

На правах рукописи



ХОЛХОЕВ БАТО ЧИНГИСОВИЧ

**СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДИНОВ
НА ОСНОВЕ ДИНИТРИЛОВ И ДИАМИНОВ**

02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2013

Работа выполнена в лаборатории химии полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Байкальский институт природопользования» Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Байкальский институт природопользования» СО РАН

Бурдуковский Виталий Федорович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, заведующий лабораторией функциональных синтетических и природных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского» СО РАН

Прозорова Галина Фирсовна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории органического синтеза и полимеризационных процессов Института нефте- и углехимического синтеза при ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»

Петрова Татьяна Лукинична

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Иркутский Государственный Технический Университет»

Защита состоится «27» июня 2013 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.06 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ, с авторефератом диссертации – на сайтах ВАК <http://vak.ed.gov.ru> и ИГУ <http://www.isu.ru>

Автореферат разослан «26» мая 2013 г.

Отзывы на автореферат высылать по адресу: 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет, учёному секретарю диссертационного совета О.А. Эдельштейн.

Учёный секретарь диссертационного совета, к.х.н., доцент

О.А. Эдельштейн

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полиамидины (ПАД) являются перспективным классом полимеров, которые в последние десятилетия привлекают повышенное внимание исследователей вследствие возможности их использования в оптоэлектронике, металлоорганическом катализе, медицине, энзимологии и т.д.. Несмотря на значительные успехи в развитии методов получения различных полимеров, пути синтеза ПАД крайне ограничены. Так, в настоящее время удается получать лишь алифатические ПАД с высокими молекулярными массами (ММ). В то время как, известные методы получения ароматических ПАД, основанные на использовании труднодоступных и неустойчивых мономеров, не всегда приводят к получению полимеров с высокими ММ, позволяющими перерабатывать их в пленочные и/или пресс-материалы. В этой связи, поиск методов синтеза высокомолекулярных ароматических ПАД на основе устойчивых и доступных мономеров является важной и актуальной задачей.

Поскольку используемые в химии полимеров растворители оказывают сильное, подчас решающее, влияние на кинетику реакции, строение, структуру и ММ образующихся полимеров, решение указанной задачи может заключаться в использовании новых реакционных сред – ионных жидкостей (ИЖ) и реагента Итона (РИ). В качестве исходных мономеров предлагается использовать доступные и устойчивые ароматические динитрилы и диамины. Учитывая то, что дикарбоксамиды являются исходными соединениями для синтеза динитрилов, представлялось целесообразным исследовать процесс образования ПАД «прямой поликонденсацией» без предварительного получения динитрилов.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ БИП СО РАН по проекту V.36.6.1. «Разработка научных основ направленного синтеза гетероциклических мономеров и полимеров, высокотехнологических продуктов и композитов на их основе» (№ гос. рег. 01.2.007 04262). Результаты работы включены в сборники «Основные результаты научных исследований СО РАН в 2011, 2012 годах».

Цель работы: разработка методов получения ароматических полиамидинов полиприсоединением динитрилов и диаминов в ионных жидкостях и поликонденсацией дикарбоксамидов и диаминов в реагенте Итона.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Установить основные закономерности реакции полиприсоединения динитрилов и диаминов в ионных жидкостях.
- Исследовать процесс синтеза полиамидинов «прямой поликонденсацией» дикарбоксамидов и диаминов в реагенте Итона.
- Изучить свойства полученных полиамидинов.
- Выявить условия протекания окислительной дегидроциклизации полученных полиамидинов в полибензимидазолы.

Научная новизна работы:

- Впервые установлена возможность использования ионных жидкостей в синтезе ароматических полиамидинов на основе динитрилов и диаминов.
- Впервые показана возможность получения полиамидинов «прямой поликонденсацией» дикарбоксамидов и диаминов в реагенте Итона.

Практическая значимость работы:

- Полученные результаты расширяют представление о возможностях применения ионных жидкостей и реагента Итона в синтезе ароматических гетероцепных полимеров.
- Синтезированные полиамидины служат преполимерами для получения термостойких полибензимидазолов.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, списка сокращений, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, насчитывающего 161 ссылку. Работа изложена на 120 страницах, содержит 26 рисунков, 26 схем и 15 таблиц.

Публикации. По материалам диссертации получен патент РФ на изобретение, опубликовано 6 статей в реферируемых научных журналах, представлено 10 докладов на конференциях различного уровня.

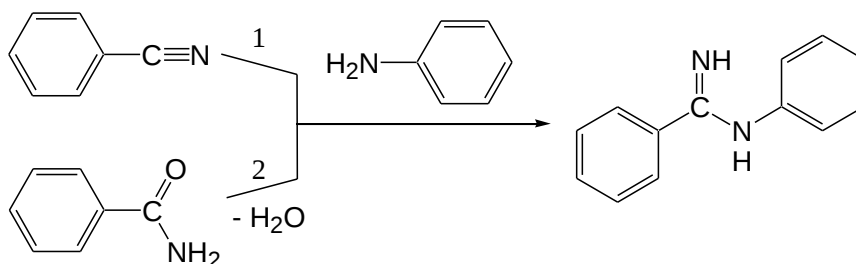
Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Региональной молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2010) Международной научно-практической конференции «Приоритеты Байкальского региона в Азиатской геополитике России» (Улан-Удэ, 2010), II Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов» (Москва, 2010), Всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие

технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2011), VI школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (Улан-Удэ, 2011), Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в науке и образовании» (Улан-Удэ, 2011), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012), Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2012), 4-й Всероссийской научной конференции с международным участием «Нanomатериалы и технологии» (Улан-Удэ, 2012).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование реакций, моделирующих процесс полимерообразования

Традиционным методологическим приемом оценки возможности полимерообразования является изучение реакций моnofункциональных соединений, моделирующих процесс образования элементарного звена полимера. В этой связи, нами была исследована реакция присоединения между бензонитрилом и анилином, а также конденсация бензамида и анилина в реагенте Итона, согласно схеме:



Для исследования эффективности использования ИЖ в синтезе N-фенилбензамидина (**N-ФБА**) на основе бензонитрила и анилина представлялось целесообразным изучение реакции амидинообразования как традиционными способами (без растворителя и в растворе), так и в ионных средах.

