

УДК 541.64:542.954

## НОВЫЙ ДИАМИН С МЕТИЛЬНЫМИ o-ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ И ОРГАНОРАСТВОРИМЫЙ ПОЛИИМИД НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2000 г. А. Л. Рusanов\*, М. Л. Кештов\*, А. А. Кириллов\*\*, В. В. Киреев\*\*,  
С. В. Кештова\*\*\*, П. В. Петровский\*

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

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9

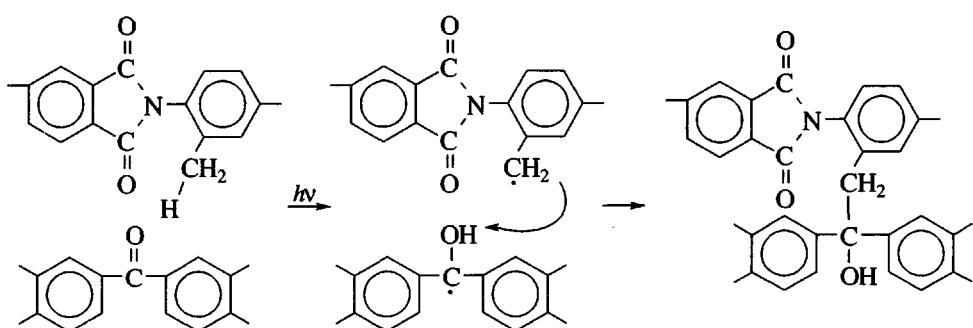
\*\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 09.03.2000 г.  
Принята в печать 12.04.2000 г.

На основе хлораля синтезирован не описанный ранее диамин – 4,4'-диметил-3,3'-диаминонензил и взаимодействием его с диангидридом 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)пропаном получен новый полиимид, растворимый в диоксане, ТГФ и в хлороформе. По данным динамического ТГА, температура 10%-ной потери массы полиимида на воздухе и в аргоне равна 473 и 508°C соответственно; температура стеклования находится в области 280°C. Полиимид образует гибкую прозрачную пленку с диэлектрической постоянной 3.1 при относительной влажности 0%; он может быть использован в качестве фоточувствительного негативного резиста.

Полиимиды на основе диаминов с метильными o-заместителями и диангидрида бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты привлекли внимание исследователей [1] вследствие воз-

можности протекания фотохимической реакции “сшивания” этих полимеров и использования их в качестве фоточувствительных негативных резистов:

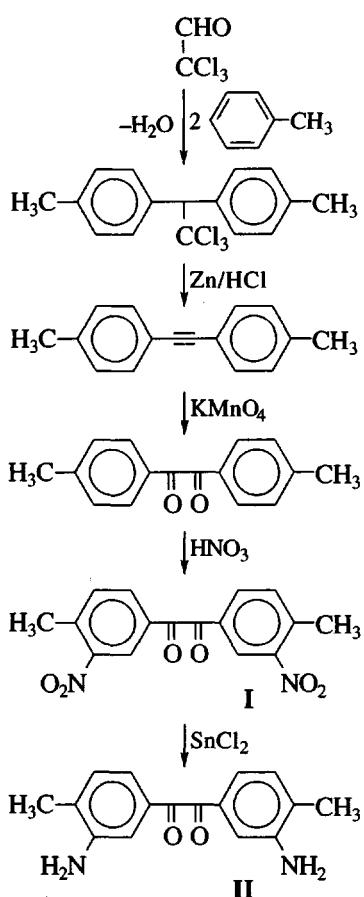


В связи с этим значительный интерес представляют ПИ на основе диаминов, содержащих как метильные o-заместители, так и карбонильные группы; использование подобных диаминов открывает принципиальную возможность синтеза фоточувствительных полиимидов независимо

от структуры используемого диангидрида тетракарбоновой кислоты.

