

УДК 536.75:541.1:547.23

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПОЛИМОРФИЗМ ФРАГМЕНТОВ ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

И.В. Платонова\*, М.В. Шаблыгин\*, С.Ю. Платонов, О.В. Сидоров\*

*(кафедра физики атомного ядра, физический факультет)*

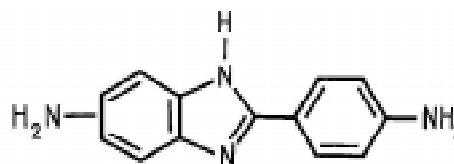
**Получены теоретические спектры и уточнены силовые поля фрагментов молекулярных цепей ряда ароматических бензимидазолов, что позволило провести отнесение полос поглощения для бензимидазолов, уточнить силовые поля данных соединений, а также установить неизвестное ранее отнесение полос поглощения для молекулярных группировок бензимидазольных фрагментов.**

Развитие технологии получения сверхпрочных полимерных волокон и пленок из жесткоцепных полимеров требует улучшения их эксплуатационных характеристик и понижения себестоимости продукции. Решение указанных задач затрудняется недостаточным знанием взаимосвязи между структурой мономерных и полимерных соединений. Характеристика конформационных состояний мономеров позволяет разработать рациональные схемы получения более прочных волокон с наименьшими затратами. Кроме того, представление об электронно-колебательном состоянии мономеров на основе ароматических систем и характере их взаимодействия с растворителями расширяет диапазон применения новых активных растворителей, используемых при полимеризации мономеров.

Работа посвящена выяснению возможных таутомерных форм мономеров и поворотных изомерных переходов в создании конформационно упорядоченных полиамидбензимидазолов, на основе которых получены сверхпрочные термостойкие волокна. Для изучения модельных соединений были использованы методы ИК- и УФ-спектроскопии.

В качестве дополнительных методов использовали рентгеновскую дифракцию и термографию. Их сочетание позволило решить задачу о взаимосвязи структуры мономерных и полимерных систем. Для уточнения взаимосвязи расчетных данных и практических спектров был дополнительно привлечен метод КР-спектроскопии. Для экспериментального и теоретического исследования наиболее интересным объектом

в ряду диаминов является молекула 5(6)-аминофенил 2(*n*-аминофенил)-бензимидазола (ДАФБИ).



Структурная организация и химическое строение этого соединения при первом рассмотрении оказались нетривиальными: 1) большая лабильность протона у атома азота дает возможность взаимному переходу двух таутомерных форм диамина; 2) наличие трех группировок, способных образовывать межмолекулярные Н-связи с практически одинаковыми расстояниями между ними вдоль цепи, обеспечивают определенную надмолекулярную упорядоченность полимерных цепей. Как показали структурные исследования [1, 2], ДАФБИ обладает богатством и многообразием полимерных форм, а также способен образовывать кристаллогидратные и кристаллосольватные соединения. Для получения различных кристаллических форм ДАФБИ исходный промышленный образец (форма II) растворяли в дистиллированной воде, нагревали при  $T = 100^\circ$  и отфильтровывали нерастворившуюся часть. Затем ее высушивали при  $T = 150^\circ$  и получали фильтрат (форма I). Полученный раствор выпаривали, высушивали при  $T = 150^\circ$  и получали «выпарку» (форма III).

\* Московская государственная текстильная академия

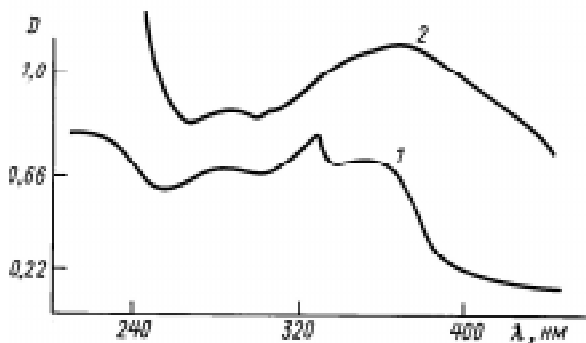


Рис.1. УФ-спектры поглощения форм ДАФБИ: 1 – I и 2 – III

УФ-спектры этих форм в твердом состоянии (рис.1) показали, что в форме I возникает широкая размытая полоса с максимумом в области 346 нм. Для формы III максимум широкой полосы при гипсохромном сдвиге соответствует 355 нм.

