

УДК 541.64:542.954

РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИИМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ БЕНЗТИАЗОЛ-2-СУЛЬФИДНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ¹

© 2000 г. А. Л. Русанов*, Л. Г. Комарова*, М. П. Пригожина*, 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 30.06.99 г.

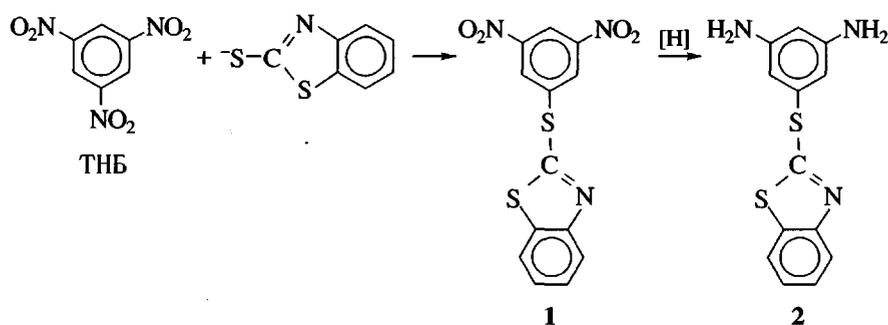
Принята в печать 25.11.99 г.

Новый бензтиазол-2-ил-замещенный диамин – 3,5-диаминофенилбензтиазол-2-ил-сульфид получен взаимодействием 1,3,5-тринитробензола с 2-меркаптобензтиазолом и последующим восстановлением образовавшегося динитросоединения. Обработка синтезированного диамина диангидридами ряда ароматических тетракарбоновых кислот приводит к образованию растворимых полиимидов, содержащих бензтиазол-2-ил-сульфидные заместители.

Введение бензтиазол-2-ильных заместителей в макромолекулы ароматических ПА и ПИ является эффективным путем улучшения растворимости этих полимеров в органических растворителях [1, 2]. В рамках настоящего исследования мы предприняли попытку введения в ПИ бензтиазол-2-ильных заместителей через тиоэфирные (сульфидные) мостики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве нуклеофильного сомономера в синтезе ПИ был использован 3,5-диаминофенилбензтиазол-2-ил-сульфид, полученный по аналогии с ранее описанными диаминами [3–10] на основе 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) и 2-меркаптобензтиазола – соединения более дешевого и доступного по сравнению с использованным ранее [9] тиофенолом



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

Строение промежуточного динитро- и целевого диаминосоединения было подтверждено методом ЯМР ^1H (табл. 1). Выход и температура плавления этих соединений приведены в табл. 1.

Синтез ПИ на основе соединения 2 был осуществлен методом высокотемпературной полициклоконденсации в *m*-крезоле, широко использованном ранее [3–10] для получения ПИ из диаминов – производных ТНБ.

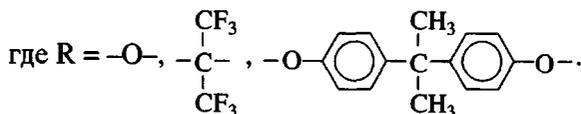
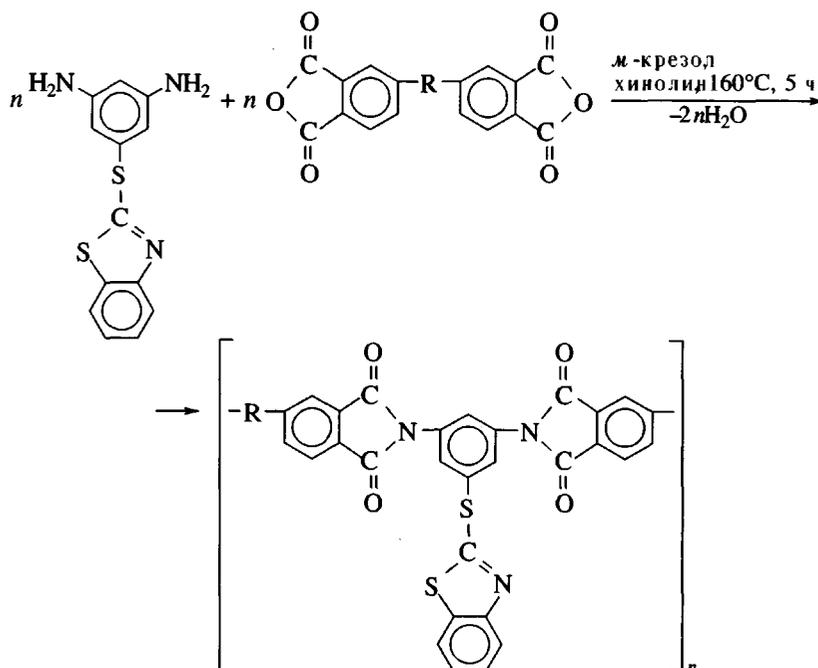


Таблица 1. Некоторые свойства соединений 1 и 2

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Хим. сдвиги $\delta_{\text{H}}, \text{м. д.}$
1	140–141.5	53	8.94д-2Н(2 Гц)
			8.87т-1Н(2 Гц)
			8.06д-1Н(8 Гц)
			7.94д-1Н(8 Гц)
			7.53т-1Н(8 Гц)
			7.45т-1Н(8 Гц)
2	134–136	52	7.80т-2Н(9 Гц)
			7.49т-1Н(8 Гц)
			7.27т-1Н(8 Гц)
			6.19д-2Н(2 Гц)
			5.98т-1Н(2 Гц); 4.92с-4Н

