

УДК 541.64.542.954:546.659

РЕАКЦИИ ИМИДОВ И ПОЛИИМИДОВ С SmI₂¹

© 1996 г. Н. Е. Брандукова, Я. С. Выгодский, Л. И. Комарова, Т. В. Стрелкова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 10.01.96 г.

Изучено поведение N-фенилфталимида, ацетилкапролактама, капролактама и полииимида под влиянием SmI₂. Показано, что имидный цикл циклических ароматических имидов восстанавливается SmI₂ при комнатной температуре. Определены условия избирательного восстановления одной карбонильной группы в циклическом имиде и полииимиде. В аналогичных условиях обе группы CO ацетилкапролактама, как циклическая, так и ациклическая, восстанавливаются SmI₂. В отличие от имидов группа CO капролактама не восстанавливается SmI₂.

На высоком окислительно-восстановительном потенциале SmI₂ основано его использование для восстановления органических соединений, в том числе фталидов и больших лактонных циклов [1, 2]. Вместе с тем известно, что хлорангидриды карбоновых кислот, под влиянием SmI₂ вступают в гомоконденсацию с образованием бензилов [3]. Представляло интерес оценить чувствительность к SmI₂ таких производных карбоновых кислот как имиды, составляющие основной фрагмент важных с практических позиций полимеров – полииимидов. В настоящей работе изучены реакции циклических имидов с SmI₂ и соответствующие реакции на полииимидах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дийодметан фирмы "Aldrich" с содержанием основного вещества 99% очищали промывкой водным раствором тиосульфата натрия и водой и сушили прокаленным сульфатом магния, перегоняли в вакууме над медной стружкой.

Металлический самарий марки М-1 содержал 99.9% основного вещества и соответствовал ТУ-48-4207-72; его измельчали до порошкообразного состояния непосредственно перед синтезом.

SmI₂ получали реакцией металлического самария с дийодметаном в безводном ТГФ [4].

N-Фенилфталимид (ФФИ) сушили в вакууме при 100°C в течение 7 ч. ФФИ обрабатывали SmI₂ при комнатной температуре при разных соотношениях реагентов, добавляли SmI₂ к ФФИ или наоборот. Ниже в качестве примера описана методика, в которой ФФИ добавляли к раствору SmI₂ в ТГФ при мольном соотношении реагентов 1 : 2.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08082а) и Международного научного фонда (грант MRV 300).

Реакция SmI₂ с ФФИ

В круглодонную, тщательно высушеннюю и заполненную аргоном колбу емкостью 100 мл с двухходовым краном и тефлоновой магнитной мешалкой загружали 2.71 г (0.018 моля) порошка металлического самария. В капельную воронку с противодавлением загружали 0.81 мл (0.009 моля) дийодметана, растворяли в 90 мл свежеперегнанного ТГФ и медленно прикалывали при 20°C к металлическому самарию. Синяя окраска появлялась сразу же, а по окончании введения дийодметана получали раствор йодистого самария интенсивного темно-синего цвета. К раствору SmI₂ в течение 10 мин прикалывали раствор 1.0 г (0.005 моля) ФФИ в 20 мл ТГФ в токе сухого аргона. В конце прикалывания наблюдалось изменение окраски реакционной массы от сине-зеленой до вишнево-фиолетовой. Перемешивание продолжали еще 30 мин, добавляли к реакционной массе 10 мл 0.1 N HCl и упаривали в вакууме. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали многократно 0.1 N HCl, водой до нейтральной реакции, этанолом и сушили 8 ч. Выход 0.67 г (67% от теоретического). В результате перекристаллизации продукта из этанола с активированным углем было выделено кристаллическое вещество кремового цвета – (3-гидрокси-2-фенилфталимидин) в количестве 0.20 г. Температура плавления 168–170°C (по литературным данным [5] $T_{пл} = 170\text{--}172^{\circ}\text{C}$).

Найдено, %: C 75.30, 75.21; H 5.19, 5.32; N 5.82, 5.90.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$

вычислено, %: C 74.65; H 4.92; N 6.22.

Реакция SmI₂ с ацетилкапролактамом (АЦК)

К 0.1 М раствору SmI₂, полученному как описано выше, при комнатной температуре в течение 7 мин прикалывали 0.71 мл (0.05 моля)

АЦК в 5 мл ТГФ. Изменения окраски не наблюдалось. Перемешивание продолжали в течение 1 ч, затем добавляли 50 мл 0.1 N HCl для растворения солей трехвалентного самария.

