

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **21007**

(13) **С1**

(46) **2017.04.30**

(51) МПК

C 07F 5/02 (2006.01)

C 07D 235/02 (2006.01)

C 07D 277/62 (2006.01)

C 08G 73/16 (2006.01)

(54) **ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗО[d][1,3,2]ДИОКСИБОРОЛА В КАЧЕСТВЕ
КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ МАЛЕИНИМИДОВ**

(21) Номер заявки: а 20121030

(22) 2012.07.10

(43) 2014.02.28

(71) Заявители: Государственное научное учреждение "Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

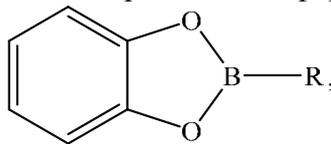
(72) Авторы: Грачек Валентина Ивановна; Крутько Эльвира Тихоновна; Журавлева Мария Викторовна (ВУ)

(73) Патентообладатели: Государственное научное учреждение "Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

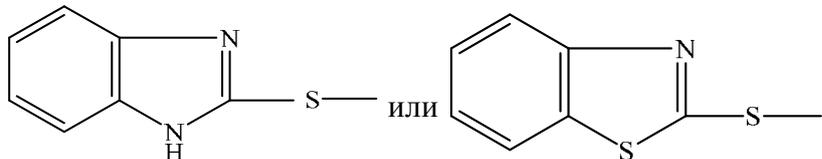
(56) MELLER J. et all. Wiadomości chemiczne, 1999. - Vol. 53. - No. 11-12. - P. 788-809. US 4603192, 1986. US 4530982, 1985. DE 68926665 T2, 1989. Общая органическая химия. Т. 6. - М.: Химия. - 1984. - С. 314-318.

(57)

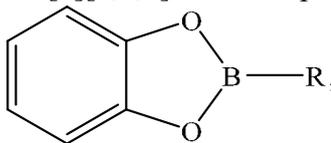
1. Производные бензо[d][1,3,2]диоксидборолы общей формулы



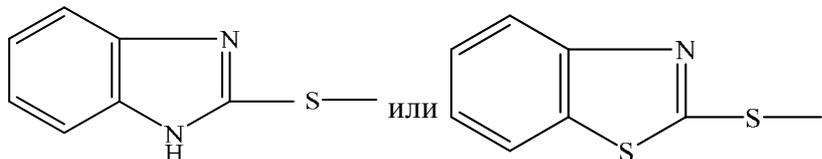
где R представляет собой



2. Применение производных бензо[d][1,3,2]диоксидборолы общей формулы



где R представляет собой

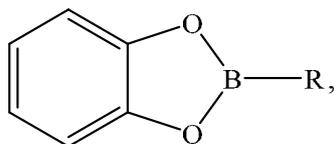


в качестве катализатора получения малеинимидов.

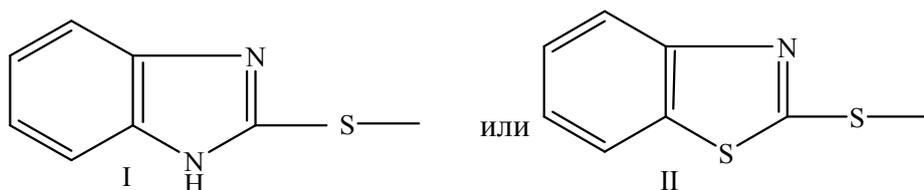
ВУ 21007 С1 2017.04.30

BY 21007 C1 2017.04.30

Изобретение относится к новым борорганическим соединениям - производным бензо[d][1,3,2]диоксиборола, общей формулы:



где R представляет собой



Указанные соединения могут быть использованы в качестве катализатора при получении малеинимидов, которые, в свою очередь, используются для модификации различных полимеров.

Известно, что эфиры борной кислоты применяются в основном как термостабилизаторы и фунгицидные присадки полимерных материалов [1-3], в том числе и полиимидов [4].

Известно применение борорганических соединений в качестве катализаторов при полимеризации олефинов с целью получения гомополимеров и сополимеров [5], а также для полимеризации пропилена [6].