Сдвиг длинноволновой полосы поглощения в «красную» область спектра позволяет предположить, что изучаемые формы мономера различаются конформацией бензимидазольной группировки, что и определяет их электронное состояние с увеличением эф-

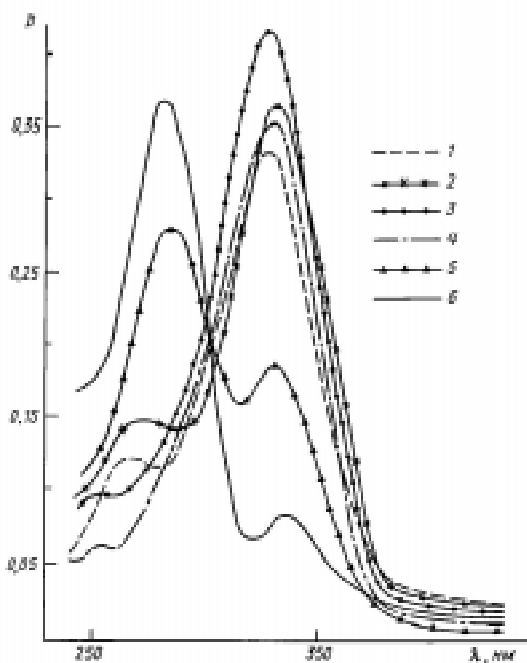


Рис.2. УФ-спектры поглощения ДАФБИ ( $c = 2.5 \cdot 10^{-5}$  м/л) в воде. Концентрация HCl, %: 1 – 0, 2 –  $10^{-3}$ , 3 –  $10^{-2}$ , 4 –  $10^{-1}$ , 5 – 1, 6 – 10

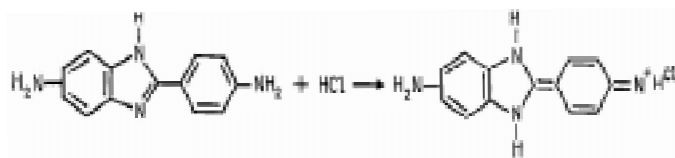
фективности  $\pi$ -сопряжения вдоль молекулы.

Были получены УФ-спектры водных растворов ароматического диамина при постепенном добавлении протонирующего агента хлористого водорода (рис.2). Исходная концентрация ДАФБИ в дистиллированной воде составляла  $2.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, содержание HCl менялось от 0.0001 до 10 %. При концентрации HCl от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  % максимум полосы 330 нм начинает смещаться в «красную» область.

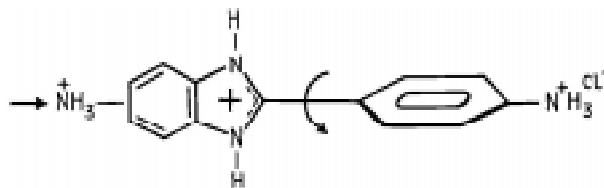
При дальнейшем добавлении хлористого водорода от  $10^{-2}$  до 10 % происходит исчезновение этой полосы и возникновение нового максимума (298 нм) с последующим ее сдвигом в «синюю» область спектра. При изменении первоначальной концентрации диамина в воде до  $2.5 \cdot 10^{-3}$  –  $2.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л с последующим добавлением HCl было установлено, что исходная водная концентрация мономера не влияет на возникновение и смещение максимумов полос поглощения.

Таким образом, даже при относительно малом содержании хлористого водорода электронное состояние диамина резко изменяется, тем самым меняя реакционную способность соответствующих амино-групп при их конденсации с ароматическим диосновными кислотами и ангидридами.