Продукт выделяли экстракцией серным эфиром. Органическую часть промывали 2.5%-ным раствором бикарбоната натрия, водой, 10%-ным раствором тиосульфата натрия, водой и сушили прокаленным $MgSO_4$. Серный эфир и ТГФ удаляли отгонкой.

Реакция SmI_2 с ϵ -капролактомом (КЛ)

Реакцию проводили как с АЦК. Изменения окраски не наблюдалось. По окончании реакции выпавший осадок трехвалентного самария отфильтровывали, а продукт, растворенный в ТГФ, анализировали методом спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Реакция SmI_2 с полиимиидом

К полученному описаным выше способом раствору SmI_2 (0.0013 моля) в течение 7 мин при капывали раствор 0.25 г (0003 моля) полиимида на основе анилинфлуорена, 4,4'-диаминодифенилгексафтпропана и диангидрида 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафтпропана (η_{inh} = 1.12 дL/g в N-метил-2-пирролидоне (МП)) в 4 мл ТГФ. Окраска реакционной массы постепенно менялась на темно-фиолетовую. Перемешивание продолжали в токе аргона в течение 30 мин. Полимер выделяли осаждением в 0.1 N HCl, промывали многократно 0.1 N HCl, водой, этанолом, сушили в вакууме при 100°C в течение 12 ч. Выход полимера – количественный. Полимер дополнительно очищали от возможных остатков неорганических солей Sm переосаждением из раствора полимера в МП в 0.1 N HCl, промывали многократно 0.1 N HCl, водой, горячим этанолом и сушили в вакууме при 100°C. Выход полимера 0.20 г (80% от теоретического). Полимер не растворим в органических растворителях.

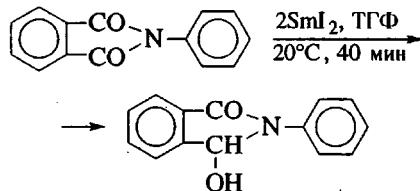
ИК-спектры имидов регистрировали на спектрометре UR-20 и ИК-фурье спектрометре "Bruker IFS-25" с разрешением 2 cm^{-1} с образцов, таблетированных с КBr. Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР 1H записывали на спектрометре "Bruker WP-200-SY" на частотах 50.32 и 200.13 МГц в дейтерированном ДМФА и ТГФ. Термомеханические кривые полимера снимали по известной методике [6] при скорости нагревания 120°C/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подверженность имидного цикла реакции с SmI_2 первоначально оценивали на примере модельной реакции с ФФИ. При добавлении ФФИ к смеси $SmI_2 + Sm$, взятых в соотношениях 2 : 1, при

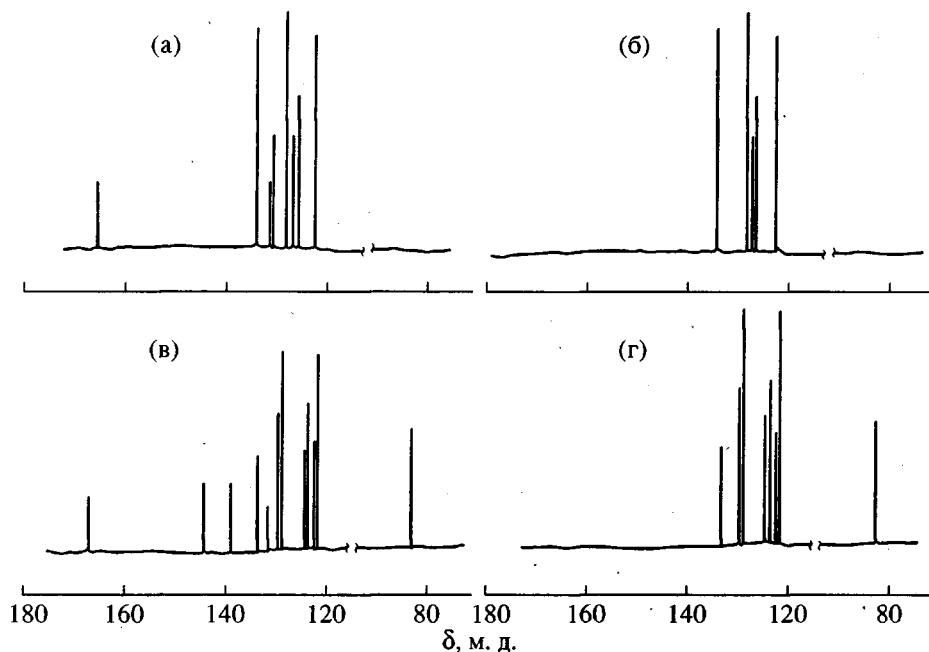
комнатной температуре наблюдалось быстрое изменение окраски от сине-зеленой до вишнево-фиолетовой, указывающее на изменение валентного состояния самария. Анализ вещества, выделенного после реакции, свидетельствует об изменениях в ФФИ, преимущественно затрагивающих имидный цикл. Так, в ИК-спектре исчезают полосы 1761 и 1780 cm^{-1} (симметричные колебания группы CO), вместо полос 1709 и 1735 cm^{-1} (антисимметричные колебания группы CO) наблюдается полоса 1695 cm^{-1} , а также появляется интенсивная полоса в области 3389 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний групп OH, и слабая полоса у 2907 cm^{-1} , относящаяся к группам CH.