Условия и результаты синтезов представлены в таблице 1. Установлено, что при осуществлении реакции без растворителя и в нитробензоле, с использованием AlCl₃ в качестве катализатора, N-ФБА образуется со

сравнительно невысокими выходами (54 и 45 % соответственно), тогда как осуществление реакции в ИЖ позволяет получить целевой продукт с более высокими выходами (64 и 83 %).

Второй модельной реакцией, изученной в рамках настоящего исследования, является конденсация бензамида и анилина в РИ. Было показано, что при 100 °С в гомогенных условиях за 30 минут образуется N-ФБА с высоким выходом (88 %).

Таблица 1. Условия синтезов и выходы модельного соединения

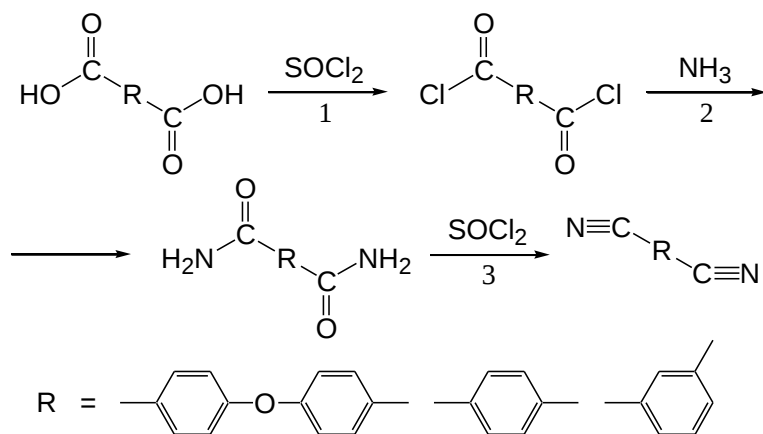
Оптимальные условия синтеза					Выход N-ФБА, %	T _{пл} *, °C,
№	Реакционная среда	T, °C	C, моль/л	τ, мин.		
Реакция 1						
1	– , 1 моль AlCl ₃	200	–	30	54	112.5-114.0
2	нитробензол, 1 моль AlCl ₃	180	1	60	45	113.4-115.6
3	[1-Bu-3-MeIm]Al ₂ Cl ₇	140	1	30	83	113.2-114.4
4	[1-Bu-3-MeIm]HSO ₄	160	0.6	30	64	113.5-114.8
Реакция 2						
5	РИ	100	1	30	88	114.3-115.6

* T_{пл} по литературным данным 114.0-115.5 °С

Строение N-ФБА было подтверждено элементным анализом, ИК- и ЯМР-¹H спектроскопией.

2. Синтез мономеров

В реакциях получения ПАД использовали ароматические дикарбоксамиды и динитрилы, которые были получены на основе дикарбоновых кислот согласно схеме:



Хлорирование (реакция 1) производили действием 2-3 кратного избытка хлористого тионила на дикарбоновые кислоты в присутствии небольшого количества ДМФА. Дикарбоксамиды получали низкотемпературной конденсацией дихлорангидридов с концентрированным водным раствором аммиака (реакция 2). Продукты белого цвета перекристаллизовывали из водного ДМФА, многократно промывали водой. После очистки, полученные с высокими выходами диамида, имели температуры плавления, хорошо согласующиеся с литературными данными и элементные составы сравнимые с расчетными.

Полученные диамида использовались не только как одни из мономеров для получения ПАД, но и как промежуточные соединения для получения ароматических динитрилов. Было установлено, что дегидратация дикарбоксамидов эффективно протекает под действием небольшого избытка хлористого тионила в растворе ДМФА, который выступает одновременно реакционной средой и акцептором выделяющихся побочных продуктов, при 40 °С и продолжительности 4 часа.

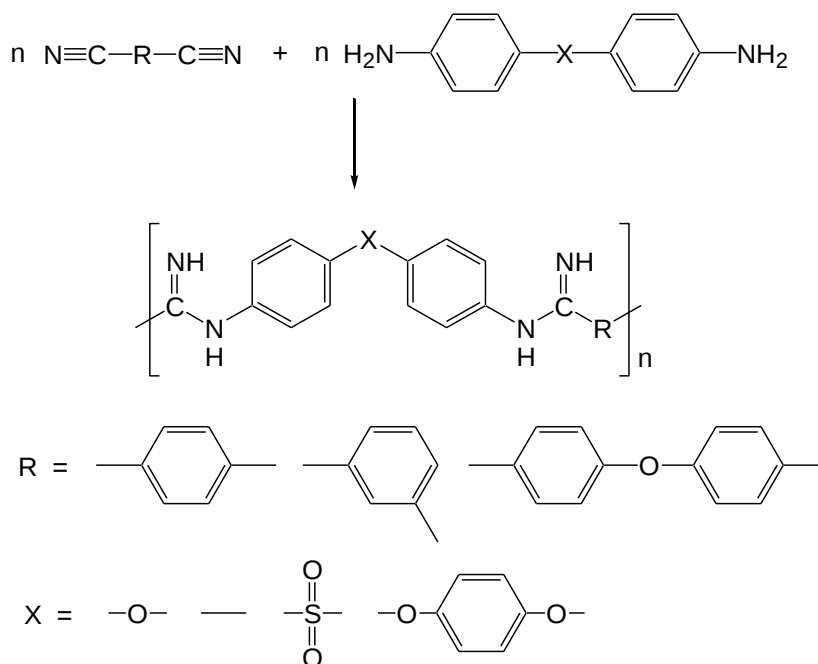
Состав полученных динитрилов подтвержден элементным анализом, а строение – ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах всех динитрилов присутствует характеристическая полоса поглощения при $\sim 2230 \text{ см}^{-1}$, соответствующая нитрильной группе, соединенной с ароматическим кольцом.

