

УДК 541.64:542.954:547.553

3,4'-ДИАМИНО-4-ФЕНОКСИБЕНЗОФЕНОН И РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2007 г. А. Л. Русанов*, Л. Г. Комарова*, М. П. Пригожина*, А. А. Аскадский*,
Р. С. Бегунов**, И. И. Бродский**, А. Ю. Лейкин***, Д. Ю. Лихачев****

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Ярославский государственный университет
150000 Ярославль, Советская ул., 14

*** Объединенный центр исследований и разработок
119333 Москва, Ленинский пр., 55/1, стр. 2

****Национальный автономный университет Мексики
04510 Мехико-Сити, Внешнее кольцо, Мексика

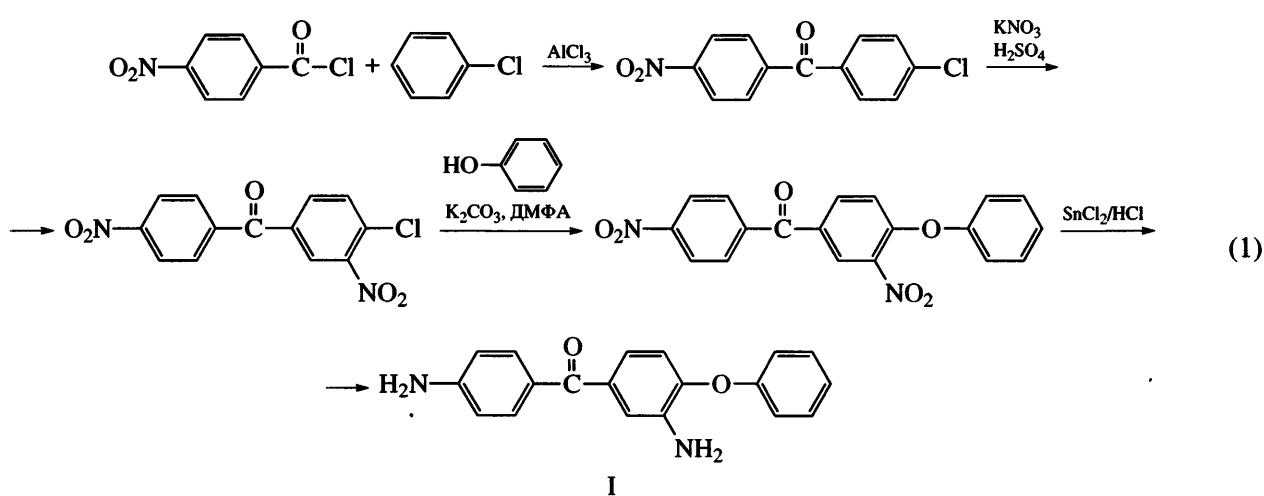
Поступила в редакцию 20.06.2006 г.
Принята в печать 01.08.2006 г.

Новый феноксизамещенный ароматический диамин-3,4'-диамино-4-феноксибензофенон получен в результате четырехстадийного процесса с использованием *n*-нитробензоилхлорида и хлорбензола в качестве исходных соединений. Взаимодействием указанного диамина с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в фенольных растворителях синтезированы новые высокомолекулярные растворимые полиимиды.

Одним из наиболее эффективных путей сообщения ароматическим ПИ растворимости в органических растворителях является введение в их макромолекулы феноксизаместителей, что обычно осуществляют за счет использования феноксизамещенных ароматических диаминов [1–5]. В продолжение наших работ по синтезу фе-

ноксизамещенных диаминов ПИ на их основе [3–5] мы осуществили синтез не описанных ранее 3,4'-диамино-4-феноксибензофенона (I) и растворимых ПИ на его основе.

Синтез соединения I был проведен в соответствии со схемой



Взаимодействие *n*-нитробензоилхлорида и хлорбензола осуществляли согласно работе [6] по

реакции Фриделя–Крафтса и получали 4-нитро-4'-хлорбензофенон, нитрование которого дало 3,4'-динитро-4-хлорбензофенон. Реакция последнего с фенолом в условиях нуклеофиль-

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

Таблица 1. Некоторые характеристики соединений общей формулы $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$