В продолжение наших исследований по синтезу конденсационных мономеров и полимеров на основе производных хлораля [2–4] мы осуществили синтез не описанного ранее диамина 3,3'-ди-

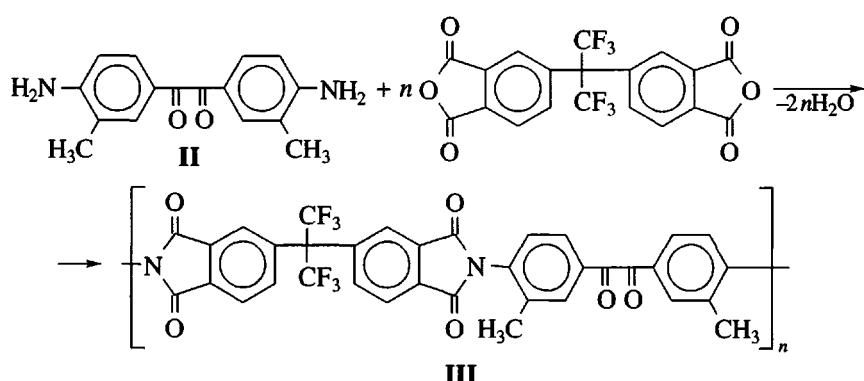
амино-4,4'-диметилбензила с общим выходом 49% в соответствии со схемой



Строение промежуточных соединений и конечного продукта было подтверждено данными

элементного анализа, спектроскопии ИК-фурье, КР, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Некоторые характеристики этих продуктов приведены в таблице. Промежуточные соединения (1,1,1-трихлор-2-бис-(*n*-метилбензол)этан, 4,4'-диметилтолан и 4,4'-диметилбензил) были синтезированы по методикам [5, 6]. 3,3'-Динитро-4,4'-диметилбензил (I) получен нитрованием 4,4'-диметилбензила с выходом 91%. Целевой продукт II синтезирован восстановлением указанного выше динитросоединения двуххлористым оловом. В ИК-спектрах соединения II присутствуют полосы поглощения при 3449–3371, 2096 и 1656  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для групп  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{CO}$  соответственно. Присутствие этих же функциональных групп в целевом продукте подтверждают данные ЯМР-спектроскопии. В его протонном спектре присутствуют синглеты 2.13, 5.33 и 7.13 м.д., относящиеся к  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$  и *ортопротону* в аминогруппе фенильного кольца. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдаются характерные сигналы 17.98 и 196.17 м.д., относящиеся к группам  $\text{CH}_3$  и  $\text{CO}$ . Квантовым полуэмпирическим методом РМЗ были оценены некоторые характеристики диамина II, оптимизированная геометрия которого представлена на рис. 1. Расчеты показывают, что соединение II полностью не копланарно.

Взаимодействием эквимольного количества диамина II с диангидридом 1,1,1,3,3-гексафтор-2,2-ди(3,4-дикарбоксифенил)пропана в условиях высокотемпературной ( $170^\circ\text{C}$ ) поликонденсации в среде *m*-крезола и присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора был получен полимер



Реакция протекала гомогенно с выходом, близким к количественному, и приводила к образованию полимера с  $\eta_{\text{прир}} = 0.71 \text{ дL/g}$ , достаточной для получения прочных и эластичных пленок. Строение ПИ подтверждено данными спектроскопии ИК-фурье, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В ИК-спектрах ПИ в области 1785–1728 ( $\text{CO}$ ), 1366 ( $\text{C}-\text{N}$ ) и 1107 ( $\text{C}-\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются характерные для

имидного цикла пики; в области 1673  $\text{cm}^{-1}$  присутствует полоса поглощения группы  $\text{C}=\text{O}$   $\alpha$ -дикетонного фрагмента, а максимумы поглощения при 1193–1257  $\text{cm}^{-1}$  ассоциируются со связями  $\text{C}-\text{F}$  (рис. 2). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимера присутствуют карбонильные сигналы при 191.75 и 165.50 (дублет) м.д., характерные для  $\alpha$ -дикетонного и имидного фрагментов; а в области