3. Синтез полиамидинов

Для решения проблемы синтеза высокомолекулярных ароматических ПАД предлагается два подхода. Первый из них состоит в реакции полиприсоединения ароматических динитрилов и диаминов в ИЖ, второй основан на реакции поликонденсации дикарбоксамидов и диаминов в РИ.

3.1. Синтез полиамидинов на основе динитрилов и диаминов

На первом этапе данного раздела проведено исследование реакции полиприсоединения ароматических динитрилов и диаминов в расплаве в присутствии хлорида алюминия. Необходимость проведения такого исследования продиктована целью дальнейшей проверки эффективности использования ИЖ в синтезе ПАД.



3.1.1. Синтез в расплаве

Основные закономерности полимерообразования выявляли на примере взаимодействия динитрила терефталевой кислоты (**ДНТФК**) и 4,4'-диаминодифенилоксида (**ДАДФО**).

Исследование реакции полимерообразования ПАД в расплаве показало, что оптимальными условиями являются: продолжительность 8-9 часов, температура 190-200 °С, мольное соотношение мономеров 1:1, в присутствии двукратного количества AlCl_3 относительно динитрила. При этом, однако, целевой ПАД образуется с невысокими выходами (57-62 %) и характеристической вязкостью до 0,25 дл/г (H_2SO_4 , 20 °С), что говорит о невысокой эффективности данного подхода.

3.1.2 Синтез в ионных жидкостях

Получение и идентификация модельного соединения свидетельствует о высокой эффективности ИЖ во взаимодействии бензонитрила и анилина. Эти данные в сочетании со способностью ИЖ растворять различные органические соединения (в частности, динитрилы и диамины), а также полимеры синтетического и природного происхождения, послужили основой для изучения возможности получения ПАД в ионных средах.

Модельной реакцией для изучения основных закономерностей полимерообразования служила реакция ДНТФК и ДАДФО. В качестве ионного растворителя для изучения реакции образования ПАД была выбрана система $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$.

Установлено, что при проведении полиприсоединения в смесях $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$, содержащих 0÷1 эквивалентов AlCl_3 , по сути, представляющих собой эвтектические смеси $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Cl}$ и $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{AlCl}_4$, образуются сравнительно низкомолекулярные продукты ($[\eta] = 0.06\text{-}0.10$ дл/г). $[\eta]$ ПАД значительно возрастает в системах, содержащих >1 эквивалента AlCl_3 (рис. 1), при этом наилучшие результаты достигаются при мольном соотношении $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3 = 1/2$, т.е. в условиях, когда реакционной средой фактически является сильноокислотная ИЖ $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$.

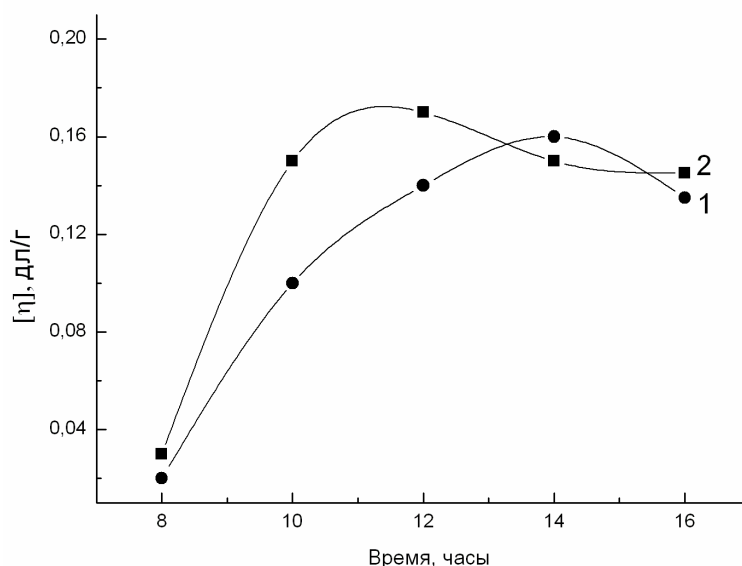


Рис. 1. Влияние продолжительности синтеза на $[\eta]$ ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО. $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{мон}} = 0,6$ моль/л. $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3 = 1/1.1$ (1); $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3 = 1/2$ (2)

Дальнейшее исследование реакции полимерообразования показало, что на $[\eta]$ ПАД значительное влияние оказывает температура синтеза и концентрация исходных мономеров (рис. 2). Обнаружено, что повышение температуры (до 190-200 °С) и концентрации мономеров (до 1 моль/л) способствует образованию наиболее высоковязкого полимера.

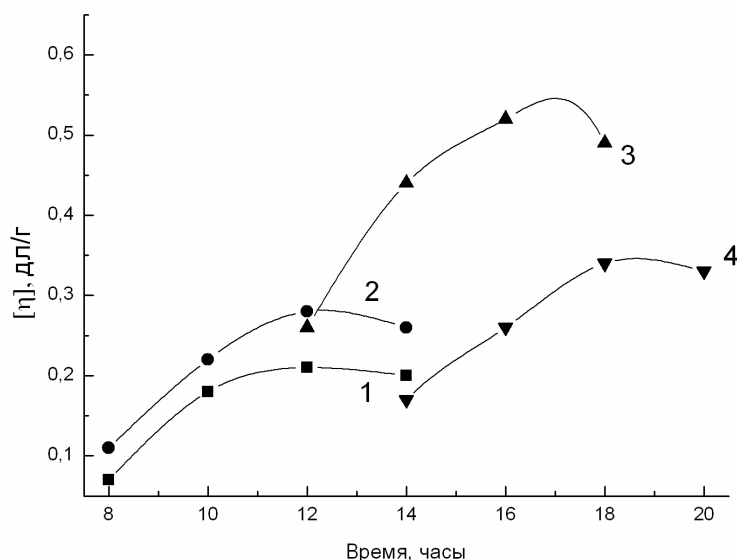
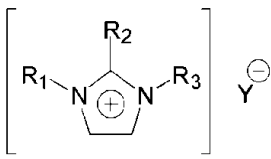


