

УДК 541.64:542.954

РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ 2,4-ДИАМИНО-6-(N-ФТАЛИМИДО)ТОЛУОЛА¹

© 2002 г. А. Л. Русанов*, Л. Г. Комарова*,
М. П. Пригожина*, С. А. Шевелев**, В. И. Гулевская**,
А. Х. Шахнес**, Е. Ф. Литвин**, Л. М. Козлова**,
В. З. Шарф**

*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 22.11.2001 г.
Принята в печать 14.02.2002 г.

Полиимида, содержащие N-фталимидные заместители, синтезированы на основе 2,4-диамино-6-(N-фталимидо)толуола путем его взаимодействия с бисфталевыми ангидридами и последующей катализитической имидизацией образующихся форполимеров. Изучены термические характеристики и растворимость полученных полиимидов.

Ранее нами был осуществлен ряд работ по синтезу растворимых ПИ на основе диаминов – производных 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) [1–4]. Во всех этих работах для синтеза диаминов использована одна и та же схема: ТНТ деметилировали [5, 6] с образованием 1,3,5-тринитробензола (ТНБ), который далее подвергали реакции нитрозамещения под действием различных O и S нуклеофилов, а далее полученные динитросоединения, содержащие объемистые заместители, восстанавливали до соответствующих диаминов. Поскольку процесс деметилирования ТНТ существенно удорожает как промежуточные, так и конечные продукты, в рам-

ках настоящего исследования была предпринята попытка синтеза диаминов с объемистыми заместителями и ПИ на их основе, минуя стадию деметилирования ТНТ до ТНБ.

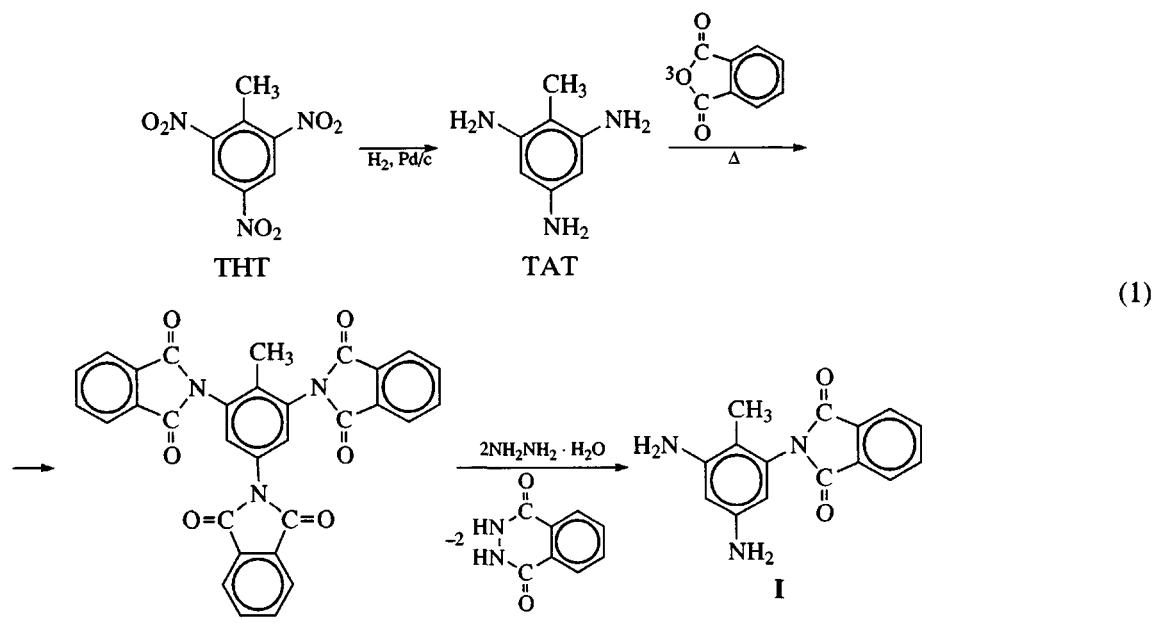
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез не описанного ранее диамина 2,4-диамино-6-(N-фталимидо)толуола (**I**) был осуществлен двумя путями.

