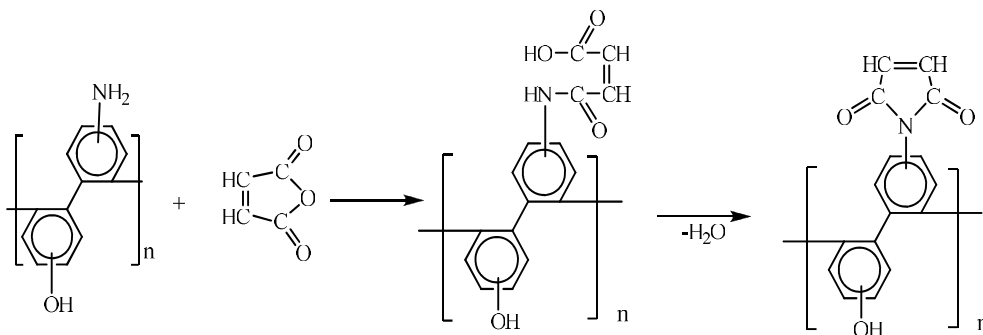


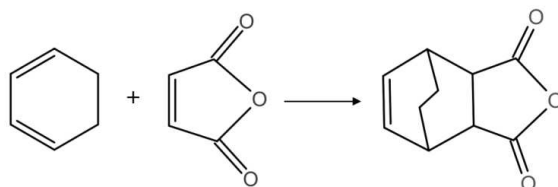
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ОЛИГОГИДРОКСИАМИНОФЕНИЛЕНА

В последние годы весьма перспективным направлением модифицирования промышленно-производимых полимеров с целью улучшения их эксплуатационных свойств является использование полиимидных смол в качестве модифицирующих реагентов. В этой связи нами была поставлена задача синтезировать на основе олигоаминофенилена, малеинового ангидрида, ангидрида бициклоктен- и бициклогептендикарбоновых кислот соответствующие циклоалифатические производные. Для этого осуществляли синтез олигогидроксиаминофенилена путем конденсации в расплаве пара-аминофенола в присутствии катализатора с последующим взаимодействием его с циклоалифатическими (малеиновым, бициклооктен- и бициклогептен-) ангидридами кислот с последующей химической имидизацией образовавшейся олигоамидокислоты на примере синтеза малеимидогидроксифенилена по схеме:



Олигоаминофенилен растворяли в диметилформамиде до получения 10 %-ного раствора. Затем в колбу при перемешивании и охлаждении на водяной бане прибавляли малеиновый ангидрид, ангидрид бициклооктен- или бициклогептен дикарбоновой кислоты реакцию проводили в течение 2 ч. К образовавшемуся раствору приливали имидизирующую смесь, состоящую из уксусного ангидрида (70 мас. %), ацетата цинка (20 мас. %) и бензимидазола (10 мас. %). Продолжительность имидизации при комнатной температуре составляла 10–12 ч. По завершении имидизации реакционную смесь осаждали в дистиллированной воде и многократно промывали, затем отфильтровывали и сушили в вакууме при температуре 100 °С.

Синтез ангидрида бицикло(2,2,2)-окт-5-ен-2,3 дикарбоновой кислоты (АБОК) осуществляли конденсацией циклогексадиена – 1,3 с малеиновым ангидридом по реакции Дильса-Альдера. Реакция проводилась следующим образом: в реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой вводили расчетное количество малеинового ангидрида, растворенного в 300 мл свежеперегнанного бензола. Затем медленно по каплям прибавляли из капельной воронки циклогексадиен (60 мл). Температуру реакционной среды поддерживали при 40 ± 1 °С. После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы ангидрида бицикло(2,2,2)-окт-5-ен-2,3 дикарбоновой кислоты отфильтровывали, а затем перекристаллизовывали из смеси бензол: петролейный эфир (1:1), получали 60 г (58%) АБОК с $T_{пл.}$ 147–149 °С.



Для увеличения выхода АБОК нами исследована возможность использования ряда других растворителей для синтеза (толуол, гексан, дибутиловый эфир фталевой кислоты). Из них наиболее эффективным оказался дибутиловый эфир фталевой кислоты. Выход целевого продукта при его использовании составил 68 %, что на 10 % выше, чем при применении бензола, толуола, гексана, причем значительно сократилась продолжительность синтеза при 60 °С (с 60 мин до 30 мин). Ангидрид бициклопентен дикарбоновой кислоты (АБК) синтезировали аналогичным образом путем конденсации циклопентадиена с малеиновым ангидридом.

Химическое строение синтезированных соединений подтверждено методами ЭПР, ПМР-, ИК-спектроскопии, элементного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина А. Э., Матусевич Л. Г., Сенько И. В., Звонак А. М. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений. Учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей. – Мн.: БГТУ, 2000. – 624 с.