Рис. 2. Влияние продолжительности синтеза на $[\eta]$ ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО. $T = 190-200$ °С, $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$. $C_{\text{мон}} = 0,6$ моль/л (1); $C_{\text{мон}} = 0,8$ моль/л (2); $C_{\text{мон}} = 1,0$ моль/л (3); $C_{\text{мон}} = 1,2$ моль/л (4)

В найденных оптимальных условиях было изучено полиприсоединение в других ИЖ, отличающихся строением алкильных заместителей и природой аниона. Полученные данные представлены в таблице 2. Как видно из данных таблицы, характеристическая вязкость образующегося ПАД зависит от состава и строения ИЖ, при этом «модельный» ПАД с наибольшей $[\eta]$ образуется в хлор- и бромалюминатных ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия. Таким образом, данный ПАД полученный в ИЖ обладает значениями $[\eta]$ в два раза превышающие соответствующие значения ПАД, полученных в расплаве. Кроме того, нами также была исследована реакция полимерообразования ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО в традиционных органических растворителях (нитробензол, МП) в присутствии хлорида алюминия, однако в результате были получены лишь низкомолекулярные ПАД (синтезы 8, 9, 10, таблица 2) с характеристическими вязкостями 0.10-0.15 дЛ/г.

Совокупность представленных данных позволяет сделать вывод о высокой эффективности ИЖ, обладающих апротонной кислотностью, в синтезе ПАД.

Таблица 2. Влияние строения алкильных заместителей
в катионе имидазолия и природы аниона
на $[\eta]$ ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО *

№					$[\eta]**$, (дл/г)
	R_1	R_2	R_3	Y^-	
1	C_4H_9	H	CH_3	Cl	0.06
2	C_4H_9	H	CH_3	Al_2Cl_7	0.52
3	C_2H_5	H	CH_3	Al_2Cl_7	0.15
4	C_4H_9	CH_3	CH_3	Al_2Cl_7	0.28
5	C_4H_9	H	CH_3	Al_2Br_7	0.42
6	C_4H_9	H	CH_3	BF_4	0,20
7 ***	C_4H_9	H	CH_3	HSO_4	0.20
8	Нитробензол ($AlCl_3$, 1 моль)				0.10
9	Нитробензол ($AlCl_3$, 2 моль)				0.15
10	N-МП ($AlCl_3$, 2 моль)				0.12

* $T = 190-200\text{ }^{\circ}C$, $C_{\text{мон.}} = 1.0$ моль/л

** H_2SO_4 , $20\text{ }^{\circ}C$

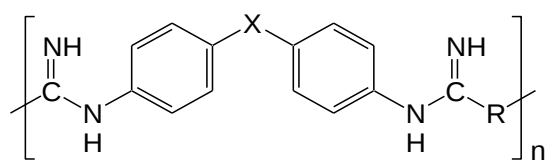
*** $T = 150-160\text{ }^{\circ}C$, $C_{\text{мон.}} = 0.4$ моль/л

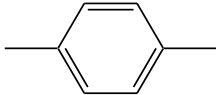
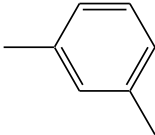
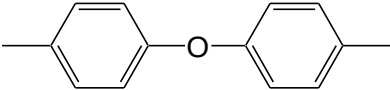
Другой возможностью синтеза ПАД на основе динитрилов и диаминов в ИЖ является использование в качестве реакционной среды ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолия гидросульфат $[1-Bu-3-MeIm]HSO_4$. Выбор такой ИЖ определялся, прежде всего, ее эффективным использованием в других кислотно-катализируемых реакциях.

Изучение влияния концентрации мономеров и температуры реакции на $[\eta]$ образующегося ПАД, показало, что оптимальными условиями являются: продолжительность – 4-5 часов, температура – $160\text{ }^{\circ}C$, концентрация мономеров – 0.4 моль/л. Однако, полученные таким образом ПАД имели невысокие $[\eta]$ (0.20 дл/г).

На основе полученных данных, далее, нами была исследована реакция полиприсоединения различных мономеров. Принимая во внимание, что наиболее высокомолекулярный «модельный» ПАД образуется в $[1-Bu-3-MeIm]Al_2Cl_7$, это предопределило выбор данной ИЖ как реакционной среды для синтеза других ПАД.

Таблица 3. Данные по синтезу ПАД на основе динитрилов и диаминов
в $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$



№	ПАД		$[\eta]^*$, (дл/г)
	R	X	
1		$-\text{O}-$	0.52
2		$---$	0.50
3		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	0.40
4		$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	0.53
5		$-\text{O}-$	0.50
6		$---$	0.44
7		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	0.33
8		$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	0.49
9		$-\text{O}-$	0.36
10		$---$	0.30
11		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	0.22
12		$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	0.34

* H_2SO_4 , 20 °C

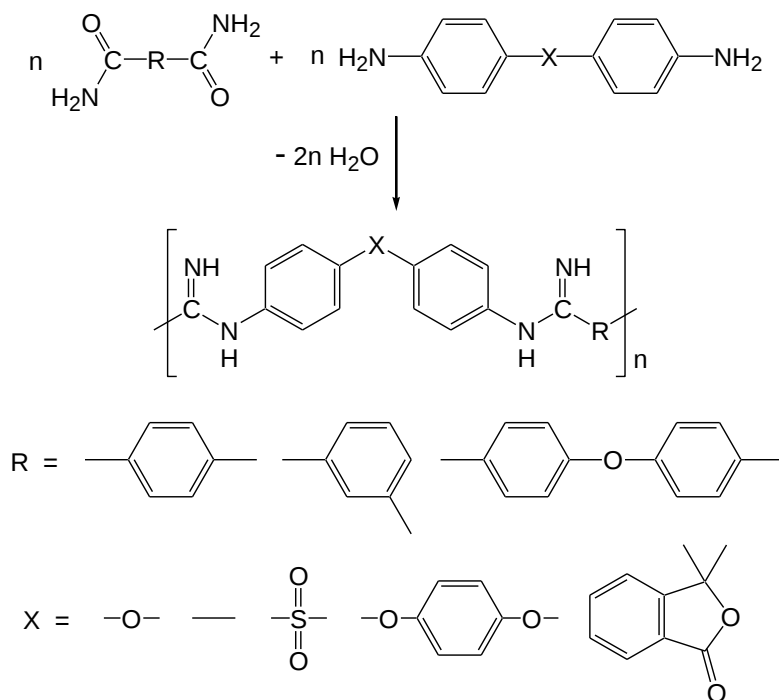
Полученные данные представлены в таблице 3. Полиприсоединение во всех случаях протекало в гомогенных условиях и приводило к образованию ПАД с выходами 80-89 % и $[\eta] = 0.22-0.52$ дл/г. Степень завершенности реакции при этом не превышала 0.98.