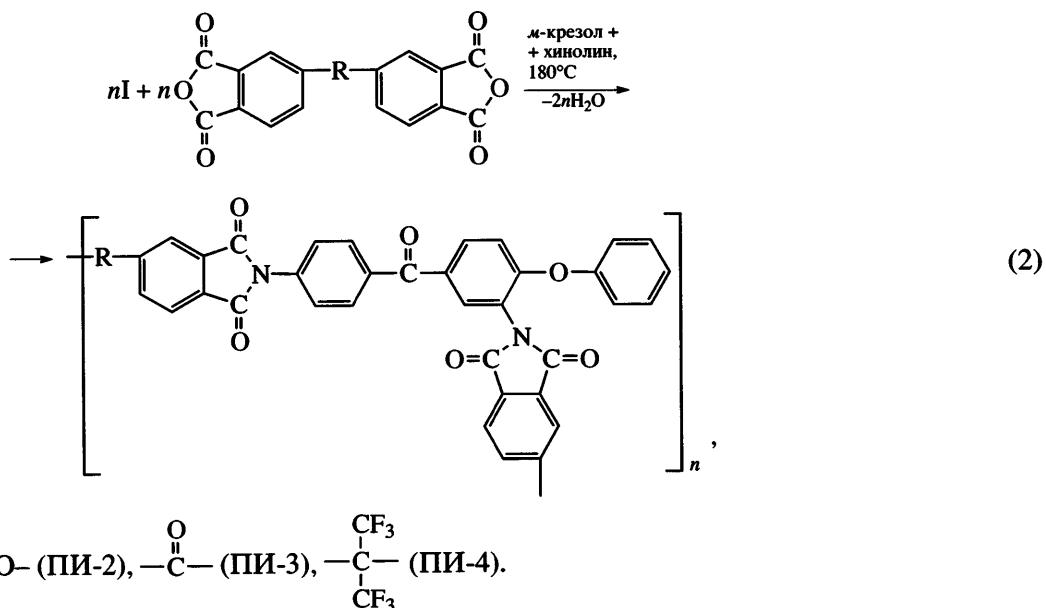
| $-X$ | $-Y$ | $-Z$ | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | Выход, % | Литература |
|----------------|-----------------------------------|----------------|---------------------------------|----------|------------|
| $-\text{NO}_2$ | $-\text{Cl}$ | $-\text{H}$ | 98–100 | 93.0 | [6] |
| $-\text{NO}_2$ | $-\text{Cl}$ | $-\text{NO}_2$ | 131–132 | 92.0 | [6] |
| $-\text{NO}_2$ | $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ | $-\text{NO}_2$ | 150–152 | 96.7 | – |
| $-\text{NH}_2$ | $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ | $-\text{NH}_2$ | 200–201 | 84.6 | – |

ного ароматического замещения с последующим восстановлением промежуточного 3,4'-динитро-4-феноксибензофенона привела к образованию 3,4'-диамино-4-феноксибензофенона. Все упомянутые реакции проходят с высоким выходом.

Некоторые характеристики соединения I и полупродуктов, приведенных в схеме (1), даны в табл. 1.

Строение всех соединений было подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H , а в отдельных случаях – масс-спектроскопии.

Взаимодействие соединения I с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот – 3,3',4,4'-difenilitetrakarbonovoy, 3,3',4,4'-difeniloksidtetrakarbonovoy, 3,3',4,4'-benzofenontetrakarbonovoy и 1,1,1,3,3,3-hexaftor-2,2-bis-(3,4-dikarboxifenil)propana – осуществляли следующим образом:



где $-R = -$ (ПИ-1), $-\text{O}-$ (ПИ-2), $-\text{C}(=\text{O})-$ (ПИ-3), $-\text{C}(=\text{O})-\text{CF}_3$ (ПИ-4).

Синтез ПИ проводили в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в растворе в среде *m*-крезола с использованием хинолина в качестве катализатора. Температура синтеза ПИ составляла 180°C, а продолжительность 5 ч.

В этих условиях, даже невзирая на невысокую реакционную способность соединения I, обусловленную наличием электроноакцепторной “мостиковой” карбонильной группы и экранированием одной из аминогрупп объемистым феноксид-

Таблица 2. Некоторые характеристики ПИ

| Полиимид | $\eta_{\text{пр}}$, дL/г | $T_{\text{размягч}}$, °C* | $T_{10\%}$ (ТГА), °C | ϵ |
|----------|---------------------------|----------------------------|----------------------|------------|
| ПИ-1 | 2.17 | 275/273 | 545 | 3.21 |
| ПИ-2 | 1.09 | 240/235 | 520 | 3.25 |
| ПИ-3 | 0.51 | 275/256 | 540 | 3.27 |
| ПИ-4 | 0.66 | 265/272 | 525 | 3.02 |

* В числителе – найдено, в знаменателе – рассчитано.

ным заместителем, были получены ПИ со сравнительно высокими вязкостными характеристиками растворов (табл. 2), свидетельствующими о высоких ММ этих полимеров.

Строение всех синтезированных ПИ было подтверждено методом ИК-спектроскопии; в спектрах всех ПИ наблюдались максимумы поглощения в областях 720, 1380, 1720 и 1780 см⁻¹, относящиеся к различным элементам фталимидных циклов, и максимум в области 1660 см⁻¹, соответствующий карбонильным группам бензофенона.

