

УДК 541.64:542.954

2-МЕТИЛ-3,5-ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФИД И ПОЛИИМИДЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2002 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
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 47

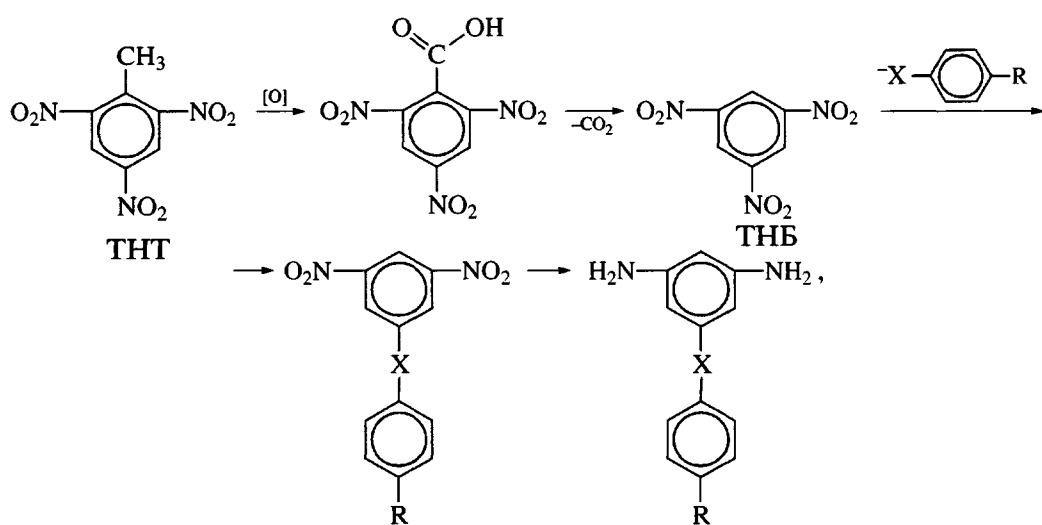
Поступила в редакцию 15.01.2002 г.
Принята в печать 04.07.2002 г.

Прямым взаимодействием 2,4,6-тринитротолуола с тиофенолом и последующим восстановлением образующегося в результате этого взаимодействия динитросоединения получен новый диамин – 2-метил-3,5-диаминодифенилсульфид. Реакцией этого диамина с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот синтезированы хорошо растворимые пленкообразующие полиимиды и исследованы некоторые их свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Ароматические диамины на основе 2,4,6-тринитротолуола (**ТНТ**), используемые для синтеза

перерабатываемых ПИ, получают обычно не из ТНТ непосредственно, а из продукта его деметилирования – 1,3,5-тринитробензола (**ТНБ**) [1–4] в соответствии со схемой



где X = –O–, –S–; R = H, OH, Br.

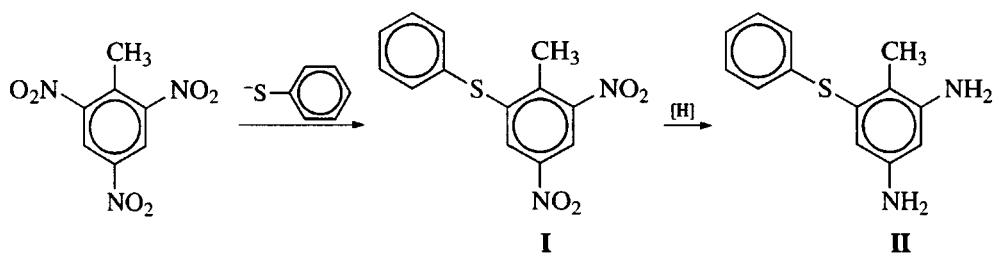
Процесс деметилирования делает исходный тринитропродукт и конечные диамины менее доступными и более дорогими по сравнению с ТНТ и его производными; кроме того, удаление метильной группы приводит к уменьшению растворимости и снижению температур стеклования

конечных ПИ. Именно поэтому получение диаминов непосредственно из ТНТ, как и ПИ из них, имеет большую практическую ценность. В рамках настоящего исследования мы разработали метод синтеза 2-метил-3,5-диаминодифенилсульфида – продукта прямого взаимодействия ТНТ с тиофенолом и последующего восстановления образующихся в результате этого взаимодействия динитросоединения.