Одним из преимуществ ИЖ является возможность их использования в рецикле. В этой связи, представлялось интересным регенерировать ионный растворитель после реакции полиприсоединения – на примере синтеза ПАД на основе ДНТФК и ДАДФО в $[1\text{-Bu-3-MeIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$. Было установлено, что возможен не менее чем четырехкратный рецикл ИЖ, при этом $[\eta]$ образующихся ПАД снижались незначительно.

Таким образом, нами не только успешно осуществлен синтез ароматических ПАД на основе динитрилов и диаминов в галогеналюминатных ИЖ, но и показана возможность регенерирования и повторного использования ионного растворителя.

3.2. Синтез полиамидинов на основе дикарбоксамидов и диаминов в реагенте Итона

Принимая во внимание тот факт, что дикарбоксамиды под действием дегидратирующих агентов превращаются в динитрилы, представлялось целесообразным исследовать возможность получения ПАД «прямой поликонденсацией» в РИ, согласно схеме:



Основные закономерности полимерообразования отслеживали на примере взаимодействия диамида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты (ДАДКДФО) и ДАДФО.

Влияние температуры синтеза на $[\eta]$ ПАД было изучено в интервале 100-140 °С (рис. 3). Поликонденсация при 120 °С и концентрации исходных мономеров 0.6 моль/л за 10 часов приводила, как видно из рисунка 3, к образованию ПАД с наибольшей $[\eta]$ (0.20 дл/г).

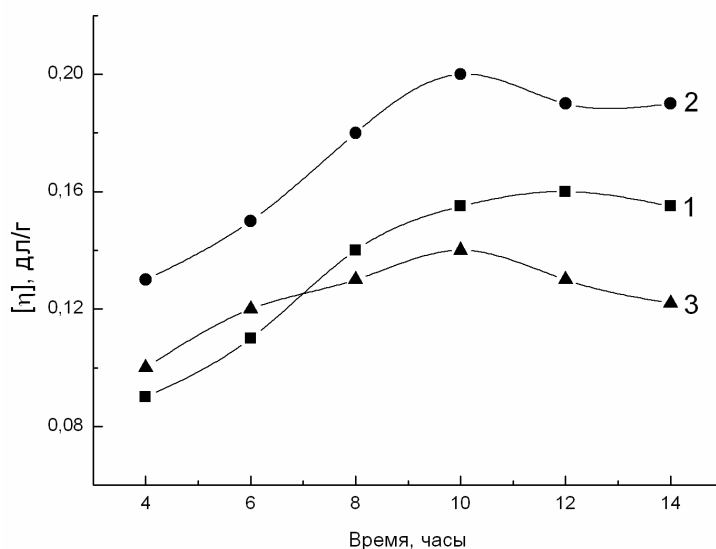


Рис. 3. Влияние продолжительности синтеза на $[\eta]$ ПАД на основе ДАДКДФО и ДАДФО.

$C_{\text{мон}} = 0.6$ моль/л, РИ ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} / \text{P}_2\text{O}_5 = 10 / 1$ масс.).

$T = 100$ °С (1); $T = 120$ °С (2); $T = 140$ °С (3)

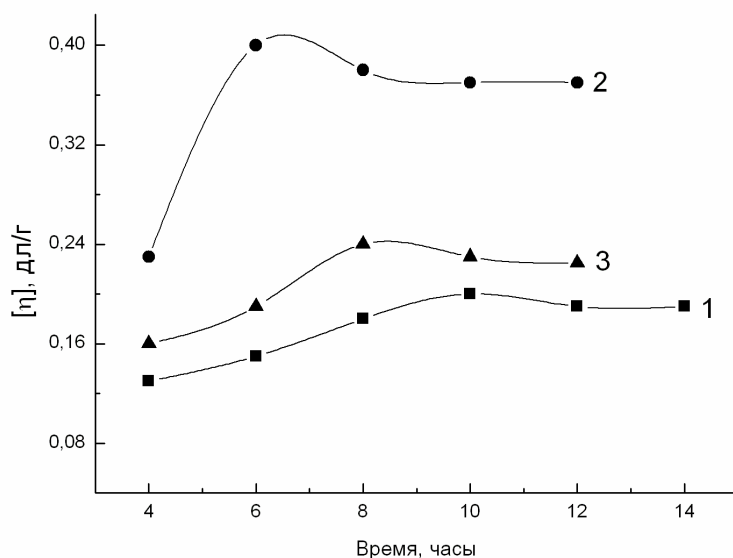


Рис. 4. Влияние продолжительности синтеза на $[\eta]$ ПАД на основе ДАДКДФО и ДАДФО.

$T = 120$ °С, РИ ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} / \text{P}_2\text{O}_5 = 10 / 1$ масс.).

$C_{\text{мон}} = 0.6$ моль/л (1); $C_{\text{мон}} = 0.8$ моль/л (2); $C_{\text{мон}} = 1.0$ моль/л (3)

Дальнейшее исследование поликонденсации показало, что на $[\eta]$ образующегося ПАД значительное влияние оказывает концентрация исходных мономеров (рис. 4). Установлено, что увеличение концентрации реагирующих мономеров с 0.6 до 0.8 моль/л приводит к увеличению $[\eta]$ с 0.20 до 0.40 дл/г, однако дальнейшее повышение концентрации, согласно рисунку 4, приводит к существенному снижению $[\eta]$ ПАД.