Все ПИ хорошо растворялись в *m*-крезоле. ПИ на основе диангидридов с “шарнирными” группами растворялись также в N-метилпирролидоне, ДМФА и хлороформе, а ПИ на основе диангидридов с гексафторизопропиленовыми и карбонильными группами – в циклогексаноне и бутиrolактоне.

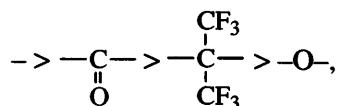
В целом зависимость растворимости от химической структуры ПИ находится в согласии с литературными данными [7, 8]. Повышенная растворимость ПИ-3 на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты обусловлена, вероятно, невысокими вязкостными, и, следовательно, молекулярно-массовыми характеристиками этого полимера.

Термические характеристики ПИ изучали с помощью методов ДСК, термомеханики и динамического ТГА.

Попытки определения температур стеклования методом ДСК не привели к успеху – видимо, расстекловывание ПИ не сопровождалось значительными тепловыми эффектами. Кроме того, термомеханический анализ ПИ позволил четко определить температуру их размягчения (табл. 2); так, ПИ-1 и ПИ-3 размягчались в области 275°C, однако начиная с 300°C деформация их суще-

ственно различалась и при 400°C составляла 42% для ПИ-1 и 62% для ПИ-3. Полимер ПИ-4 на основе диангидрида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)пропана размягчался при 260°C, а при 400°C его деформация составляла 100%. ПИ-2 на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты размягчался при 250°C, однако при 350°C его деформация была значительно меньше, чем у ПИ-4 и сопоставима с деформацией ПИ-3.

Найденные экспериментально значения температуры размягчения были близки к расчетным величинам, определенным с применением компьютерной программы [9]. В зависимости от природы “шарнирных” групп, вводимых в ПИ через используемые диангидриды, температуры размягчения ПИ образуют ряд



находящийся в согласии с работой [10].

Исследование термостойкости ПИ методом динамического ТГА (воздух, $\Delta T = 5$ град/мин) показало, что все полимеры незначительно (до 5%) теряют в весе до 450°C. Температура 10%-ной потери массы составляет 525–545°C, что, возможно, указывает на наличие в полимерах одних и тех же термически нестабильных фрагментов, которыми могут являться феноксидные заместители.

Высокие вязкостные характеристики и хорошая растворимость ПИ определили возможность полива из их растворов в *m*-крезоле прочных и эластичных пленок. Согласно расчетам с применением компьютерной программы [9], диэлектрические постоянные их при относительной влажности 50% составляют 3.02–3.27 (табл. 2), т.е. они несколько ниже значений, типичных для нефторированных ПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 4'-нитро-4-хлорбензофенона

В колбу вносили 15 г (0.08 моля) 4-нитробензоилхлорида и 9.76 мл (0.096 моля) хлорбензола. Порциями присыпали 13.9 г (0.1 моля) безводного хлорида алюминия. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при 20°C, затем выливали в воду. Осадок отфильтровывали и кристаллизова-

ли из изопропилового спирта. Получали 19.5 г 4'-нитро-4-хлорбензофенона. Выход 93%, $T_{пл} = 98\text{--}100^{\circ}\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 8.65 (д) (2H, H³, H⁵, $J = 10$ Гц), 8.11 (д) (2H, H², H⁶, $J = 9.5$ Гц), 7.89 (д) (2H, H², H⁶, $J = 9.7$ Гц), 7.51 (д) (2H, H³, H⁵, $J = 9.3$ Гц).

Синтез 3,4'-динитро-4-хлорбензофенона

В колбу вносили 15 г (0.06 моля) 4'-нитро-4-хлорбензофенона и 150 мл концентрированной серной кислоты. Затем порциями добавляли 6.9 г (0.069 моля) KNO₃. Реакцию проводили в течение 3 ч при 90°С. Содержимое колбы выливали в воду, осадок отфильтровывали и кристаллизовали из изопропилового спирта. Получили 17 г 3,4'-динитро-4-хлорбензофенона. Выход 92%, $T_{пл} = 131\text{--}132^{\circ}\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 8.82 (д) (2H, H³, H⁵, $J = 10.5$ Гц), 8.71 (д) (1H, H², $J = 1.9$ Гц), 8.18 м (3H, H², H⁶, H⁶), 7.87 (д) (1H, H⁵, $J = 8.9$ Гц).