Соответствующие изменения имеют место и в спектре ЯМР 1H продукта: появляется интенсивный сигнал протонов метиновой группы 5.75 м. д., а также сигнал гидроксильных протонов 4.18 м. д. Для подтверждения структуры были сняты также спектры ЯМР ^{13}C исходного и обработанного SmI_2 соединений: вместо сигнала 130.97 м. д. ($\text{PhC}-\text{CO}$) появляются два сигнала 143.72 и 137.11 м. д., а также дополнительный сигнал 81.42 м. д., которые с помощью DEPT техники [7] были отнесены соответственно к ароматическим углеродам имидного цикла и к углероду групп CH (рисунок). Совокупность спектральных данных вместе с результатами элементного анализа и температурой плавления полученного соединения (см. экспериментальную часть) указывает на образование 3-гидрокси-2-фенилфталимида в результате восстановления ФФИ SmI_2 по схеме



Было установлено решающее влияние соотношения реагентов на чувствительность ФФИ к SmI_2 . При равномольном соотношении SmI_2 и ФФИ, согласно данным ИК-спектроскопии, имидный цикл практически не затрагивается.

С другой стороны, при увеличении избытка SmI_2 по отношению к ФФИ до 5 : 1 в последнем происходят более глубокие изменения, проявляющиеся в сильном изменении его спектральных характеристик: полоса валентных колебаний группы CO наблюдается при 1690 cm^{-1} , практически исчезают полосы 1761 и 1780 cm^{-1} , появляются интенсивные полосы поглощения при 2849 и 2920 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний групп CH_2 . Это может свидетельствовать о восстановлении карбонила имидного цикла до группы CH_2 . В спектре ЯМР 1H появляется интенсивный сигнал 5.25 м. д., за который скорее ответственны



Спектры ЯМР ^{13}C = $\{^1\text{H}\}$ и ^{13}C = DEPT ФФИ (а, б) и 3-гидрокси-2-фенилфталимидина (в, г).

метиленовые протоны. В спектре ЯМР ^{13}C продукта наряду с сигналом 165.92 м. д. углерода карбонила имидного цикла появляется сигнал 49.79 м. д. С помощью DEPT выполнено отнесение данного сигнала к углероду группы CH_2 .

На основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и температуры плавления ($T_{\text{пл}}$ продукта 158–164°C, по лит. данным [8] $T_{\text{пл}} = 160^\circ\text{C}$) было сделано заключение о дальнейшем восстановлении групп $-\text{CH}-\text{OH}$ под действием SmI_2 с образованием N-фенилфталимидина.

Поскольку было установлено, что одна из карбонильных групп в цикле в определенных условиях восстанавливается SmI_2 , представляло интерес оценить устойчивость имидов, содержащих группы CO как в цикле, так и вне его. В качестве модельной системы исследована реакция АЦК с SmI_2 .

При добавлении раствора АЦК к раствору $\text{SmI}_2 + \text{Sm}$ (металлический) в ТГФ визуальных признаков реакции не наблюдалось. Вместе с тем при исследовании реакционной смеси в ТГФ методом спектроскопии ЯМР ^{13}C также было обнаружено восстановление группы CO (исчезновение сигналов 171.13 и 176.31 м. д., соответствующих углеродам карбонильных групп, сопровождаемое появлением сигнала 103.57 м. д., приписываемого углероду группы $\text{CH}(\text{OH})-\text{N}-$). С помощью DEPT техники выполнено отнесение сигналов 32.44, 29.64 и 22.90 м. д. к углеродам групп CH_2 , а 13.70 м. д. – к углероду групп CH_3 . Сопоставляя спектр продукта со спектром ЯМР ^{13}C АЦК, можно сделать вывод, что обе группы CO (как циклическая, так

и ациклическая) восстанавливаются SmI_2 , причем первая восстанавливается до группы CH_2 , а вторая до группы $-\text{CH}-\text{OH}$.