Мольное соотношение пентаоксида фосфора к диамиду в случае концентрации мономеров 0.8 моль/л в РИ ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} / \text{P}_2\text{O}_5 = 10 / 1$ масс.) составляло 1.32. Поскольку в этих условиях был получен полимер с наиболее высоким значением $[\eta]$, представлялось целесообразным исследовать процесс поликонденсации с найденным оптимальным соотношением, но при более высоких концентрациях мономеров и количествах пентаоксида фосфора. Было установлено (рис. 5), что наиболее высокомолекулярный продукт образуется при концентрации мономеров 1 моль/л ($[\eta]=0.51$ дл/г).

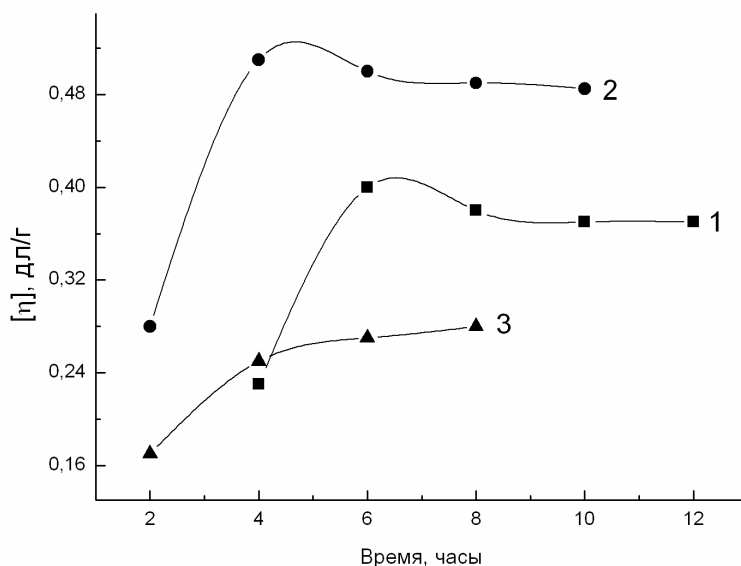


Рис. 5. Влияние продолжительности синтеза на $[\eta]$ ПАД на основе ДАДКДФО и ДАДФО.

$T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, РИ ($\text{P}_2\text{O}_5 / \text{мон.} = 1.32$).

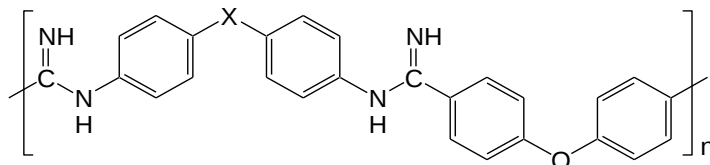
$C_{\text{мон}} = 0.8$ моль/л (1); $C_{\text{мон}} = 1.0$ моль/л (2); $C_{\text{мон}} = 1.2$ моль/л (3)

Найденные оптимальные условия поликонденсации (температура $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность 4-5 ч, мольное соотношение пентаоксида фосфора к мономерам 1.32) позволили перейти к получению различных ПАД по приведенной выше схеме.

Поликонденсация ДАДКДФО и ряда ароматических диаминов протекала в гомогенных условиях и приводила к образованию ПАД с высокими выходами

(92-95 %) и $[\eta] = 0.23-0.65$ дл/г (таблица 4), степень завершенности реакции при этом не превышала 0.98. Тогда как поликонденсация диаминов изо- и терефталевых кислот и диаминов приводила к образованию лишь низкомолекулярных продуктов.

Таблица 4. Данные по синтезу ПАД на основе 4,4'-дикарбоксамидодифенилоксида и диаминов в реагенте Итона



№	X	$[\eta]^*$, (дл/г)
1	—O—	0.51
2	—	0.48
3		0.44
4		0.65
5		0.23

* ДМФА, 20 °С

4. Свойства полиамидинов

4.1. Строение полученных полиамидинов

Строение ПАД было подтверждено совокупностью данных методов элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, причем значительных спектральных различий между ПАД, полученными разными способами, не наблюдалось. Так, химический сдвиг амидинового атома углерода в спектре ЯМР ^{13}C наблюдается при ~ 158.56 м.д. В спектре ЯМР ^1H присутствуют

резонансы амидиновых протонов при ~ 7.95 и ~ 7.92 м.д.. Данные элементного анализа хорошо согласуются с расчетными данными. В ИК-спектре полимеров присутствуют характеристические полосы поглощения при 1608-1615 (C=N), 1360-1370 (C-N) и 3500-2500 (N-H, C_{Ar}-H) см⁻¹, свидетельствующие об образовании амидиновой функциональной группы.

4.2. Термические свойства полиамидинов

Термостойкость полученных ПАД оценивали термогравиметрическим анализом (ТГА). Установлено, что температуры 10 %-ной потери массы ПАД лежат в пределах 250-290 °С. Наибольшей термостойкостью обладают ПАД, включающие полностью ароматические фрагменты. На рисунке 6 в качестве примера приведены термограммы ПАД на основе ДАДКДФО и бензидина (1) и ДНТФК и бензидина (2).

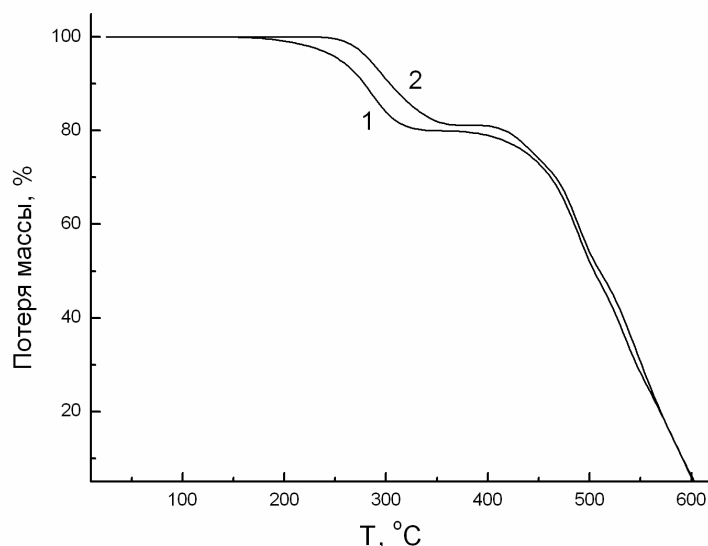


Рис. 6. ТГА-кривые ПАД на основе ДАДКДФО и бензидина (1), ДНТФК и бензидина (2)