Получение 3,4'-динитро-4-феноксибензофенона

В колбу вносили 50 мл ДМФА, 10.1 г (0.07 моля) карбоната калия, 5.3 г (0.05 моля) фенола и 15 г (0.048 моля) 3,4'-динитро-4-хлорбензофенона. Реакцию проводили в течение 8 ч при 70°С. Содержимое колбы выливали в воду, осадок отфильтровывали и кристаллизовали из изопропилового спирта. Получили 16.9 г 3,4'-динитро-4-(4-хлорфенокси)бензофенона. Выход 96.7%, $T_{пл} = 150\text{--}152^{\circ}\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 8.4(м) (3H, H², H³, H⁵), 8.05 (м) (3H, H⁶, H², H⁶), 7.54 (т) (2H, H⁽³⁾, H⁽⁵⁾, $J = 10$ Гц), 7.35 (т) (1H, H⁽⁴⁾, $J = 10$ Гц), 7.26 (д) (2H, H⁽²⁾, H⁽⁶⁾, $J = 9.5$ Гц), 7.16 (д) (1H, H⁵, $J = 9.75$ Гц).

Синтез 3,4'-диамино-4-феноксибензофенона

В колбу вносили 5 г (0.0137 моля) 3,4'-динитро-4-феноксибензофенона и 20 мл изопропилового спирта. Смесь нагревали при 40°С до растворения исходного продукта. Хлорид олова (SnCl₂ · 2H₂O) 37.2 г (0.16 моля) растворяли в смеси 10 мл H₂O и 10 мл HCl (36%-ная соляная кислота). После внесения восстанавливающего агента реакцию вели

при 60°С в течение 1 ч. Продукт выделяли экстракцией в хлороформе. Получили 3.2 г 3,4'-диамино-4-феноксибензофенона. Выход 84.6%, $T_{пл} = 200\text{--}201^{\circ}\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.51 (д) (2H, H², H⁶, $J = 9.51$ Гц), 7.35 (д) (2H, H⁽³⁾, H⁽⁵⁾, $J = 9.75$ Гц), 7.12 (д) (2H, H⁽²⁾, H⁽⁶⁾, $J = 9.5$ Гц), 7.05 (м) (2H, H², H⁽⁴⁾), 6.75 (м) (2H, H⁵, H⁶), 6.6 (д) (2H, H³, H⁵, $J = 9.0$ Гц), 6.15 (с) (2H, NH₂), 5.2 (с) (2H, NH₂).

Масс-спектр, m/z (I, %): 304 [M⁺] (47), 120 (100), 65 (35), 92 (34).

Синтез полиимидов

К перемешиваемому раствору 0.5 г (0.00164 моля) соединения I в 4.5 мл *m*-крезола прибавляли 0.03 мл хинолина и 0.00164 моля диангидрида 3,3',4,4'-difенилоксидтетракарбоновой кислоты. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в инертной среде до 160°С в течение 4 ч. После завершения реакции образовавшиеся растворы полимеров охлаждали и выливали в метanol. Высажденные полимеры отфильтровывали, промывали метанолом, экстрагировали метанолом в течение 10 ч в аппарате Сокслета и сушили. ПИ на основе других диангидридов получали аналогично. Выход полимеров количественный. Свойства ПИ приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kakimoto M.A., Yoneyma M., Imai Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 1. P. 149.
2. Kricheldorf H.R., Schmidt B. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5471.
3. Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M. D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // React. Function Polym. 1996. V. 30. P. 279.
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. // Macromol. Symp. 1997. V. 122. P. 123.
5. 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.
6. Миронов Г.С., Устинов В.А., Фарберов М.И. // Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. № 7. С. 1509.

7. Harris F.W., Lanier L.H. Structure-Solubility Relationships in Polymers/Ed. by Harris F.W., Seymour R.B. New York: Acad. Press, 1977. P. 183.
8. St. Clair T.L. Polyimides / Ed. by Wilson D., Stenzenberger H.D., Hergenrother P.M. Glasgow: Blackie, 1990. P. 58.
9. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers/Ed. by Pearce E.L.I.M. Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.
10. Кориак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.

3,4'-Diamino-4-Phenoxybenzophenone and Related Soluble Polyimides

**A. L. Rusanov^a, L. G. Komarova^a, M. P. Prigozhina^a, A. A. Askadskii^a,
R. S. Begunov^b, I. I. Brodskii^b, A. Yu. Leikin^c, and D. Yu. Likhachev^d**

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

^b Yaroslavl State University,
Sovetskaya ul. 14, Yaroslavl, 150000 Russia

^c Joint Research-and-Development Center,
Leninskii pr. 55/1, Moscow, 119333 Russia

^d National Autonomous University of Mexico,
04510 Mexico City, Outer Circle, Mexico

e-mail: komarova@ineos.ac.ru

Abstract—A new phenoxy-substituted aromatic diamine, 3,4'-diamino-4-phenoxybenzophenone, was synthesized by a four-step process using *p*-nitrobenzoyl chloride and chlorobenzene as initial compounds. By interaction of the obtained diamine with aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides under high-temperature poly-cyclocondensation conditions in phenolic solvents, new high-molecular-mass soluble polyimides were prepared.