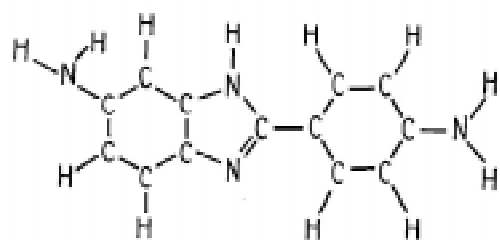
На основании вышесказанного можно предположить, что начальная стадия протонирования сводится к реакции:



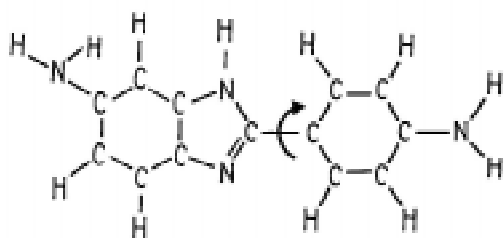
Сдвиг полосы поглощения в «синюю» область спектра при дальнейшем добавлении HCl означает уменьшение эффективной длины сопряжения  $p$ -электронов, вероятно, за счет возникновения и последовательного увеличения угла между плоскостями аминифенильных и бензимидазольных фрагментов:



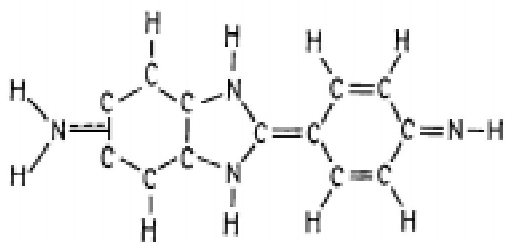
Были получены ИК-спектры для трех форм диамина при их запрессовке в KBr (рис. 3). Видно, что эти формы диамина существенно отличаются друг от друга, поскольку имеют разное строение, что подтверждается данными УФ-спектроскопии. ИК-спектры II и III форм существенно отличаются в области валентных колебаний NH, и прежде всего числом полос. Так, в спектре III формы отсутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям NH в «хвосте» для ДАФБИ. Это позволяет предположить, что форма III имеет хиноидную структуру, для которой характерно отсутствие одной из двух аминогрупп (аминогруппы в положении «хвост»). Схемы возможных форм диамина представлены ниже.



I форма



II форма



III форма

Для получения дополнительной информации по структурным отличиям полиморфных кристаллических форм диамина были исследованы дифрактограммы порошков изучаемых соединений (рис.4).

Анализ полученных данных показывает, что все три формы различаются элементарной кристалличес-

**Характерные частоты и формы колебаний ДАФБИ**

Частота, см <sup>-1</sup>	Форма колебаний
1606	γ скелет биа
1550	ν C-N
1455	δ N-H («хвост»)
1410	δ N-H («хвост»)
1465	δ C-H
1390	δ C-H биа
1290	δ C-H биа
1210	δ C-H биа
1367	δ C-H фенил
1312	δ C-H фенил
1226	δ C-H фенил
818	δ C-H фенил
570	δ C-C биа
590	γ скелет биа

Примечание. Биа – бензимидазол

кой ячейкой. Рентгенографически было установлено, что кристаллогидраты этих соединений идентичны. При их прогреве получается только наиболее равновесная II форма, поглощающая воду в меньшей степени. Именно эту форму наиболее целесообразно использовать для получения полимера.

Термографические измерения показывают, что все три формы ароматического диамина в области 205–240° имеют по два эндотермических пика, различающихся по положению и интенсивности. Это также подтверждает высказанное ранее предположение о различиях в структуре изучаемых форм. Кроме того, были проведены расчеты по решению прямой колебательной спектроскопической задачи. При определении возможных структурных форм ароматического диамина были сделаны предположения о возможности: 1) взаимного перехода двух таутомерных форм диамина; 2) поворота фенильного кольца вокруг связи C – C относительно бензимидазольного цикла.

В качестве дополнительной информации о спектральных частотах были использованы данные по КР-спектрам исследуемых соединений. Проводя анализ частот на активность в ИК-области спектра для соеди-

