислительной деструкции оказался полимер, не содержащий мостиковых групп между бензимидазольными фрагментами, а наименее устойчивым —

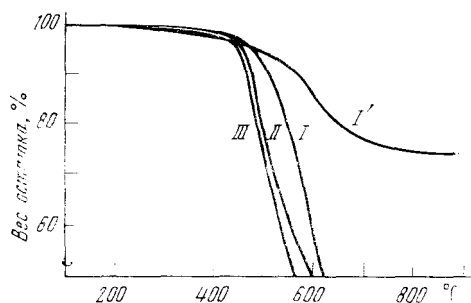
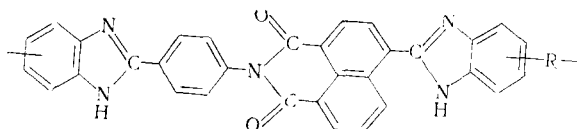


Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазолимидов I–III (табл. 1) на воздухе, I' – в атмосфере гелия (скорость нагревания 5° в минуту)

Таблица 1

Свойства полибензимидазолимидов



Поли- мер	R	$\eta_{\text{пр}}^*$ дл/г	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
I	C-связь	0,54	74,84	3,25	13,55	76,33	3,43	13,90
II	—O—	0,30	73,11	3,16	13,42	73,98	3,30	13,48
III	—CH ₂ —	0,42	75,78	3,52	13,36	76,58	3,20	13,58

* Концентрация 0,5 г/дл в концентрированной H₂SO₄ при 20°.

содержащий метиленовые группы в цепи полимера. Термостойкость полимеров в инертной атмосфере (гелий) значительно выше, чем на воздухе.

Институт естественных наук
Бурятского филиала Сибирского отделения
Академии наук СССР
Улан-Удэ

Поступило
12 VI 1974

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Коршак, А. А. Изышев и др., ДАН, т. 198, 841 (1971). ² В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко и др., Высокомолек. соед., А14, 2647 (1972). ³ В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко и др., Высокомолек. соед., Б15, 691 (1973). ⁴ R. D. Downing, D. E. Pearson, J. Am. Chem. Soc., v. 83, 1720 (1961). ⁵ Ф. Улиг, Г. Снайдер, Успехи органической химии, т. 1, ИЛ, 1963, стр. 84. ⁶ Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963.