

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАМИНЫ И РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ИХ ОСНОВЕ¹

© 1999 г. А. Л. Русанов*, М. П. Пригожина*, Л. Г. Комарова*,
Т. С. Шевелева*, С. А. Шевелев**, М. Д. Дутов**, О. В. Серушкина**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 07.04.98 г.

Принята в печать 07.07.98 г.

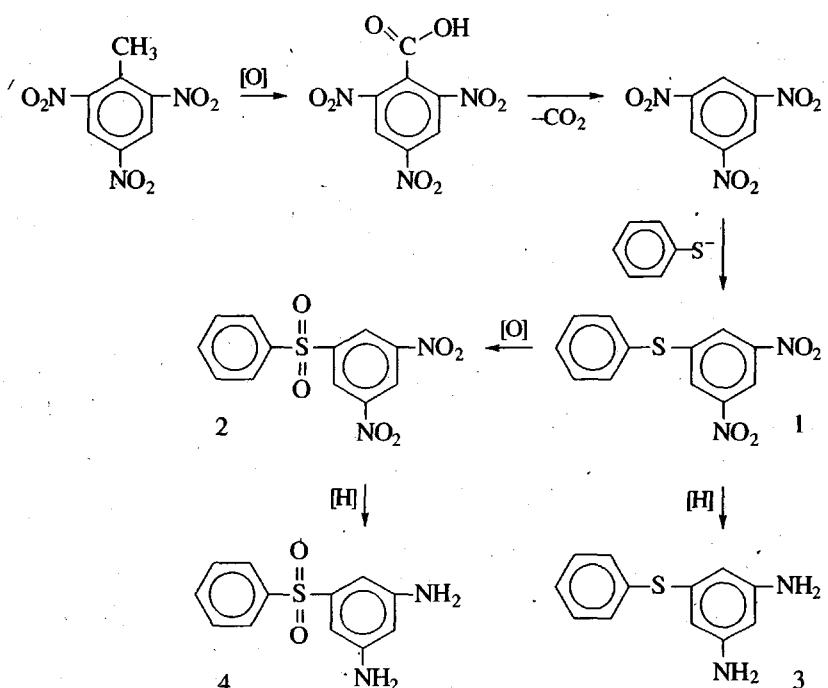
Реакцией ароматического нуклеофильного замещения одной нитрогруппы в 1,3,5-тринитробензоле (продукте деметилирования 2,4,6-тринитротолуола) тиофенолом с последующими превращениями продукта реакции получены новые ароматические диамины, содержащие тиофенильную и фенилсульфонильную группировки. Взаимодействием этих диаминов с дигидридами ароматических тетракарбоновых кислот синтезированы новые серосодержащие полиимиды, растворимые в органических растворителях.

Ранее нами были синтезированы растворимые ПИ [1–5] на основе метокси- [1] и феноксизамещенных [2–5] ароматических диаминов (АДА) – производных 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ). Подобные АДА привлекательны не только в силу свойств ПИ на их основе, но и из-за того, что исходный ТНТ является многотоннажным и дешевым продуктом, имеющимся в значительном избытке, хранение которого сопряжено с потенциальной опасностью [6].

Для введения в АДА метокси- и феноксизаместителей был разработан метод, основанный на

нуклеофильном замещении одной нитрогруппы в 1,3,5-тринитробензоле (ТНБ)–продукте деметилирования ТНТ [7, 8].

В развитие этой работы мы провели исследования по превращению ТНБ в динитросоединение, содержащие тиофенильный и фенилсульфонильный заместители с последующим восстановлением динитросоединений в АДА, а также получению ПИ на их основе. Схема синтеза серосодержащих динитросоединений и АДА на их основе представлена ниже.



¹Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 419).