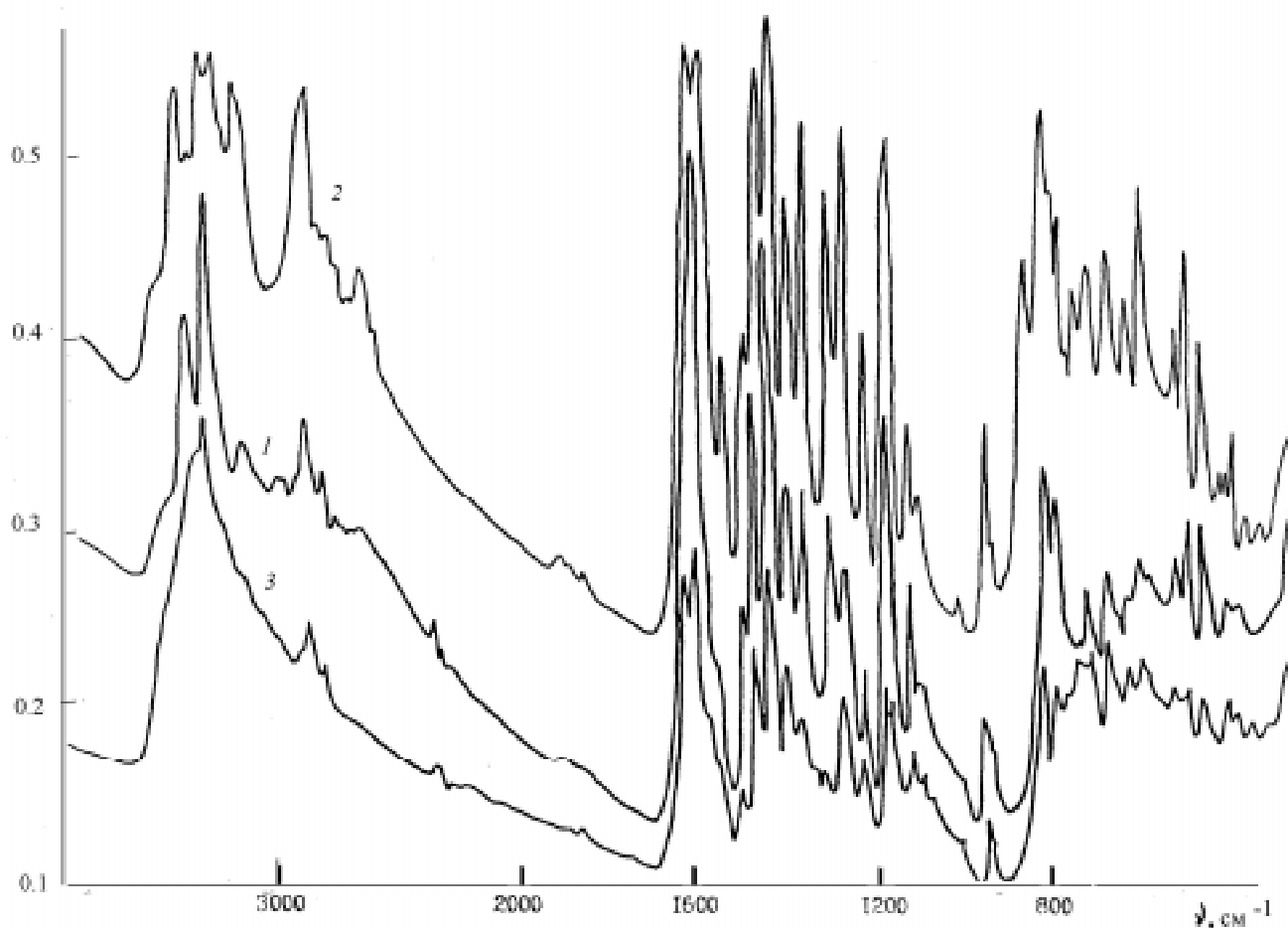


Рис.3. ИК-спектры поглощения форм ДАФБИ: 1 – I, 2 – II, 3 – III

нений, используемых в теоретических расчетах колебательной задачи, мы смогли дать более правильное и полное соотношение частот и форм колебаний изучаемых соединений.

Для решения вопроса о структуре различных форм мономера использовали решение колебательной задачи фрагментарным методом.

Колебательный расчет наиболее важного соединения ДАФБИ проводили поэтапно с промежуточной проверкой ранее рассчитанных соединений ряда бензимидазолов, что позволило не только уточнить правильность соотношения частот к формам колебаний, но и решить прямую и обратную колебательные задачи для ряда бензимидазолов с уточненными силовыми полями и дать свой вариант по отнесению полос поглощения для ряда молекулярных группировок (таблица).