Некоторые характеристики 4,4-диметил-3,3-динитробензила(I) и 4,4-диметил-3,3-диаминобензила(II)

Соединение	$T_{\text{пл}}$ , °C	Выход, %	Элементный анализ*, %			Хим. сдвиги $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ )		$\nu, \text{см}^{-1}$ (ИК)
			C	H	N	ЯМР $^1\text{H}$	ЯМР $^{13}\text{C}$	
I	183	91	$\frac{58.30}{58.54}$	$\frac{3.58}{3.69}$	$\frac{8.75}{8.54}$	2.64(с, 6H, $\text{CH}_3$ )	189.54(2C, CO) 149.12(2C) 139.50(2C) 133.48(2C) 8.19(д, 2H, $J = 7.9$ Гц) 8.51(с, 2H)	1522 ( $\text{NO}_2$ ) 1346 ( $\text{NO}_2$ )
	—					7.75(д, 2H, $J = 7.9$ Гц)	133.40(2C) 131.19(2C) 125.23(2C) 19.23(2C, $\text{CH}_3$ )	
	184					2.13(с, 6H, $\text{CH}_3$ )	196.17(2C, CO) 5.33(с, 4H, $\text{NH}_2$ )	3449–3371 (NH)
	156	56	$\frac{71.51}{71.62}$	$\frac{6.00}{6.01}$	$\frac{10.61}{10.54}$	6.96(д, 2H, $J = 7.9$ Гц)	147.56(2C) 131.44(2C) 130.73(2C) 117.37(2C)	
	—					7.13(с, 2H)	113.58(2C) 7.14(д, 2H, $J = 7.9$ Гц)	2096 ( $\text{CH}_3$ ) 1656 (CO)
	157					17.98(2C, $\text{CH}_3$ )		

\* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

65.9 (септет) и 18.58 м. д. наблюдаются сигналы, относящиеся к центральному алифатическому четвертичному углероду и группе  $\text{CH}_3$  соответственно (рис. 3).

ПИ III хорошо растворяется в N-метилпирролидоне ДМФА, ДМСО, *m*-крезоле, а также в хлорформе и в ТГФ. Высокая растворимость ПИ может быть связана с асимметричностью полимерной це-

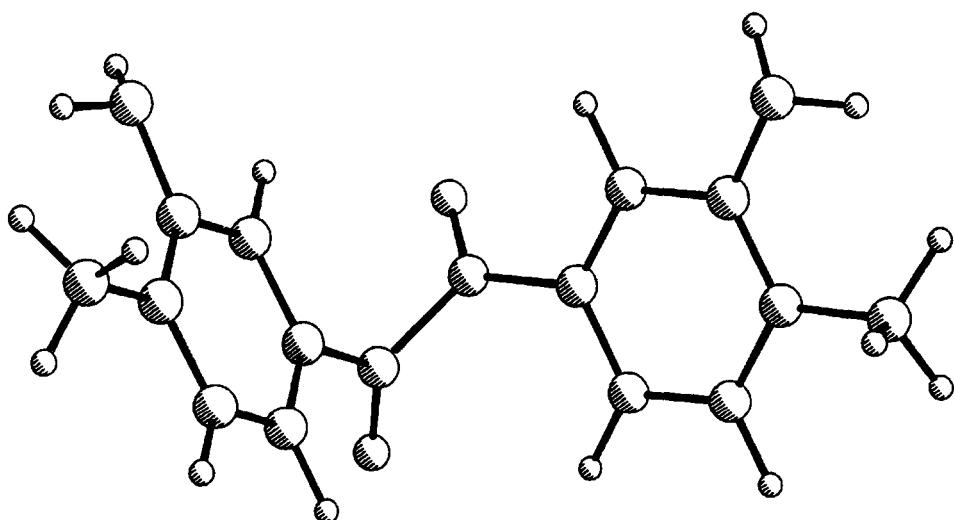


Рис. 1. Оптимизированная геометрия диамина II.