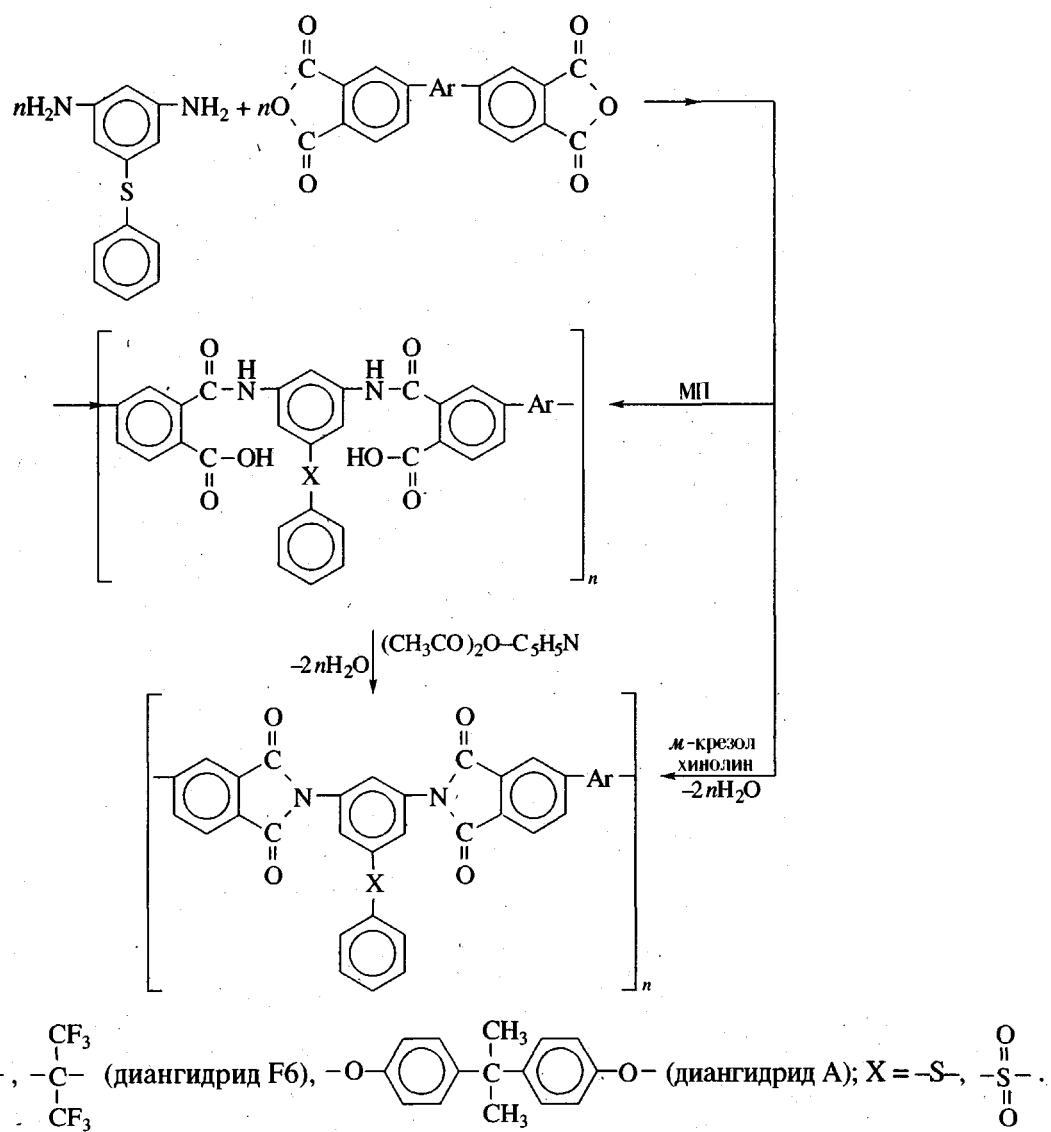
Строение промежуточных динитросоединений и целевых АДА было подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Эти данные наряду с выходом и температурой плавления продуктов приведены в табл. 1.

Взаимодействием синтезированных АДА с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот были получены соответствующие ПИ.