Ранее было высказано предположение, что одна из форм диамина соответствует положению пятой ами-

ногруппы в бензимидазольном цикле. Теоретические расчеты силового поля и частот молекул ДАФБИ показали, что при 5-6-переходе сильно изменяются не только силовое поле молекулы, но также частоты и формы колебаний частот. При сравнении экспериментальных и теоретических данных видно, что наибольшее совпадение достигается в положении 6. Изменение частот анализировали, меняя угол поворота  $\varphi$  между бензимидазольным циклом и фенилом каждые  $10^\circ$ . Из результатов анализа видно, что частотные сдвиги наблюдаются в той спектральной области, где существенны различия между ИК-спектрами поглощения I и II форм. Таким образом, можно утверждать, что II форма неплоская, т.е. отличается конформацией от I формы (углом поворота фенила вокруг связи C-C). Расчет показал, что этот угол поворота составляет  $30^\circ$ .

Как отмечалось выше, ИК-спектры II и III форм существенно отличаются в области валентных

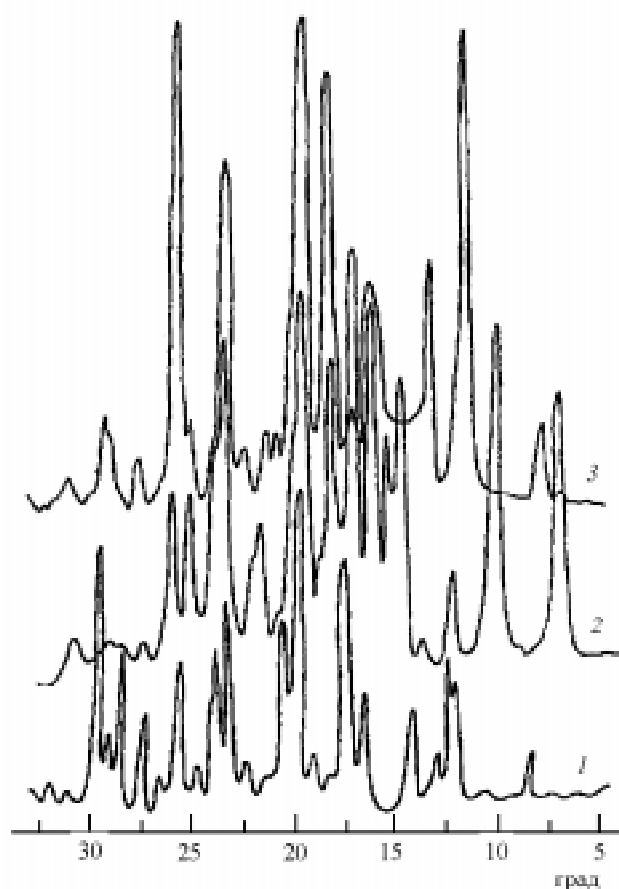


Рис.4. Дифрактограммы безводных форм ДАФБИ: 1 – I, 2 – II, 3 – III

колебаний NH (прежде всего числом полос). В спектре III формы отсутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям группы NH, расположенной в «хвосте», что подтверждает наше предположение о хиноидной структуре III формы.

Полиморфизм в мономерах может являться предпосылкой проявления полиморфизма в полимере. Хорошо известно, что амидная группировка является главной причиной заторможенных, но реально существующих конформационных переходов, приводящих к заметным искривлениям макромолекул, что препятствует образованию жидкокристаллического состояния в растворах и при повышении температуры. Для бензимидазолов с несимметричным расположением звень-

ев поворот фенильного фрагмента относительно бензимидазольного также может искривлять цепь макромолекулы. Конформация цепи в этой макромолекуле определяется 5-6-замещением, что также является причиной изомерии в цепи [3].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаблыгин М.В., Милькова Л.П., Литовченко Т.Д. // Термостойкие волокна. Мытищи, 1974. Вып.1. С. 132.
2. Кравченко Т.В., Милькова Л.П., Шаблыгин М.В. // Термостойкие волокна. Мытищи, 1976. Вып. 5. С. 14.
3. Слуцкер А.И., Исманкулов Х.Г., Чирейский З.Ю. // Высокомолек.соед. А. 1988. **30**. С. 424.

Поступила в редакцию 29.11.96