

УДК 541.64:542.954

ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ 3,3'-ДИАМИНО-4,4'-БИС-(ДИМЕТИЛАМИНО)БЕНЗОФЕНОНА

© 1997 г. А. Л. Рusanов, Е. Г. Булычева, Г. В. Казакова, В. В. Копейкин,
В. В. Казин, С. Г. Сибриков, М. Л. Кештов, А. К. Микитаев

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

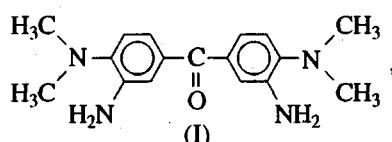
Поступила в редакцию 23.01.96 г.

Принята в печать 05.03.96 г.

Новый ароматический *o,o'*-дизамещенный диамин – 3,3'-диамино-4,4'-бис-(диметиламино)бензофенон получен обработкой 3,3'-динитро-4,4'-дихлорбензофенона едким натром в диметилформамиде с последующим восстановлением образовавшегося 3,3'-динитро-4,4'-бис-(диметиламино)бензофенона. Взаимодействием полученного диамина с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот, осуществленным двустадийным каталитическим методом, синтезированы новые растворимые полиимиды, содержащие третичные аминогруппы в качестве заместителей.

Полиимиды, растворимые в органических растворителях, привлекли в последние двадцать лет значительное внимание исследователей [1–3]. Работы, посвященные установлению зависимости структура–свойства в ряду ПИ [1–3], показали, что приданю этим полимерам растворимости способствуют такие структурные элементы как объеми-

стые заместители, несимметричные *m*-фениленовые группы и “шарнирные” группировки (простая эфирная, карбонильная, сульфоновая и т.д.). В поисках диаминов, содержащих все упомянутые выше структурные элементы, мы предприняли попытку синтеза 3,3'-диамино-4,4'-бис-(диметиламино)бензофенона



используя в качестве исходного соединения 3,3'-динитро-4,4'-дихлорбензофенон (II), являющийся производным ДДТ [4] и соответственно хлораля [5–8]. Для замены активированных атомов хлора в соединении II на диметиламинные группы использовали нетрадиционный метод, а именно обработку данного соединения водным раствором

NaOH в среде ДМФА. Щелочной гидролиз ДМФА в этих условиях приводил к выделению свободного диметиламина, вступающего далее во взаимодействие с соединением II. При этом имел место побочный процесс замещения хлора на гидроксильную группу, что может быть представлено в виде схемы

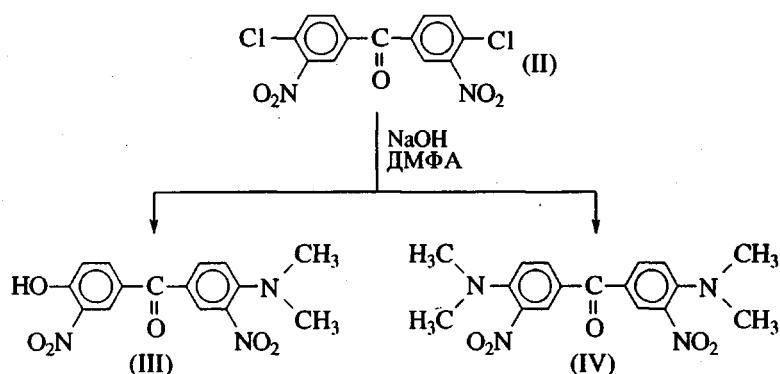
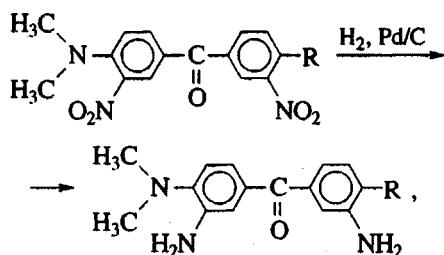


Таблица 1. Некоторые характеристики 3,3',4,4'-тетразамещенных бензофенонов общей формулы

Обозначение	-R	-X	$T_{\text{пп.}}, ^\circ\text{C}$	Элементный анализ, % (найдено/вычислено)			Выход, %
				C	H	N	
IV	-N(CH ₃) ₂	-NO ₂	165–166	56.98 56.98	5.00 5.02	15.70 15.64	38.7*
III	-OH	-NO ₂	162–163	54.10 54.38	3.90 3.92	12.71 12.68	56.0*
I	-N(CH ₃) ₂	-NH ₂	142–143	68.40 68.43	7.48 7.43	18.59 18.70	84.0
V	-OH	-NH ₂	164–166	—	—	—	80.0

* Синтез осуществляли при 60°C в течение 2 ч.

