

## НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ БИС-МАЛЕАМИДОКИСЛОТ

Малеинимиды и их производные являются важными мономерами и используются в качестве основного сырья при получении различных полимерных материалов. Они находят широкое применение для изготовления полимерных изделий различного назначения. Композиты на основе малеинимидных связующих освоены промышленностью благодаря относительной доступности мономеров и дешевизне, возможности широкого регулирования технологических свойств, обеспечивающих использование традиционных методов, как для пропитки наполнителей, так и для переработки их в изделия.

Они по ряду параметров (термостойкости, прочностным свойствам) превосходят эпоксидные и эпоксифенольные композиции, что делает использование этих материалов очень перспективным, особенно в высокотехнологичных отраслях техники: космонавтике, автомобиле- и самолетостроении, электронике, электротехнике. Ряд производных малеинимида находят применение в качестве пестицидов: они проявляют высокую инсектицидную, фунгицидную и гербицидную активность. Малеинимиды предложены в качестве высокоэффективных фармацевтических препаратов для лечения ряда заболеваний, в том числе сердечно-сосудистых, болезни Альцгеймера, диабета, рака и ВИЧ [1].

В связи с этим актуальным является разработка простых и удобных лабораторных способов получения малеинимидов.

Для синтеза малеинимидов используются различные методы, выбор которых определяется структурой конкретного малеинимида и доступностью исходных реагентов. Наиболее удобным лабораторным способом, на наш взгляд, является двухстадийный метод, заключающийся в первоначальном синтезе моноамида малеиновой кислоты с последующей его циклизацией в соответствующий малеинимид.

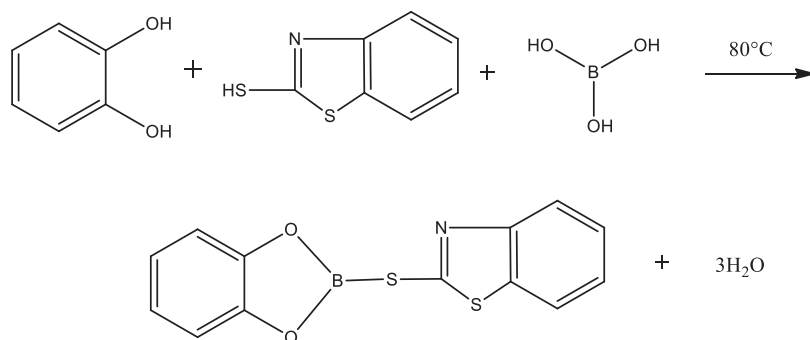
Вторая стадия осуществляется в среде ДМФА, циклизующим агентом служит уксусный ангидрид, катализатором прокаленный ацетат натрия, иногда, в присутствии сокатализаторов: триэтиламина, ацетатов кобальта, марганца и др. Температура реакции 50–60°C, время реакции 2–6 ч. При проведении синтезов по данной методике необходимо обратить внимание на то, что в начале реакции при достижении температуры 40–50°C часто наблюдается самопроизволь-

ный разогрев реакционной массы выше рекомендованных значений температур.

В случае использования ароматических аминов, удобным способом осуществления второй стадии, является проведение циклизации в присутствии кислотных катализаторов. Для этого моноамид кипятят в смеси растворителей – ДМФА и толуола (бензола, ксилола и др.) с насадкой Дина-Старка в присутствии *p*-толуолсульфокислоты или аналогичного соединения. Об окончании реакции судят по прекращению выделения воды. Затем от реакционной смеси отгоняют растворители и остаток обрабатывают водой [2].

Известно, что эфиры борной кислоты применяются как термостабилизаторы и фунгицидные присадки полимерных материалов, например полиимидов. Борорганические соединения также применяются в качестве катализаторов полимеризации олефинов. Кислородные соединения бора используют в качестве катализаторы при получении полиамидов. Известно использование борорганических соединений в качестве катализаторов имидизации для получения растворимых олиго и полиимидов [3].

В данной работе предложено использовать производное пирокатехина, меркаптобензтиазола и борной кислоты – 2-(фенил[*d*][1,3,2]диоксоборол-2-илтио)-1Н-бензо[*d*]тиазол. Реакция синтеза указанного соединения представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Реакция синтеза  
2-(фенил[*d*][1,3,2]диоксоборол-2-илтио)-1Н-бензо[*d*]тиазола**

Соединение получают нагреванием растворенных в бензоле исходных веществ в эквимольном количестве в течении 8 часов в колбе, снабженной обратным холодильником и ловушкой Дина-Старка с одновременной азеотропной отгонкой образующейся воды. После отгонки растворителя осадок перекристаллизовывают из смеси этанол-гексан (1:2). Получают кристаллы с температурой плавления 196–197°C. Выход 82%. Синтезированное соединение было использовано в качестве катализатора получения малеинимидов на основе

3,3',4,4'-тетра-аминодифенилоксида. Амидокислоту получали постепенным добавлением малеинового ангидрида к раствору амина в ДМФА и выдерживанием 2 ч, 20–25°C при перемешивании. Затем добавляли имидирующую смесь и нагревали реакционную массу до 55–60°C в течении 110 мин.

По окончании реакции в смесь добавляли двухкратное количество 50%-го раствора уксусной кислоты. После полученную смесь высаждали в ледяную дистиллированную воду, а выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и изопропанолом и сушили в вакууме до постоянной массы при 20°C. По определённому кислотному числу рассчитывали степень имидизации полиимида.

Установлено, что оптимальной концентрацией катализатора в имидизирующей смеси является 0,5% мас., при которой степень имидизации составляет 92,0%. Уменьшение концентрации катализатора до 0,3% мас. приводит к снижению степени имидизации до 84,5%, а повышение до 1,0% мас. не приводит к существенному изменению степени имидизации.

Таким образом введение производного пирокатехина, меркаптобензтиазола и борной кислоты – 2-(фенил[d][1,3,2]диоксоборол-2-илтио)-1Н-бензо[d]тиазола в имидизирующую смесь в количестве 0,5% позволило получить малеинимид с выходом 92,0% при температуре 55–60°C.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Колямшин О.А., Кузьмин М.В. Синтез новых алкилароматических эфиров N-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пирролил)бензойных кислот // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 917–918.
2. Колямшин О.А., Данилов В.А. Имиды малеиновой кислоты и их производные. Часть 2. Особенности синтеза и свойства некоторых малеинимидов // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 32, № 12. – С. 26–30.
3. Грачек В.И., Поликарпов А.П., Боброва В.В., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Новый катализатор получения растворимых полииминов // НЕФТЕХИМИЯ-2020: материалы III Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2–3 декабря 2020 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2020. – С. 22–26.