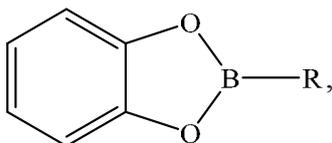
Известно использование кислородных соединений бора в качестве катализатора в способе получения полиамидов для прядения волокон [7]. Но для получения имидов и, в частности, малеинимидов в качестве катализаторов или модификаторов борорганические соединения неизвестны.

Известно получение имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот химической имидизацией амидокислотных производных имидизирующей смесью, содержащей уксусный ангидрид, соединения кобальта, например нафтенат или бензоат кобальта, и третичный амин: триэтиламин, трибутиламин и др. [8]. Но используемые третичные амины являются катализаторами полимеризации имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот, и применение их приводит к гелеобразованию и нерастворимости получаемых продуктов в органических растворителях.

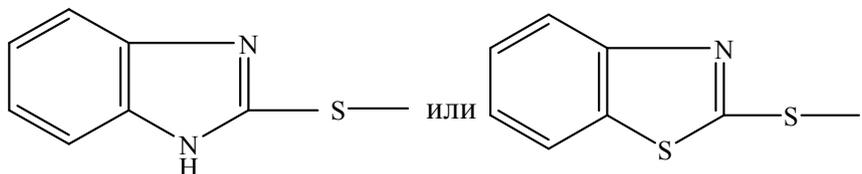
Наиболее близким к изобретению техническим решением является получение бис-имидов ненасыщенных циклоалифатических дикарбоновых кислот, которые получали двухстадийным способом: первая стадия - получение бис-амидокислоты, вторая - циклизация бис-амидокислоты. Синтез бис-имидов дикарбоновых кислот проводят следующим образом: к раствору диамина в минимальном количестве диметилформамида добавляют эквимолекулярное количество ангидрида и реакционную смесь выдерживают 2 ч. Затем добавляют десятикратный избыток уксусного ангидрида и полученный раствор нагревают в течение 20 ч при температуре 90-100 °С. Выходы бис-имидов 60-75 % [9].

Задачей, на решение которой направлено данное изобретение, является изыскание новых эффективных катализаторов получения малеинимидов, которые бы позволили уменьшить температуру и время химической имидизации и в то же время увеличить выход конечного продукта.

Поставленная задача достигается тем, что для получения малеинимидов в качестве катализатора используют производные бензо[d][1,3,2]диоксиборола общей формулы



где R представляет собой



Предлагаемые соединения получают нагреванием борной кислоты или ее ангидрида с пирокатехином и меркаптобензимидазолом (I) или меркаптобензтиазолом (II) с одновременной отгонкой реакционной воды.

Получение 2-(фенил[d][1,3,2]диоксаборол-2-илтио)-1H-бензо[d]имидазола (ФБТБИ).

Смесь 7,5 г (0,05 г·моль) меркаптобензимидазола, 5,50 г (0,05 г·моль) пирокатехина и 3,09 г (0,05 г·моль) борной кислоты в 50 мл сухого бензола кипятят в колбе, снабженной обратным холодильником и ловушкой Дина-Старка в течение 8 ч. После отгонки растворителя образовавшийся осадок перекристаллизовывают из смеси этанол : гексан (1:2). Получают желтоватые кристаллы с температурой плавления 292-293 °С, растворимые в ацетоне и этаноле. Выход 64 %.

Найдено, %: С 58,29; Н 3,39; N 10,41; В 4,00. $C_{13}H_9N_2BO_2S$. Вычислено, %: С 58,26; Н 3,36; N 10,45; В 4,03.

ИК-спектр: полосы поглощения (ПП) при 1345 и 1040 cm^{-1} характеризуют симметричные и асимметричные колебания В-О группы, ПП 1238 и 1093 cm^{-1} - симметричные и асимметричные колебания С-О группы, ПП при 1645 cm^{-1} соответствует С = N связи имидазольного кольца, группу N-H характеризует ПП при 3492 cm^{-1} , группу С-S - слабая ПП при 605 cm^{-1} .