1. Обработкой 2,4,6-триаминотолуола (**TAT**) (продукта восстановления ТНТ [7]) тройным мольным количеством фталевого ангидрида с последующим селективным гидразинолизом полученного таким образом 2,4,6-трис-(N-фталимидо)толуола в соответствии со схемой

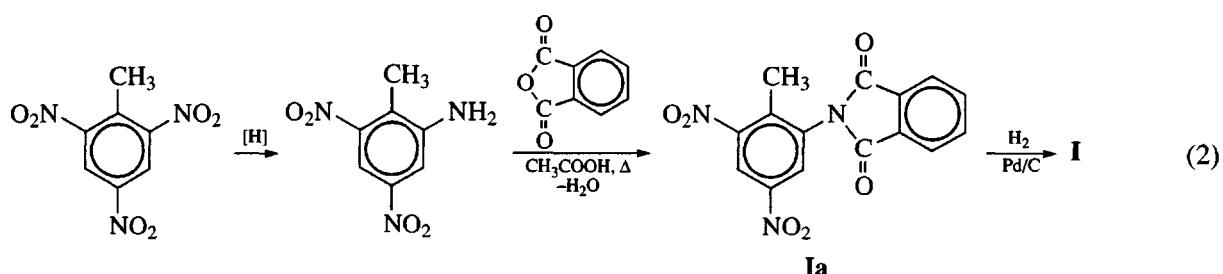
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 419).

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



2. Селективным восстановлением ТНТ до 2-амино-4,6-динитротолуола [8] с последующим его взаимодействием с фталевым ангидридом в среде

кипящей уксусной кислоты и катализитическим гидрированием образующегося динитросоединения по реакции



Некоторые характеристики ПИ общей формулы II

$-R-$	η_{sp} , (0.5% МП, 25°C), дл/г	T_c , °C	$T_{дестр}$, °C	Растворимость				
				МП	бутиро- лактон	ацетон	CHCl ₃	ТГФ
$-O-$	0.36	345	440	+	+	-	-	-
$-O-$	$0.18^* M_w^{**} = 1.56 \times 10^3$	330	430	+	+	-	-	+
$\begin{matrix} C \\ \parallel \\ O \end{matrix}$	$0.32^* M_w^{**} = 31.0 \times 10^3$	360	450	+	+	-	-	+
CF_3	0.25	350	415	+	+	+	-	+
$\begin{matrix} C \\ \\ CF_3 \\ \\ C \\ \\ CF_3 \end{matrix}$								
$-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-O-$	0.37	275	465	+	+	-	+	+

Примечание. Плюс – растворим, минус – нерастворим.