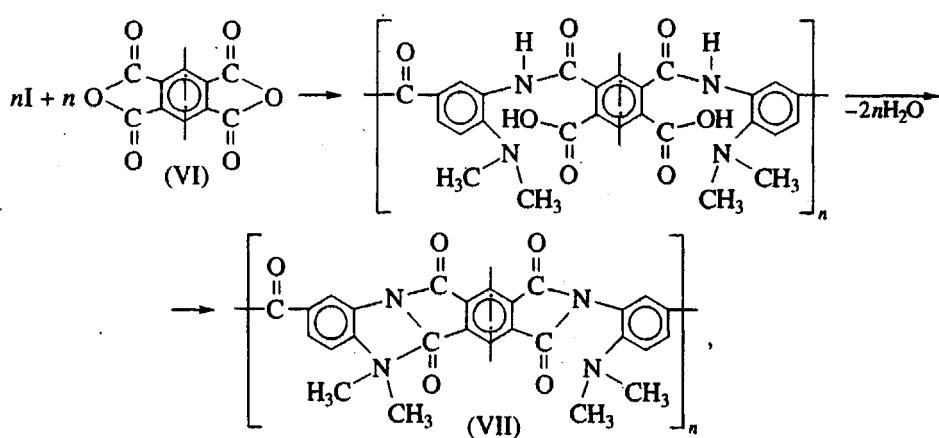
3,3'-Динитро-4-окси-4'-(диметиламино)бензофенон (III) и 3,3'-динитро-4,4'-бис-(диметиламино)бензофенон (IV) подвергали гидрированию с использованием в качестве катализаторов Pd/C или Pd/Al₂O₃; в результате гидрирования получали соединение I и 3,3'-диамино-4-окси-4'-(диметиламино)бензофенон (V)



где R = -OH(V), -N(CH₃)₂ (I).

Некоторые характеристики дизамещенных аминов и промежуточных соединений приведены в табл. 1.

Взаимодействие соединения I с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот (пиромеллитовой (VIa), бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой (VIb) и дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой (VIb)), приводящее к образованию соответствующих ПИ (VIIa–VIIc), содержащих диметиламинные боковые группы, осуществляли по схеме



где = (VIIa), (VIIb), (VIIc).

Синтез всех ПИ проводили двустадийным методом, включающим мягкое взаимодействие со-

единения I с диангидридами в среде N-метилпирролидона (МП) и последующую поликyclодегид-

Таблица 2. Некоторые свойства полииimidов VIIa–VIIb

Полииimid	$\eta_{\text{прив}}$ (0.5%-ный раствор в МП, 25°C)	T_c , °C	Температура потери массы, °C			
			5%	10%	20%	50%
VIIa	0.56	—	288	324	390	492
VIIb	0.52	280	298	341	428	512
VIIb	0.48	270	279	331	419	521

ратацию образующихся поли(*o*-карбокси)амидов в кипящих реакционных растворах с использованием различных катализаторов – комплекса пиридин : уксусный ангидрид = 1 : 1, а также уксусного ангидрида без пиридина.

Во всех случаях реакции образования поли(*o*-карбокси)амидов и ПИ протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с сопоставимыми вязкостными характеристиками.

Следует отметить, что комплекс пиридин : уксусный ангидрид = 1 : 1 является известным катализатором имидизации [9]; успешный катализ имидизации с использованием уксусного ангидрида без пиридина может быть связан с автокаталическим действием диметиламинных боковых групп.

Структура полученных таким образом полииimidов была подтверждена методом ИК-спектроскопии. Согласно полученным данным, синтезированные полииimidы свободны (в пределах чувствительности метода) от незаклицизованных фрагментов.

Все синтезированные полииimidы растворимы в диполярных аprotонных растворителях (МП, ДМАА, ДМФА, ДМСО). Хорошая растворимость полииimidов связана как с их химическим строением, так и с методом их получения [1].

Некоторые характеристики синтезированных ПИ приведены в табл. 2. Обращают на себя внимание сравнительно низкие температуры потери массы в условиях динамического ТГА на воздухе. Наиболее вероятной причиной низкой термостойкости ПИ является наличие в них диметиламинных заместителей. Это предположение косвенно подтверждается тем фактом, что наибольшие потери массы наблюдаются у полипиромеллитимида VIIa, доля диметиламинных групп в котором наибольшая в ряду рассматриваемых ПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона перегоняли в вакууме; $T_{\text{пл}} = 230^\circ\text{C}$ (по лит. данным [10] $T_{\text{пл}} = 226\text{--}227^\circ\text{C}$).

Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенил оксида возгоняли в вакууме; $T_{\text{пл}} = 228\text{--}230^\circ\text{C}$ (по лит. данным [11] $T_{\text{пл}} = 221^\circ\text{C}$).

Диангидрид пиромеллитовой кислоты возгоняли в вакууме; $T_{\text{пл}} = 286.0\text{--}287.5^\circ\text{C}$ (по лит. данным [11] $T_{\text{пл}} = 285\text{--}286^\circ\text{C}$).

3,3'-Динитро-4-окси-4-(диметиламино)бензофенон и 3,3'-динитро-4,4'-бис-(диметиламино)бензофенон получали по методике [12].

3,3'-Диамино-4-окси-4-(диметиламино)бензофенон и 3,3'-диамино-4,4'-бис-(диметиламино)бензофенон синтезировали гидрированием 3,3'-динитро-4-окси-4-(диметиламино)бензофенона и 3,3'-динитро-4,4'-бис-(диметиламино)бензофенона соответственно. В качестве катализатора использовали Pd/C.

На первой стадии синтеза ПИ получали полииамидокислоты из эквимольных количеств диангидридов тетракарбоновых кислот и диамина в растворе в МП при комнатной температуре в течение 5 ч в атмосфере аргона. Имидизацию полииамидокислот проводили химически в кипящем растворе в течение 6–8 ч в токе аргона с использованием в качестве катализаторов комплекса пиридин : уксусный ангидрид = 1 : 1, а также уксусный ангидрид без пиридина. После охлаждения высаживали реакционный раствор в метанол. ПИ сушили в вакууме при 100°C.

Приведенные вязкости полимеров определяли для растворов с концентрацией 0.5 дL/g при 25°C в МП. Термическую стабильность полимеров изучали на дериватографе фирмы МОМ при скорости нагревания на воздухе 5 град/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harris F.W., Seymour R.B. Structure-Solubility Relationships in Polymers. New York: Acad. Press, 1977.
2. Korshak V.V., Rusanov A.L., Jedlinski Z., Rauhach H., Pavlova A., Bocharov S.S., Bulycheva E.G., Berlin A.I., Shifrina Z.B., Batirov I., Shalikiani M.O. // Acta Polymerica. 1991. B. 42. № 2/3. P. 53.
3. Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Kazakova G.V., Kopeykin V.V., Kazin V.N., Sibrikov S.G. Polyimides and other High-Temperature Polymers. Montpellier: Elsevier, 1991. P. 71.
4. Мельников Н.Н., Набоков В.А., Покровский Е.А. ДДТ: свойства и применение. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1954.

5. Коршак В.В., Русанов А.Л., Фидлер С.Х., Тугуши Д.С., Какауридзе Р.Г., Маргалитадзе Ю.Н., Зиновьев С.Н. // Пласт. массы. 1984. № 10. С. 32.
6. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1989. Т. 56. № 6. С. 1006.
7. Luknitskii F.I. // Chem. Revs. 1975. V. 75. № 3. P. 259.
8. Булычева Е.Г., Кумыков Р.М., Кештов М.Л., Микитаев А.К., Русанов А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 31.
9. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
10. Rabilloud G., Sellion B., de Gaudemaris G. // Makromol. Chem. 1967. B. 108. S. 18.
11. Мономеры для поликонденсации / Под ред. Коршака В.В. М.: Мир, 1976.
12. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Копейкин В.В. // Журн. орган. химии. 1991. Т. 27. № 2. С. 380.

Polyimides

Based on 3,3'-Diamino-4,4'-bis-(dimethylamino)benzophenone

A. L. Rusanov, E. G. Bulycheva, G. V. Kazakova, V. V. Kopeikin,
V. V. Kazin, S. G. Sibrikov, M. L. Keshtov, and A. K. Mikitaev

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

Abstract—A new aromatic *o,o'*-disubstituted diamine, 3,3'-diamino-4,4'-bis-(dimethylamino)benzophenone, was prepared by treating 3,3'-dinitro-4,4'-dichlorobenzophenone with sodium hydroxide in dimethylformamide followed by reduction of the formed 3,3'-dinitro-4,4'-bis-(dimethylamino)benzophenone. New soluble polyimides bearing tertiary amino groups as substituents were synthesized by reaction of the resulting diamine with dianhydrides of aromatic tetracarboxylic acids.