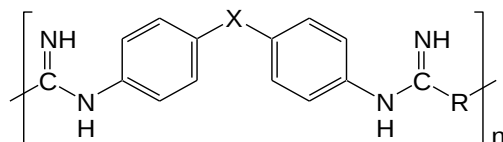
4.3. Молекулярно-массовые характеристики, растворимость и физико-механические свойства пленок полиамидинов

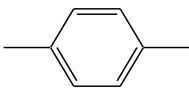
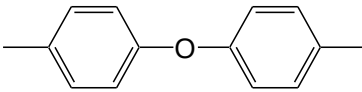
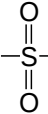
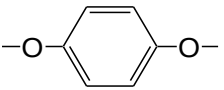
Согласно данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ) все полученные ПАД имеют унимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР). При этом, как видно из таблицы 5, M_w ПАД находятся в интервале 10-25 кДа и M_w/M_n в интервале 1.54-1.73.

Кроме того, нами впервые исследованы молекулярно-массовые характеристики ароматических ПАД методом субмиллиметровой лазерной

абляции (СЛА)¹. Было установлено, что значение ММ образца полиамидина, полученная данным методом составляет 10.56 кДа, что хорошо согласуется с ранее полученными ГПХ значениями (9.86 кДа).

Таблица 5. ММ характеристики ПАД по данным ГПХ



№	ПАД		Способ синтеза	M _w , кДа	M _w /M _n
	R	X			
1		-O-	расплав	10	1.73
2		-O-	ИЖ	19	1.62
3		-O-	РИ	20	1.56
4		—	РИ	17	1.61
5			РИ	15	1.68
6			РИ	25	1.54

Полученные ПАД имеют относительно хорошую растворимость в традиционных органических растворителях и кислотах. Полимеры, содержащие две или более мостиковые группы (-O-, -SO₂-) или кардовую группировку полностью растворимы в концентрированных серной и муравьиной кислотах, а также в полярных органических растворителях (ДМФА, ДМАА, ДМСО, МП, ТГФ и др.), но нерастворимы в хлорированных растворителях и неполярных растворителях (бензол, толуол, гексан и др.). ПАД без «шарнирных» группировок и содержащие одну мостиковую группу растворимы в концентрированных серной и муравьиной кислотах, однако, в ДМФА, ДМАА, ДМСО, МП, ТГФ указанные полимеры растворялись только при нагревании.

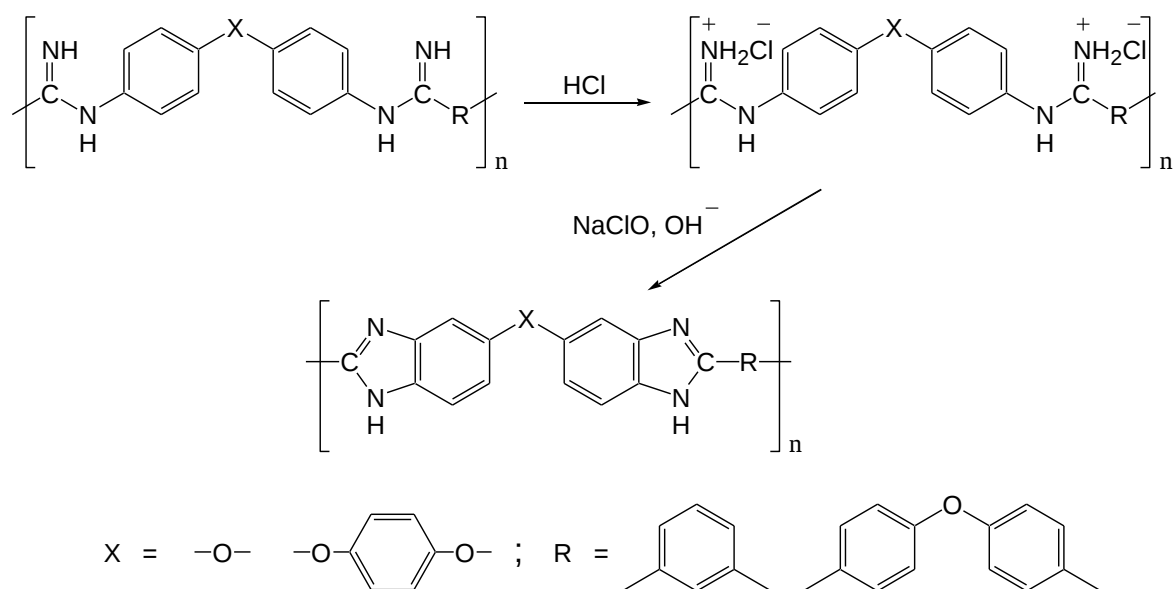
¹ Эта часть работы выполнена совместно с д.х.н., проф., г.н.с. Петровым А.К. и к.х.н., н.с. Козловым А.С. (Лаборатория лазерной фотохимии ФГБУН ИХКГ СО РАН).

Кроме того, все синтезированные ПАД растворимы в смеси 1н водного HCl и метанола (1/1 об.).

Растворимость ПАД в обычных органических растворителях позволила получить пленочные материалы с разрушающим напряжением при растяжении 29.5-32.1 МПа и относительным удлинением при разрыве 3.5-4.2 %.

5. Окислительная дегидроциклизация полиамидинов в полибензимидазолы

Практическая значимость полученных ПАД существенно увеличивается при использовании их в качестве преполимеров для получения полибензимидазолов (ПБИ). В этой связи, представлялось целесообразным изучить процесс получения ПБИ окислительной дегидроциклизацией ПАД, согласно схеме:



Было установлено, что практически полная циклизация достигается при воздействии на солянокислые соли ПАД трехкратным мольным избытком гипохлорита натрия в расчете на одно элементарное звено полимера при 100 °С и продолжительности 4 часа.