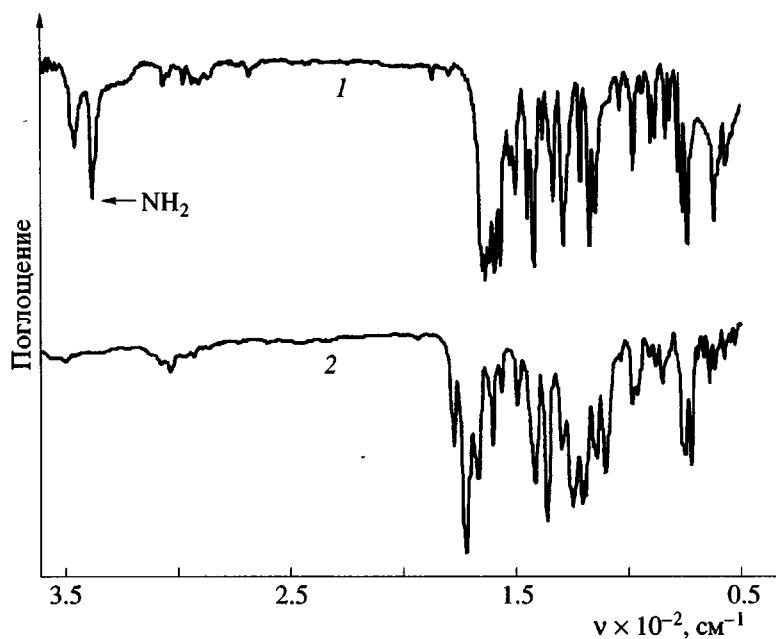


Рис. 2. ИК-фурье спектры 4,4'-диметил-3,3'-диаминобензила (1) и полииамида III (2).

пи, наличием заместителя ( $\text{CH}_3$ ) и гексафтормизо-пропиленовой группы. Хорошая растворимость соединения III позволила получить гибкие пленки поливом из раствора в хлороформе. Предел прочности, модуль упругости и удлинения на разрыв пленки равны 85.3 МПа, 2.62 ГПа и 5.0% соответственно.

Диэлектрические постоянные ПИ, измеренные при относительной влажности 0 и 50%, составляют 3.10 и 3.45. Они сравнимы со значениями  $\epsilon'$  для обычных ПИ [7]. Температура стеклования ПИ, оцененная с помощью термомеханического анализа, равна 280°C. Полимер III обнаруживает высокую термостабильность на воздухе и в аргоне (рис. 4). Температура 10%-ной потери массы на воздухе и в аргоне равна 473 и 508°C.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре "Bruker-AMX 400" с рабочей частотой 400.13 и 100.61 МГц в  $\text{CDCl}_3$  с использованием TMC в качестве внутреннего стандарта. Контроль чистоты индивидуальных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol-UV-245 в бензоле, проявление — в УФ-свете. ИК-спектры образцов в KBr регистрировали с помощью ИК-фурье спектрофотометра "Perkin-Elmer-1720X". ДСК и ТГА осуществляли на приборах "Perkin-Elmer

DSK7" и "Perkin-Elmer TGA7" соответственно при скорости нагревания 20° град/мин.

### Синтез 4,4'-диметил-3,3'-динитробензила

К 100 г дымящей азотной кислоты ( $d = 1.5$  г/см $^3$ ), охлажденной до 0°C, при перемешивании постепенно добавляли 4.287 г (0.018 моля) 4,4'-диметилбензила, следя за тем, чтобы температура реакционной среды не поднималась выше 5°C, после чего реакцию продолжали 2 ч при комнатной температуре. Реакционную массу охлаждали и выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме. Получено кристаллическое вещество желтого цвета с  $T_{\text{пл}} = 183-184$ °С (из бензола). Выход 91%.