Синтез ПИ осуществляли как одностадийным методом, заключающимся во взаимодействии диаминов с диангидридами в среде *m*-крезола в присутствии катализатора (хинолина) при постепенном повышении температуры до 160°C, так и двухстадийным в среде N-метил-2-пирролидона

(МП). В качестве катализатора циклизации полученных на первой стадии поли(*o*-карбокси)амидов (ПКА) использовали комплекс пиридин-уксусный ангидрида. Обе стадии осуществляли в одном реакционном растворе без выделения промежуточных ПКА. Синтез ПИ протекал во всех случаях гомогенно независимо от используемого диангидрида и приводил к образованию высокомолекулярных ПИ с высокими степенями циклизации. Следует отметить, что при использовании одностадийного метода синтеза вязкостные характеристики образующихся ПИ имеют несколько большие значения.

Схема синтеза ПИ представлена ниже.



Строение синтезированных ПИ было подтверждено данными ИК-спектроскопии. В спектрах всех ПИ наблюдаются максимумы поглощения в областях 720, 1380, 1720 и 1780 см⁻¹, относя-

щиеся к колебаниям имидного цикла, связей C-N и карбонилов в имидном цикле соответственно.

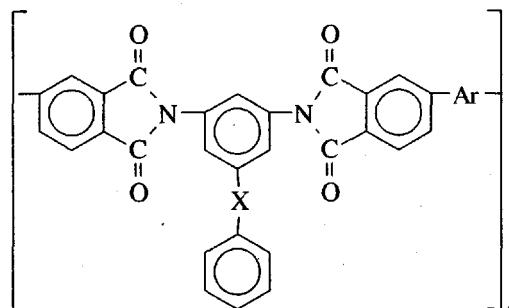
Все ПИ, содержащие тиофенильную группировку в боковой цепи, растворимы в МП и *m*-кре-

Таблица 1. Некоторые характеристики соединений 1–4

Соединение	$T_{\text{пл}}$, °C	Спектр ПМР ДМСО- d_6	Выход, %	Элементный анализ*, %			
				C	H	N	S
1	97–98	8.58(т, 1H), 8.23(д, 2H), 7.63(м, 2H), 7.57(м, 3H)	89	50.17 52.28	2.92 3.02	10.14 10.35	11.60 11.47
2	167.5	9.07(т, 1H), 8.96(д, 2H), 8.17(м, 2H), 7.76(м, 3H)	93	46.76 47.16	2.62 2.95	9.09 9.35	10.40 10.08
3	59.5–60.5	7.26(м, 5H), 5.83(д, 2H), 5.76(т, 1H), 4.91(ущ. с., 4 H)	68	66.64 66.95	5.59 5.83	12.95 13.18	14.82 14.66
4	209–210	7.84(м, 4H), 7.62(м, 3H), 6.33(д, 2H), 5.99(т, 1H), 5.20(ущ. с., 4 H)	80	58.05 58.52	4.87 5.08	11.28 11.57	12.91 12.67

* В числителе – вычислено, в знаменателе – найдено.

Таблица 2. Некоторые характеристики ПИ общей формулы



–X–	–Ar–	$\eta_{\text{прив}}$, дЛ/г	$T_{10\%}$, °C	T_c , °C	Растворимость			
					МП	ТГФ	CHCl_3	ацетон
$\text{O}=\text{S}-\text{O}$	–O–	0.75	420	268	+	–	–	–
–S–	–O–	1.20	400	240	+	–	–	–
–S–	--C=O	0.90	460	250	+	–	–	–
–S–	$\text{CF}_3-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$	0.79	415	220	+	+	–	+
–S–	$\text{--O--C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{--O--}$	0.87	425	210	+	+	+	–

золе. ПИ на основе диангидрида А кроме того растворяются в ТГФ, хлороформе и циклогексаноне, а ПИ на основе диангидрида F6 – даже в ацетоне, образуя из раствора пленки. Растворимость

ПИ, содержащего фенилсульфонильную группировку в боковой цепи, несколько хуже.