ПМР спектр δ м.д. в $(CD_3)_2CO$: 6,18 и 5,62 протоны пирокатехинового кольца, 7, 62 протон группы NH. Масс-спектр дает молекулярный пик 268 с I 67 %.

Получение 2-(фенил[d][1,3,2]диоксаборол-2-илтио)-1H-бензо[d]тиазола (ФБТБТ). Смесь 8,3 г (0,05 г·моль) меркаптобензтиазола, 5,50 г (0,05 г·моль) пирокатехина и 3,4 г (0,05 г·моль) ангидрида борной кислоты в 50 мл сухого бензола кипятят в колбе, снабженной обратным холодильником и ловушкой Дина-Старка в течение 5 ч. После отгонки растворителя образовавшийся осадок растворяют в минимальном количестве горячего этанола и высаждают гексаном. Полученный осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси этанол : гексан (1:2). Температура плавления 196-197 °С. Выход 82 %.

Найдено, %: С 54,74; Н 2,89; N 4,88; В 3,81. $C_{13}H_8NBO_2S_2$. Вычислено, %: С 54,77; Н 2,81; N 4,91; В 3,79.

ИК-спектр: полосы поглощения (ПП) при 1325 и 1035 cm^{-1} характеризуют симметричные и асимметричные колебания В-О группы, ПП 1242 и 1090 cm^{-1} - симметричные и асимметричные колебания С-О группы, ПП при 1623 cm^{-1} соответствует С = N связи тиазольного кольца, группу С-S характеризует слабая ПП при 594 cm^{-1} .

ПМР спектр δ м.д. в $(CD_3)_2CO$: 6,22 и 5,69 протоны пирокатехинового кольца. Масс-спектр дает молекулярный пик 285 с I 56 %.

Синтезированные соединения могут использоваться в качестве катализатора получения малеинимидов. Применение синтезированных производных бензо[d] [1,3,2]диоксиборола в качестве катализатора иллюстрируется следующими примерами.

ВУ 21007 С1 2017.04.30

Пример 1.

К 1,15 г 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, растворенного в 30 г диметилформамида (ДМФА) добавляют постепенно при перемешивании 1,96 г малеинового ангидрида (МА). После 2 ч перемешивания при 20-25 °С к образующемуся раствору амидокислоты (АК) добавляют 21,6 г имидизирующей смеси (ИС), состоящей из (мас. %):

| | |
|--|------|
| уксусный ангидрид (УА) | 99,9 |
| 2-(фенил[d][1,3,2]диоксиборол-2-илтио)-1Н-бензо[d]имидазол | 0,1. |

Смесь нагревают при 60 °С в течение 120 мин. После окончания процесса в реакционную смесь добавляют 2-кратное количество по отношению к УА 50 %-ной уксусной кислоты. Полученную смесь высаждают в ледяную дистиллированную воду, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и изо-пропиловым спиртом и сушат в вакууме при 20 °С до постоянной массы, кислотное число (к.ч.) 15,1 мг КОН/г.

Выход малеинимида составляет 74,3 %.

Пример 2.

АК получают, как в примере 1. Затем к образовавшемуся раствору амидокислоты добавляют 21,6 г ИС, состоящей из (мас. %):

| | |
|--|------|
| уксусный ангидрид (УА) | 99,7 |
| 2-(фенил[d][1,3,2]диоксиборол-2-илтио)-1Н-бензо[d]имидазол | 0,3. |

Смесь нагревают при 55 °С в течение 115 мин и далее, как в примере 1. К.ч. = 10,6 мг КОН/г. Выход 85,6 %.

Пример 3.

Осуществляют аналогично примеру 1, но к раствору АК прибавляют 21,6 г ИС, состоящей из (мас. %):

| | |
|--|------|
| уксусный ангидрид (УА) | 99,5 |
| 2-(фенил[d][1,3,2]диоксиборол-2-илтио)-1Н-бензо[d]имидазол | 0,5. |

Смесь нагревают при 55 °С в течение 107 мин и далее, как в примере 1. К.ч. = 4,1 мг КОН/г. Выход 93,3 %.