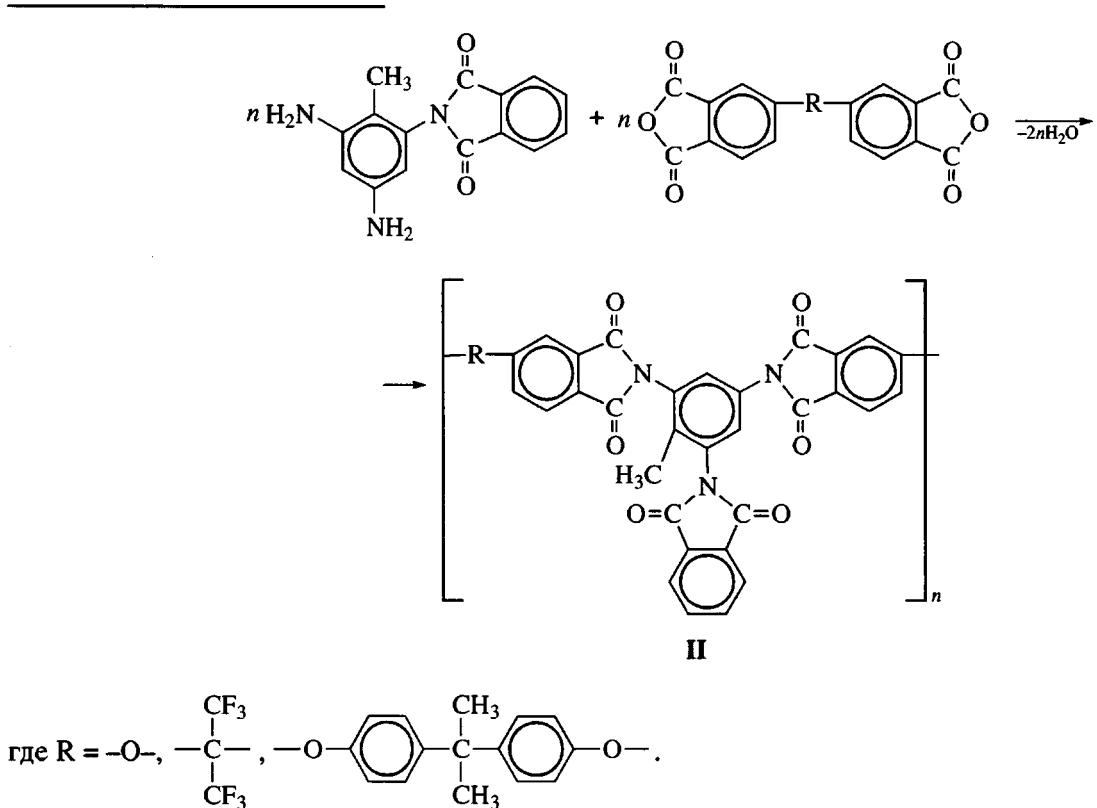
* Вязкость ПИ, полученных из диамина, синтезированного по реакции (1).

** Измерена седиментационным методом в МП.

При использовании реакции (1) наряду с соединением I образуются его изомеры в количестве 5–10%, поэтому в качестве основного метода синтеза соединения I был выбран процесс, протекающий по реакции (2).

Строение как полученного диамина, так и полупродуктов в ходе его синтеза, было подтверждено данными ЯМР- и масс-спектроскопии.

Соединение I подвергали взаимодействию с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот – 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксида (ДФО), 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)пропана (диангидрид 6F) и 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана (диангидрид А) – в условиях высокотемпературной поликликонденсации в *m*-крезоле с использованием хинолина в качестве катализатора



Синтез ПИ протекал гомогенно и приводил к образованию продуктов, не содержащих (по данным ИК-спектроскопии) незациклизованных фрагментов. Некоторые характеристики ПИ приведены в таблице. Все ПИ растворимы в N-метил-2-пирролидоне (МП), *m*-крезоле, бутиrolактоне. Кроме того, ПИ, за исключением полимера на основе ДФО, растворимы в ТГФ, хлороформе, циклогексаноне, а ПИ на основе диангидрида 6F – еще и в ацетоне, что является следствием наличия в этих ПИ N-фталимидных и метильных заместителей, *m*-фениленовых фрагментов и “шарнирных” гек-

сафторизопропилиденовых групп, а также мягких условий синтеза.

Согласно данным термомеханического анализа, температура стеклования ПИ составляет 275–350°C, а температура 10%-ной потери массы – 415–465°C (по данным ТГА на воздухе при $\Delta T = 4.5$ град/мин). Эти данные представлены в таблице, где также приведены данные для ПИ на основе диамина I, полученного по реакции (1). Как видно, их термические свойства и особенно растворимость несколько отличаются от таковых для ПИ, полученных из диамина, синтезирован-

ного по реакции (2), что, по-видимому, связано с различным изомерным составом ПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения Ia

Смесь 2.9 г (0.015 моля) 2-амино-4,6-динитротолуола, полученного, согласно работе [8], и 4.5 г (0.03 моля) фталевого ангидрида в 50 мл ледяной уксусной кислоты кипятили в течение 1.5 ч, после чего реакционную смесь охлаждали и добавляли 65 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали сначала водой, затем охлажденным до -5°C этанолом и кристаллизовали из CH_3CN . Выход 2,4-динитро-6-N-фталимиidotолуола (соединение Ia) 3.5 г (71.4%). $T_{\text{пл}} = 247^{\circ}\text{C}$ (CH_3CN), (по лит. данным [9] $T_{\text{пл}} = 236^{\circ}\text{C}$), этанол.