### Синтез 4,4'-диметил-3,3'-диаминобензила II

В литровую двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали 19.700 г (0.06 моля) 4,4'-диметил-3,3'-динитробензила и 500 мл абсолютного этанола. К кипящему раствору по каплям добавляли 83 г  $\text{SnCl}_2$  в 100 мл концентрированной HCl в течение 30 мин, после чего смесь кипятили еще 2 ч. Затем разбавляли 500 мл воды и упаривали спирт. Реакционную смесь охлаждали и добавляли NaOH до слабой щелочной реакции. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили при 80°C в вакууме 10 ч. После перекристаллизации из этанола полу-

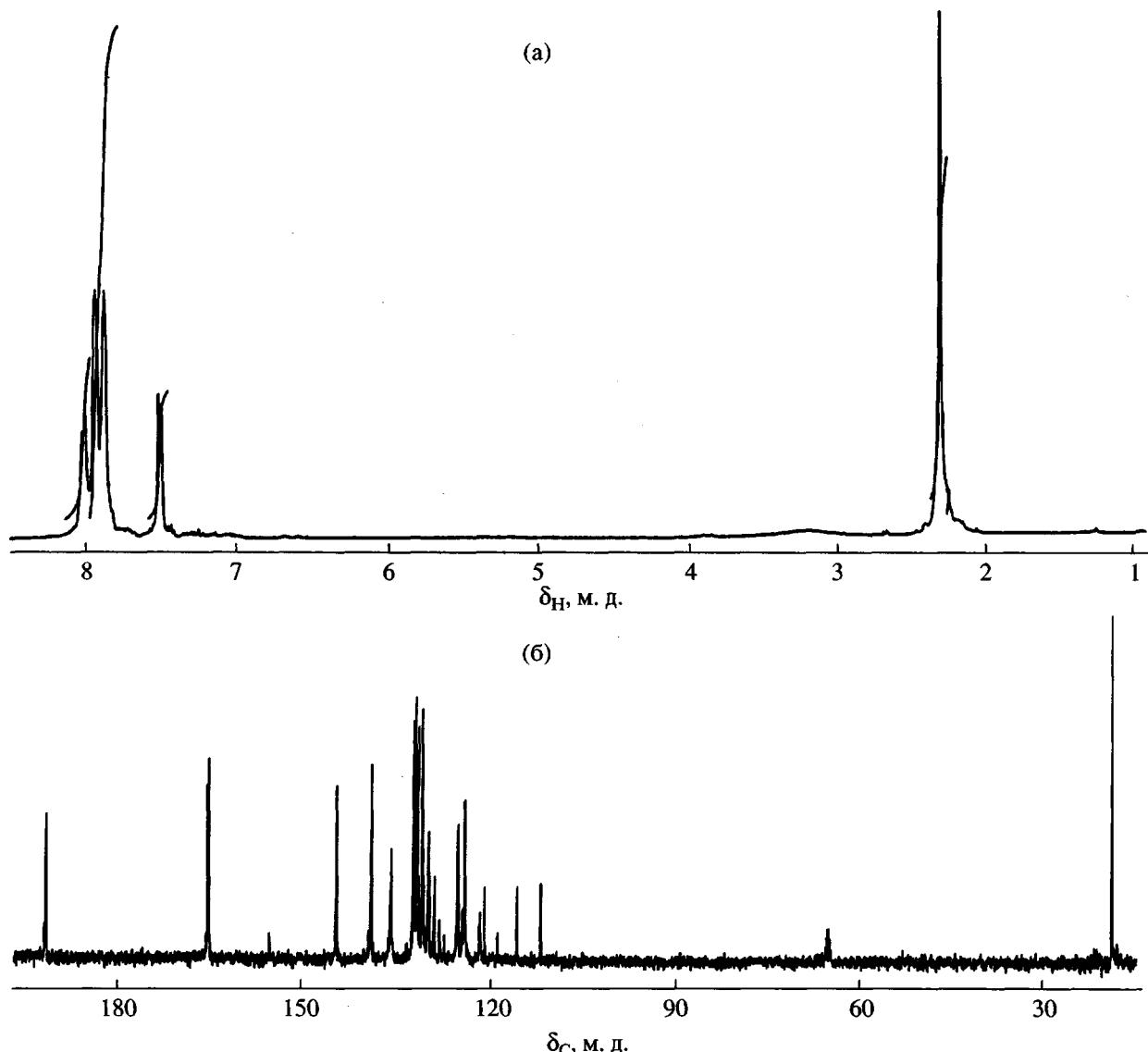


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (б) полииамида III.