Примеры 4-10.

Получение малеинимида проводят, как в примере 1, варьируя состав имидизирующей смеси, температурный режим и время процесса. Данные по примерам 1-10 приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, уже добавление 0,1 мас. % производного бензо[d][1,3,2]-диоксиборола позволяет получать малеинимиды с высоким выходом (на уровне лучших выходов прототипа) при времени проведения реакции 120 мин и температуре 60 °С (примеры 1 и 5). Увеличение количества вводной добавки до 0,5 мас. % позволяет сократить время проведения реакции до 107-108 мин и увеличить выход малеинимида до 92-93 %. Табличные данные показывают, что оба предлагаемых соединения работают, практически, одинаково. Уменьшение количества производного бензо[d][1,3,2]диоксиборола в имидизирующей смеси ниже 0,1 мас. % приводит к резкому снижению выхода целевого продукта до 18-20 % (примеры 9 и 10). Увеличение количества добавки до 1,0 % не изменяет выход целевого продукта и время проведения реакции (примеры 4 и 8).

Проведение процесса имидизации при температуре выше 60 °С приводит к осмолению целевого продукта и снижению его выхода, а при температуре ниже 55 °С - к увеличению продолжительности процесса и снижению выхода.

Таким образом, введение производных бензо[d][1,3,2]диоксиборола в имидизирующую смесь позволяет сократить время проведения процесса получения малеинимидов с 20 до 2 ч и ниже, уменьшить температуру реакции с 90-100 до 55-60 °С и увеличить выход целевого продукта почти на 20 %, тем самым значительно упростить процесс химической имидизации.

ВУ 21007 С1 2017.04.30

| При- мер | Состав имидизирующей смеси, мас. % | | | Температу- ра, °С | Время процесса, мин | Кислотное число, мгКОН/г | Выход малеини- мидов, % |
|-------------|---------------------------------------|-------|-------|----------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| | ФБТБИ | ФБТБТ | УА | | | | |
| 1 | 0,1 | - | 99,90 | 60 | 120 | 15,1 | 74,3 |
| 2 | 0,3 | - | 99,70 | 55 | 115 | 10,6 | 85,6 |
| 3 | 0,5 | - | 99,50 | 55 | 107 | 4,1 | 93,3 |
| 4 | 1,0 | - | 99,00 | 55 | 108 | 4,2 | 93,1 |
| 5 | - | 0,1 | 99,90 | 60 | 120 | 16,9 | 72,1 |
| 6 | - | 0,3 | 99,70 | 55 | 115 | 11,8 | 84,5 |
| 7 | - | 0,5 | 99,50 | 55 | 108 | 4,0 | 92,0 |
| 8 | - | 1,0 | 99,00 | 55 | 110 | 4,7 | 92,2 |
| 9 | 0,09 | - | 99,91 | 60 | 120 | 36,7 | 18,7 |
| 10 | - | 0,09 | 99,91 | 60 | 120 | 32,9 | 20,0 |

Источники информации:

1. Грачек В.И., Лукашик А.Н. ЖПХ. - 2006. - Т. 79. - № 5. - С. 830-834.
2. Патент РФ 2186059, МПК С 07С 236/18, 265/12, 265/14, 2002.
3. Заявка ФРГ 4015844, МПК С 08L 55/02, 1991.
4. Грачек В.И., Крутько Э.Т., Осмоловская Л.Ю., Глоба А.И. ЖПХ. - 2011. - Т. 84. - № 9. - С. 1533-1536.
5. Патент США 4530982, МПК С 08F 4/64, 10/00, 1985.
6. Karayannis N.M., Lee S.S. Makromol. Chem. Rapid Commun. - 1985. - V. 6. - No. 1. - P. 43-47.
7. Патент США 4603192, МПК С 08G 69/28, 1986.
8. Патент Японии 53-23356, МПК С 08G 25/5, 1978.
9. Солнцев А.П., Майстров И.И., Крутько Э.Т., Воложин А.И., Паушкин Я.М. // Весті АН БССР, сер. хім. навук. - 1974. - № 1. - С. 98-100.