ЯМР ^1H , ДМСО- d_6 (δ , м.д.): 2.40 (3Н, CH_3), 8.0 (4Н, СН в фталимидовом фрагменте), 8.82; 8.86 (4Н, СН в толуольном фрагменте).

Масс-спектр (70 эВ): $m/z = 327$ [M^+].

Синтез соединения I

Смесь 3 г соединения Ia и 1 г катализатора – 10% Pd на углеродном носителе (сибуните) – загружали в стеклянный стаканчик и помещали в автоклав объемом 140 см³, снабженный магнитной мешалкой и устройством для терmostатирования. Автоклав герметизировали, продували аргоном и водородом. Гидрирование проводили при начальном давлении водорода 50 ат и температуре 20°C до прекращения падения давления (2 ч). После окончания гидрирования катализатор отфильтровывали, дважды промывали метанолом и объединенный фильтрат упаривали досуха. Выход 2,4-диамино-6-N-фталимиidotолуола (соединение I) 2 г (78.5%). $T_{\text{пл}} = 262^{\circ}\text{C}$.

ЯМР ^1H ДМСО- d_6 (δ , м.д.): 1.63 (3Н, CH_3), 4.80 (4Н, NH_2), 5.75; 6.03 (2Н, СН в толуольном фрагменте), 7.92 (4Н, СН в фталимидовом фрагменте).

Масс-спектр (70 эВ): $m/z = 267$ [M^+].

Синтез ПИ на основе соединения I

К раствору 1 г (0.004 моля) соединения I в 9 мл м-крезола при перемешивании и в токе аргона добавляли 0.03 мл хинолина, затем присыпали 1.95 г (0.004 моля) диангидрида А и нагревали реакционную массу при 160°C в течение 4 ч. По истечении этого времени охлажденную реакционную массу выливали в метанол, промывали метанолом в аппарате Сокслета в течение 10 ч, сушили. Выход полимера количественный.

ПИ на основе диангидрида 6F и ДФО и соединения I получали аналогично. Свойства ПИ приведены в таблице.

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. // Macromol. Symp. 1997. V. 122. P. 123.
3. Rusanov A.L., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Korolev M.A., Sapozhnikov O.Yu. // High Perform. Polym. 1999. V. 11. P. 395.
4. 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.
5. Baeckmann B.O., Bengton E., Billingsson N., Person K.J. Пат. ФРГ 3035030. 16.04.81 // Chem. Abstrs. 1981. V. 99. 2451n.
6. Gomer W.E., Alberney C.L. // Proc. Roy. Soc. 1921. V. 99. № 1. P. 213.
7. Литвин Е.Ф., Шарф В.З. // Росс. хим. журн. 2000. Т. 44. № 3. С. 90.
8. Shevelev S.A., Shakhnes A.Kh., Ugrak B.I., Vorob'ev S.S. // Synth. Commun. 2001. V. 31. № 17. P. 25.
9. Порай-Кошиц А.Е., Чижевская И.И. // Журн. общ. химии. 1956. Т. 26. С. 842.

Soluble Poly(imides) Based on 2,4-Diamino-6-(N-phthalimido)toluene

A. L. Rusanov*, L. G. Komarova*, M. P. Prigozhina*, S. A. Shevelev,
V. I. Gulevskaya**, A. Kh. Shakhnes**, E. F. Litvin**, L. M. Kozlova**, and V. Z. Sharf****

**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—Poly(imides) containing N-phthalimide substituents were synthesized through the reaction of 2,4-diamino-6-(N-phthalimido)toluene with bis(phthalic) anhydrides, followed by catalytic imidization of the produced prepolymers. The thermal behavior and solubility of the synthesized poly(imides) were studied.

Сдано в набор 22.03.2002 г.	Подписано к печати 30.05.2002 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈		
Офсетная печать	Усл. печ. л. 24.0	Усл. кр.-отт. 8.2 тыс.	Уч.-изд. л. 23.7	Бум. л. 12.0
			Зак. 6311	
	Тираж 333 экз.			

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6