E-mail: komarova@ineos.ac.ru (Комарова Людмила Григорьевна).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

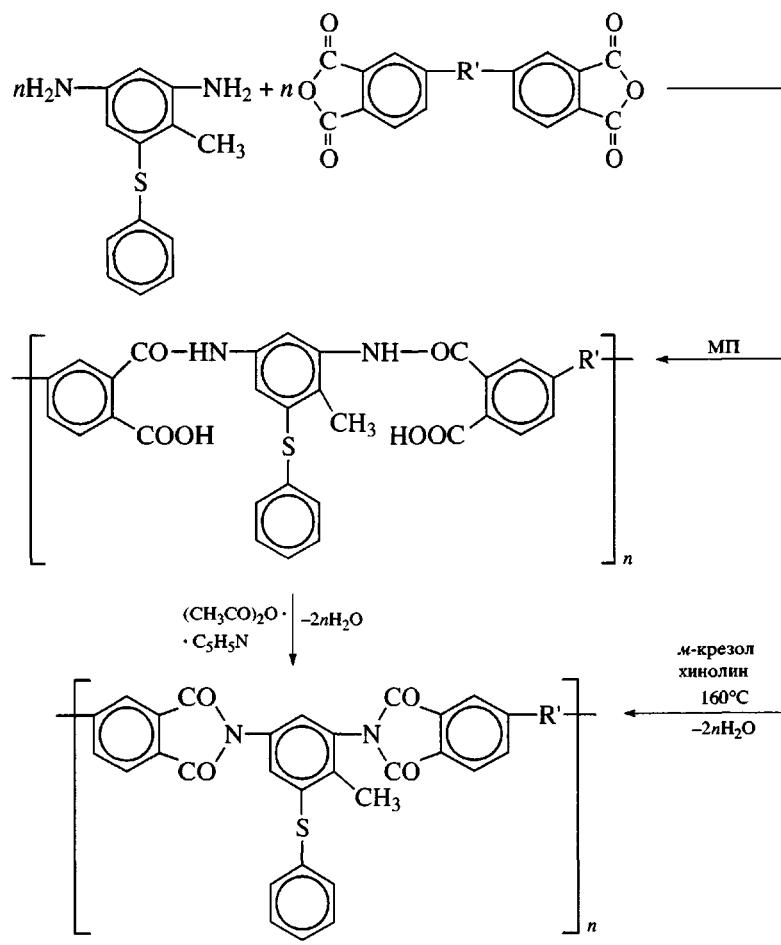
Получение 2-метил-3,5-диаминодифенилсульфида осуществляли следующим образом:



Некоторые свойства промежуточного 2-метил-3,5-динитродифенилсульфида (I) и конечного 2-метил-3,5-диаминодифенилсульфида (II) приведены в табл. 1.

Взаимодействие соединения II с различными диангидридами ароматических тетракарбоновых

кислот — 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой, 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой, 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана (диангидрид 6F) и 2,2-бис-[(3,4-дикарбоксифенил)фенокси]пропана (диангидрид A) — проводили по схеме



Здесь $R' = -C=O$ (ПИ-1); $-O-$ (ПИ-2); $-C(F_3)_2-$ (ПИ-3); $-O-\text{Ar}-C(CH_3)_2-$ (ПИ-4).

Таблица 1. Некоторые свойства соединений I и II

Соединение	$T_{\text{пл}}$, °C	Выход, %	Масс-спектр, [M ⁺]	Хим.сдвиг δ_{H} , м.д.
I	96–97	72	290	8.43(д)-1Н, 7.91(д)-1Н, 7.55(м)-5Н, 2.60(с)-3Н
II	113.5–114.5	86	230	7.26(дд)-2Н, 7.12(м)-1Н, 7.05(д)-2Н, 6.03(д)-1Н, 5.98(д)-1Н, 4.77(с)-2Н, 4.72(с)-2Н, 3.47(с)-3Н

Для синтеза ПИ были использованы два общих метода: 1) взаимодействие диамина и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот при комнатной температуре в МП с образованием поли(*o*-карбокси)амидов с последующей каталитической имидизацией этих полимеров комплексом пиридин–уксусный ангидрид; 2) высокотемпературная (160°C) полициклоконденсация исходных мономеров в *m*-крезоле при использовании хинолина в качестве катализатора.