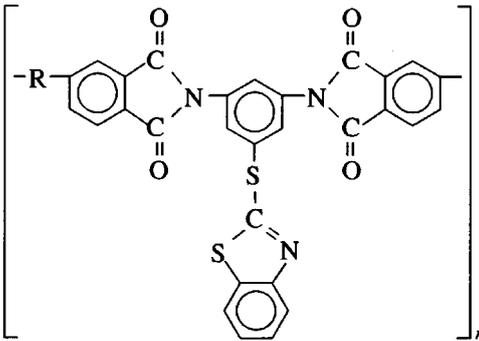
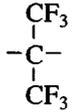
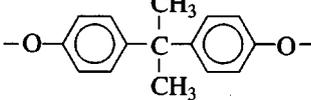
Для поликонденсации с соединением 2 использовали диангидриды 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты, 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана (диангидрид 6F) и 2,2-бис-[(3,4-дикарбоксифенил)фенокси]пропана (диангидрид А).

Все реакции синтеза ПИ на основе соединения 2 протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, строение которых было подтверждено данными ИК-спектроскопии (наличие в спектрах максимумов поглощения в областях 720, 1380, 1720 и 1780 см^{-1}).

Полученные ПИ характеризовались приведенными вязкостями $\eta_{\text{пр}} = 0.29\text{--}0.42 \text{ дЛ/г}$, $T_{\text{ст}} = 215\text{--}265^\circ\text{C}$ и температурами потери 10% массы $T_{10\%} = 325\text{--}400^\circ\text{C}$ (табл. 2).

Все синтезированные ПИ растворимы в N-метилпирролидоне (МП); полимер на основе диан-

Таблица 2. Некоторые свойства полиимидов общей

формулы			
-R-	$\eta_{\text{пр}}$ (МП), дл/г	T_c , °C	T_{10}^*
-O-	0.29	240	400
	0.34	265	400
	0.42	215	320

* Динамический ТГА, воздух, скорость нагревания 4.5 град/мин.

гидрида А растворим также в ТГФ, а полимер на основе диангидрида 6F в ТГФ и в хлороформе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения 1

К смеси 4.18 г (0.025 моля) 2-меркаптобензтиазола, 3.45 г (0.025 моля) поташа и 20 мл МП при 80°C приливали раствор 5.33 г (0.025 моля) ТНБ в 5 мл МП, нагретого до 80°C, выдерживали при этой температуре 6 ч и выливали в 125 мл воды.

Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из ацетона. Выход 4.4 г (53%).

Найдено, %: С 46.53; Н 2.09; N 11.94; S 64.52.

Для $C_{13}H_7N_3S_2O_4$

вычислено, %: С 46.84; Н 2.12; N 12.01; S 64.12.

Синтез соединения 2

К смеси 3.33 г (0.01 моля) соединения 1, 150 мл метанола, 0.06 г $FeCl_3 \cdot H_2O$ и 0.66 г активированного угля при 30°C приливали 3.9 мл (0.08 моля) гидразин-гидрата. Температуру повышали до 64°C, после чего отфильтровывали катализатор, упаривали спирт, остаток растворяли в разбавленной

соляной кислоте, амин осаждали аммиаком. Осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из толуола. Выход 1.45 г (53%).

Найдено, %: С 28.09; Н 6.94; N 25.53; S 39.17.

Для $C_{13}H_{11}N_3S_2$

вычислено, %: С 28.55; Н 7.17; N 25.61; S 39.08.

Синтез ПИ осуществляли по аналогии с методикой [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lozano A.E., De la Campa J.G., De Abajo J., Preston J. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 4. P. 872.
2. Mikroyannidis J.A. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 15. P. 5177.
3. 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.
4. 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.
5. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Еськов А.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 1997. Т. 39. № 10. С. 1701.
6. 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.
7. Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1997. V. 122. P. 123.
8. Русанов А.Л., Пригожина М.П., Комарова Л.Г., Шевелева Т.С., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В. // *Высокомолек. соед. А*. 1999. Т. 41. № 1. С. 70.
9. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Аскадский А.А., Казанцева В.В., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Королев М.А., Сапожников О.Ю. // *Высокомолек. соед. Б*. 1999. Т. 41. № 8. С. 1354.
10. Rusanov A.L., Tartakovskiy V.A., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Bulycheva E.G., Elshina L.B. // *Polymer (in press)*.

Soluble Polyimides Containing Benzothiazole-2-sulfide Substituents

A. L. Rusanov*, L. G. Komarova*, M. P. Progozhina*, 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—A new benzothiazol-2-yl-substituted diamine, 3,5-diaminophenylbenzothiazol-2-ylsulfide, was obtained by the interaction of 1,3,5-trinitrobenzene with 2-mercaptobenzothiazole and the subsequent reduction of the resulting dinitro compound. The treatment of the synthesized diamine by aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides yielded soluble polyimides containing benzothiazol-2-ylsulfide substituents.