Строение полученных таким образом ПБИ подтверждено методами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. В ИК-спектре ПБИ присутствуют характеристические полосы поглощения при 730 (1,2-дизамещенное бензольное кольцо), 1630 (C=N), 1360 (C-N) и 3400 (N-H) см^{-1} , что подтверждает образование бензимидазольных циклов. В спектрах ЯМР ^1H ПБИ присутствует резонанс бензимидазольного атома водорода при 8.5 м.д., тогда как протоны амидиновой группы резонируют при ~ 7.90 и 7.95 м.д.. В спектрах ЯМР ^{13}C

ПБИ в сравнение с ПАД появляются новые резонансные линии при 134.6 м.д., что подтверждает образование орто-замещенного ароматического ядра, кроме того присутствует сигнал бензимидазольного атома углерода при ~ 148.50 м.д..

В результате циклизации растворимость полимеров по сравнению с ПАД незначительно ухудшается: ПБИ растворяются в амидных растворителях уже при нагревании. Термостойкость ($T_{10\%}$) полученных ПБИ составляет 480-490 °С; разрушающее напряжение при растяжении пленочных образцов ~ 68.5 МПа с относительным удлинением при разрыве 2-3 %.

ВЫВОДЫ:

1. Разработаны методы получения ароматических полиамидинов полиприсоединением динитрилов и диаминов в ионных жидкостях, и поликонденсацией дикарбоксамидов и диаминов реагенте Итона. Показана высокая эффективность использования ионных жидкостей и реагента Итона в синтезе полиамидинов в сравнении с традиционными методами.
2. Найдены оптимальные условия полиприсоединения динитрилов и диаминов в ионных жидкостях, позволяющие получать полиамидины с молекулярными массами до 19 кДа. Установлено, что величина характеристической вязкости полиамидинов зависит от состава и строения ионных жидкостей: наиболее высокомолекулярные полимеры образуются при использовании хлор- и бромалюминатных ионных жидкостей на основе 1-бутил-3-метилимидазолия при мольном соотношении ИЖ/ $AlHCl_3$ = 1/2. Успешно осуществлено регенерирование и повторное использование ионного растворителя.
3. Определены основные закономерности поликонденсации дикарбоксамидов и диаминов в реагенте Итона, выявлены оптимальные условия, в которых целевые полиамидины сообразуются с молекулярными массами до 25 кДа. Установлено, что необходимым условием образования полиамидинов с высокими характеристическими вязкостями является наличие в дикарбоксамидном фрагменте электронодонорной эфирной группы.
4. Полученные полимеры обладают термостойкостью в пределах 250-290 °С и растворимостью в полярных органических растворителях. Пленки на основе полиамидинов имеют прочность на разрыв ~ 30 МПа и удлинение при разрыве 3-4 %.
5. Установлено, что под действием гипохлорита натрия и гидроксида калия солянокислые соли полученных полиамидинов превращаются в пленкообразующие, высокотермостойкие полибензимидазолы.

Список основных публикаций по теме диссертации:

1. Способ получения ароматических полибензимидазолов: Патент РФ № 2440345 / Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Могнонов Д.М.; Заяв. 01.07.2010; Опубл. 20.01.2012. – Бюл. № 2.
2. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Синтез полиамидинов на основе 1,4-дицианобензола и 4,4'-диаминодифенилоксида в ионных жидкостях // *Известия АН. Серия химическая*. – 2010. – № 11. – С. 2104.
3. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Полиамидины на основе динитрилов и диаминов // *Журнал прикладной химии*. – 2011. – Т. 84. – № 3. – С. 519.
4. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Луцкая М.Р. Получение 2-фенилбензимидазола // *Вестник Бурятского государственного университета*. – 2011. – Вып. 3. – С. 55.
5. Луцкая М.Р., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф. Синтез 4,4'-окса-бис-(цианобензола) дегидратацией 4,4'-дикарбоксамиодифенилоксида хлористым тионилем // *Вестник Бурятского государственного университета*. – 2012. – Вып. 3. – С. 48.
6. Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Могнонов Д.М. Получение полибензимидазолов окислительной дегидроциклизацией полиамидинов // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86. – № 2. – С. 162.
7. Козлов А.С., Петров А.К., Могнонов Д.М., Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Очиров Б.Д. Новый метод определения молекулярных масс полигетероариленов // *Высокомолекулярные соединения*. – 2013. – Т. 55. – № 4. – С. 438.
8. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Луцкая М.Р. Роль ионных жидкостей в синтезе ароматических полиамидинов // *Материалы всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» 12-14 мая 2011. – Улан-Удэ, 2011. – С. 59.*
9. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Луцкая М.Р. Новый подход к синтезу ароматических полиамидинов // *Материалы международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в науке и образовании» 16-18 сентября 2011. – Улан-Удэ, 2011. – С. 68.*
10. Могнонов Д.М., Петров А.К., Бурдуковский В.Ф., Козлов А.С., Холхоев Б.Ч., Вагин М.С. Лазер на свободных электронах для определения молекулярных масс полигетероариленов // *Тезисы докладов XIX*

Менделеевского съезда по общей и прикладной химии 25-30 сентября 2011. –Волгоград, 2011. –Т. 2. –С. 446.

11. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Луцкая М.Р. Синтез и трансформация полиамидинов в ароматические полибензимидазолы // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии 25-30 сентября 2011. –Волгоград, 2011. –Т. 2. –С. 644.
12. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М., Петров А.К., Холхоев Б.Ч. Новые возможности синтеза и исследования термостойких полигетероариленов // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» 9-13 июля 2012. – Улан-Удэ, 2012. –С. 28.
13. Могнонов Д.М., Петров А.К., Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Очиров Б.Д. Определение молекулярных масс полимеров методом мягкой лазерной абляции // Сборник трудов 4-й Всероссийской научной конференции с международным участием «Нanomатериалы и технологии» 28-30 августа 2012. –Улан-Удэ, 2012. –С. 74.