Почти во всех случаях ПИ, полученные в *m*-крезоле, имеют более высокие значения вязкости по сравнению с аналогичными полимерами, синтезированными в МП. Так, например, ПИ на основе диангидрида А, полученный высокотемпературным методом имел $\eta_{\text{пп}} = 0.80$ дL/g, а этот же полимер, синтезированный при комнатной температуре с последующей каталитической имидизацией, имел $\eta_{\text{пп}} = 0.30$ дL/g.

Общие свойства полученных ПИ представлены в табл. 2. Сравнение этих свойств со свойствами ПИ на основе 3,5-диаминодифенилсульфида [4] показало, что ПИ, содержащие дополнительные метильные группы, имеют лучшую растворимость. Все ПИ растворимы в МП, ДМФА, крезоле, а ПИ на основе диангидрида 6F растворим также в ТГФ, циклогексаноне, хлороформе, хлористом метилене, бутиrolактоне и даже в ацетоне, из которого образует пленку. Почти так же хорошо растворимы ПИ на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диангидрида А. Эти полимеры образуют прозрачные пленки из растворов в хлороформе. Свойства пленок представлены в табл. 2. Температуры стеклования синтезированных ПИ лежат в пределах 250–285°C, что несколько выше, чем у соответствующих ПИ без метильных групп. Температуры деструкции, напротив, имеют более низкие значения (310–370°C), чем для ПИ без метильных групп [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения I

К смеси 2.55 мл (0.025 моля) тиофенола и 3.45 г (0.025 моля) поташа в 20 мл МП при 50°C приливали раствор 5.68 г (0.025 моля) ТНТ в 5 мл МП, нагревшего 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 5.22 г (72%).

Найдено, %: C 54.03; H 3.11; S 10.97; N 9.23.

Для $C_{13}H_{10}N_2O_4S_1$

вычислено, %: C 53.79; H 3.47; S 11.05; N 9.65.

Синтез соединения II

К смеси 2.9 г (0.01 моля) 2-метил-3,5-динитродифенилсульфида и 3.9 мл (0.08 моля) гидразингидрата в 30 мл метанола при 35–40°C приливали порциями супензию 0.3 г никеля Ренея в метаноле. Температуру повышали до 64°C, выдерживали 2 ч, после чего отфильтровывали катализатор, упаривали растворитель, а остаток растворяли в разбавленной серной кислоте. Амин выделяли высаживанием аммиаком. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили. Выход 1.98 г (86%).

Найдено, %: C 68.15; H 5.1187; S 13.54; N 11.84.

Для $C_{13}H_{14}N_2S_1$

вычислено, %: C 67.79; H 6.13; S 13.92; N 12.16.

Синтез ПИ осуществляли по аналогии с методикой [4].

Таблица 2. Свойства ПИ-1 – ПИ-4

Поли- имид	$\eta_{\text{пп}}$ (МП, 25°), дL/g	T_c , °C	$T_{10\%}$, °C	Свойства пленок	
				σ , МПа	ϵ , %
ПИ-1	1.10	285	310	107.5	5
ПИ-2	0.69	275	330	98	6
ПИ-3	0.97	250	320	63	5
ПИ-4	0.80	250	370	86	7

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. 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*. 2000. V. 41. P. 5021.
4. Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Korolev M.A., Sapozhnikov O.Yu. // *High Perform. Polym.* 1999. V. 11. P. 395.

2-Methyl-3,5-diaminodiphenyl Sulfide and the Related Poly(imides)

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

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

***Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—A new diamine, 2-methyl-3,5-diaminodiphenyl sulfide, was prepared by the direct interaction of 2,4,6-trinitrotoluene with thiophenol, followed by the reduction of the as-obtained dinitro compound. The reaction of the synthesized diamine with aromatic tetracarboxylic acids dianhydrides afforded film-forming poly(imides) which exhibited good solubility in organic solvents. Some properties of the polymers under consideration were studied.