чили кристаллическое вещество белого цвета. Выход 56%,  $T_{\text{пл}} = 156\text{--}157^\circ\text{C}$ .

#### *Синтез полииамида III*

В трехгорлую колбу, снабженную обратным ходильником, мешалкой и вводом для аргона, помещали 0.5366 г (2 ммоля) 4,4'-диметил-3,3'-диамино-бензила, 0.8885 г (2 ммоля) диангидрида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-ди(3,4-дикарбоксифенил)пропана, 0.488 г бензойной кислоты и 10 мл *m*-крезола. Реакционную смесь перемешивали 10 ч при  $170^\circ\text{C}$ , после чего охлаждали и разбавляли 2 мл хлороформа. Смесь медленно выливали в метанол. Осадок экстрагировали метанолом и сушили в вакууме при  $150^\circ\text{C}$  в течение 2 дней.

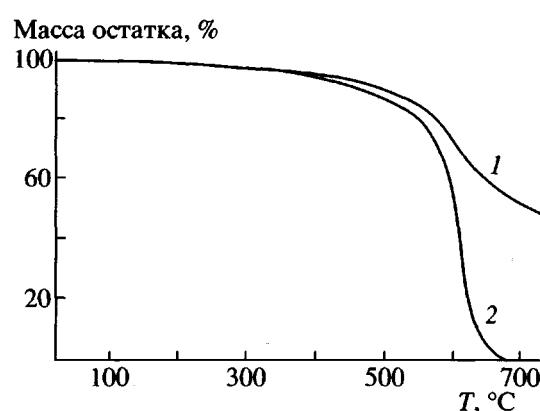


Рис. 4. Кривые ТГА полииамида III на воздухе (1) и в аргоне (2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin A.A., Sastri V.R., Tesoro G., Reiser A. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 4. P. 1165.
2. Русанов А.Л., Кештров М.Л., Кештова С.В., Петровский П.В., Щеголихин А.Н., Кириллов А.А., Киреев В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 325.
3. Кештров М.Л., Русанов А.Л., Петровский П.В., Щеголихин А.Н., Беломоина Н.М., Кештова С.В., Кириллов А.А., Киреев В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 10. С. 1966.
4. Русанов А.Л., Матвелашили Г.С., Казакова Г.В., Кештров М.Л., Микитаев А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 673.
5. Chattaway F.D., Muir R.J. // J. Chem. Soc. 1934. P. 701.
6. Gunther F.A., Blinn R.C. // J. Chem. Education. 1950. V. 27. P. 654.
7. Русанов А.Л., Стадник Т.И., Мюллен К. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 760.

## A New Diamine with Methyl *o*-Substituents and the Related Organosoluble Polyimide

**A. L. Rusanov\*, M. L. Keshtov\*, A. A. Kirillov\*\*, V. V. Kireev\*\*,  
S. V. Keshtova\*\*\*, and P. V. Petrovskii\***

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

*\*\*Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

*\*\*\*Department of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—A new diamine, 4,4'-dimethyl-3,3'-diaminobenzene, derived from chloral was involved in the reaction with dianhydride of 1,1,1,3,3-hexafluoro-2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl)propane to produce a new polyimide soluble in dioxane, THF, and chloroform. According to dynamic TGA, the temperatures of the 10% weight loss of the synthesized polyimide in air and argon were found to be 473 and 508°C, respectively; the glass transition temperature was near 280°C. It was shown that the polyimide forms flexible transparent films with the dielectric constant equal to 3.1 at a relative humidity of 0%. This polymer may be used as a photosensitive negative resist.