Некоторые характеристики синтезированных ПИ приведены в табл. 2.

Как видно, полимеры с тиофенильными заместителями имеют довольно низкие температуры размягчения (210–250°C) и температуры деструкции 400–460°C, что, по-видимому, определяется присутствием тиофенильного заместителя в боковой цепи полимеров. ПИ с фенилсульфонильными заместителями имеют температуру стеклования немного выше (270°C), а температуры деструкции такого же порядка, что и ПИ с тиофеноксидными заместителями. Таким образом, замена феноксидной группировки [2] на тиофенильную приводит к улучшению растворимости ПИ и повышению температур размягчения, однако термостойкость при этом несколько уменьшается, в результате чего сужается интервал между температурами стеклования и деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения 1

К смеси 2.55 мл (0.025 моля) тиофенола, 20 мл МП и 3.45 г (0.025 моля) поташа при 50°C приливали раствор 5.33 г (0.025 моля) 1,3,5-тринитробензола в 5 мл МП, нагретого до 50°C, выдерживали при этой температуре 2 ч и выливали в 125 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили, затем перекристаллизовывали из метанола. Выход 6.15 г (89%).

Синтез соединения 2

Смесь 8.28 г (0.03 моля) соединения 1, 14.3 мл (0.12 моля) 26%-ной перекиси водорода и 69 мл ледяной уксусной кислоты кипятили 2 ч. Раствор охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и сушили. Выход 8.6 г (93%).

Синтез соединения 3

К смеси 2.76 г (0.01 моля) соединения 1, 27 мл метанола и 3.9 мл (0.08 моля) гидразин-гидрата при 35–40°C приливали порциями суспензию 0.28 г никеля Ренея в метаноле. Температуру повышали до 64°C, выдерживали 1.5 ч, после чего от-

фильтровывали катализатор, упаривали растворитель, остаток перегоняли в вакууме и получали 1.48 г (68%) амина.

Синтез соединения 4

К смеси 3.08 г (0.01 моля) соединения 2, 0.25 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3.08 г активированного угля и 60 мл метанола при 35–40°C приливали 4.85 мл (0.1 моля) гидразин-гидрата. Температуру повышали до 64°C, выдерживали 1 ч, после чего отфильтровывали катализатор. Раствор охлаждали, осадок отфильтровывали и сушили. Выход 1.99 г (80%).

Синтез ПИ осуществляли по аналогии с работой [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Трушкин А.М., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В., Андреевский А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 883.
2. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Аскадский А.А., Бычко К.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А., Серушкина О.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1462.
3. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Аскадский А.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2060.
4. Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // Reactive Polymers. 1996. V. 30. P. 279.
5. Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // Macromol. Symp. 1997. V. 122. P. 123.
6. Тартаковский В.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Шахнес А.Х., Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Андреевский А.М. // Конверсия. 1994. № 11. С. 7.
7. Шевелев С.А., Дутов М.Д., Русанов А.Л., Вацадзе И.А., Серушкина О.В., Андреевский А.М. // Пат. 206267 Россия (приоритет от 18.03.94).
8. Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V., Rusanov A.L., Andrievskii A.M. // Mendeleev Commun. 1995. P. 157.

New Sulfur-containing Aromatic Diamines and Related Soluble Polyimides

A. L. Rusanov*, M. P. Prigozhina*, L. G. Komarova*, T. S. Sheveleva*,
S. A. Shevelev**, M. D. Dutov**, and O. V. Serushkina**

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

** Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 117913 Russia

Abstract—New aromatic diamines containing thiophenyl and phenylsulfonyl substituents were synthesized by aromatic nucleophilic substitution of a nitro group in 1,3,5-trinitrobenzene (the product of 2,4,6-trinitrotoluene demethylation) by thiophene, followed by transformation of the reaction product. The reaction of these diamines with aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides yielded new sulfur-containing polyimides soluble in organic solvents.