Для сравнения была исследована реакция КЛ с SmI_2 . Изучение методом спектроскопии ЯМР ^{13}C реакционной смеси $\text{SmI}_2 + \text{KL} + \text{TGF}$ и раствора КЛ в ТГФ свидетельствует о том, что группа CO лактама в таких условиях остается неизменной. Вместе с тем ввиду некоторого смещения сигналов в спектре ЯМР ^{13}C нельзя исключать образования комплексов с самарием.

Перейдем теперь к обсуждению реакций SmI_2 с полииимидаами. В качестве объекта исследования был выбран высокомолекулярный полииимид ($\eta_{\text{inh}} = 1.12 \text{ дL/g}$ в МП) на основе анилинфлуорена, 4,4'-диаминодифенилгексафтпропана и диангидрида 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафтпропана, хорошо растворимый в ТГФ, ацетоне, хлороформе и других органических растворителях. Изучение чувствительности имидного цикла проводили при мольном соотношении $\text{SmI}_2 : \text{полииимид} = 4 : 1$, добавляя раствор SmI_2 к раствору полимера и в обратном порядке.

При добавлении раствора SmI_2 к раствору полииимида в ТГФ выделенный продукт, согласно ИК-спектру, не отличается от исходного полимера: сохраняются как полосы поглощения 1735 и 1780 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям групп CO имида, так и все другие полосы колебаний исходного полииимида. Полимер хорошо растворим в органических растворителях.

При добавлении раствора полимера в ТГФ к смеси $\text{SmI}_2 + \text{Sm}$ в ТГФ наблюдалось быстрое изменение окраски от сине-зеленой до фиолетово-черной. При этом в ИК-спектре полимера произошло изменение полос поглощения, связанных с колебаниями имидного цикла: исчезает полоса 1780 cm^{-1} , полосы 1735 и 1100 cm^{-1} смещаются в область более низких частот (1720 и 1070 cm^{-1}), полоса 1380 cm^{-1} смещается за 1400 cm^{-1} . Кроме того, появляется интенсивная полоса поглощения 3450 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$) и 2930 cm^{-1} – скорее группы CH , а не CH_2 .

Выделенный после обработки полимер, растворимый в хлороформе, МП, утрачивает растворимость после сушки в вакууме при 100°C , возможно, вследствие сшивания по группам OH . В пользу образования сшитого полимера свидетельствуют также результаты термомеханических испытаний полимера.

Таким образом, можно сделать заключение, что имидный цикл восстанавливается SmI_2 при комнатной температуре. Чувствительность имидного цикла к действию SmI_2 зависит главным образом от мольного соотношения реагентов и порядка их введения в зону реакции. Было установлено, что избирательное восстановление одной карбонильной группы в имидном цикле происхо-

дит при мольных соотношениях SmI_2 : имидный цикл, равных $2 : 1$ и $5 : 1$, и добавлении раствора имида к раствору SmI_2 .

Авторы выражают благодарность Л.Б. Данилевской за предоставление образцов АЦК и КЛ и Н.Н. Лапиной за помощь в спектральных исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брандукова Н.Е. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1992.
2. Tabuchi T., Kawamura K., Inanaga J., Yamaguchi M. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. № 33. P. 3889.
3. Girard P., Couffignal R., Kagan H.B. // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. № 40. P. 3959.
4. Girard P., Namy J.L., Kagan H.B. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 9. P. 2693.
5. Uhle F.C. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 8. P. 2998.
6. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
7. Morris G.A., Freeman R.J. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 3. P. 760.
8. Mitarb R. // J. Chem. Soc. 1926. V. 5. № 3. P. 704.
9. Новикова Т.И., Коваленко Л.Г., Лабинская Н.В., Низельский Ю.Н. // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. № 10. С. 1094.

Reactions of Imides and Polyimides with SmI_2

N. E. Brandukova, Ya. S. Vygodskii, L. I. Komarova, and T. V. Strelkova

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract—Reactions of *N*-phenylphthalimide, acetylcaprolactam, caprolactam, and polyimide with SmI_2 were studied. It was shown that the imide ring of a cyclic aromatic imide is reduced by SmI_2 at room temperature. The conditions for selective reduction of a carbonyl group in a cyclic imide and polyimide were determined. Both CO groups of acetylcaprolactam, cyclic and acyclic, are reduced by SmI_2 under similar conditions. In contrast to imides, the CO group of caprolactam is not reduced by SmI_2 .