

УДК 541.64:542.95\*

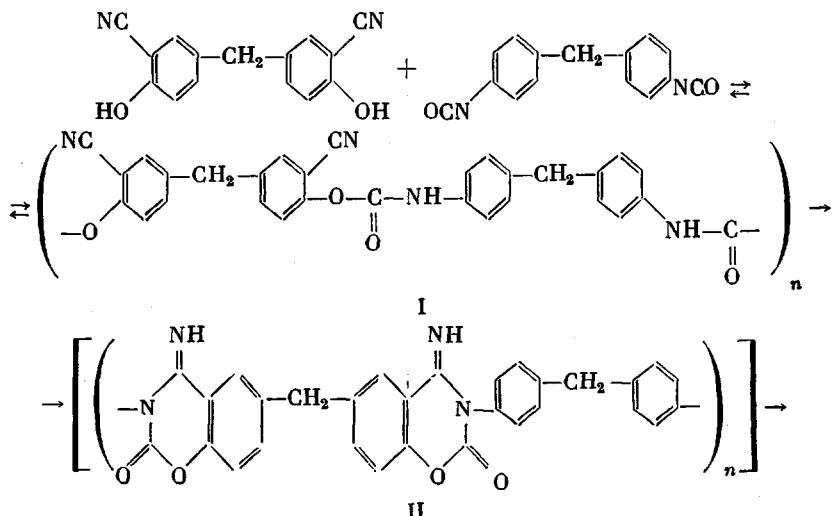
СИНТЕЗ И ИЗОМЕРИЗАЦИОННАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ  
ПОЛИЦИАНУРЕТАНОВ

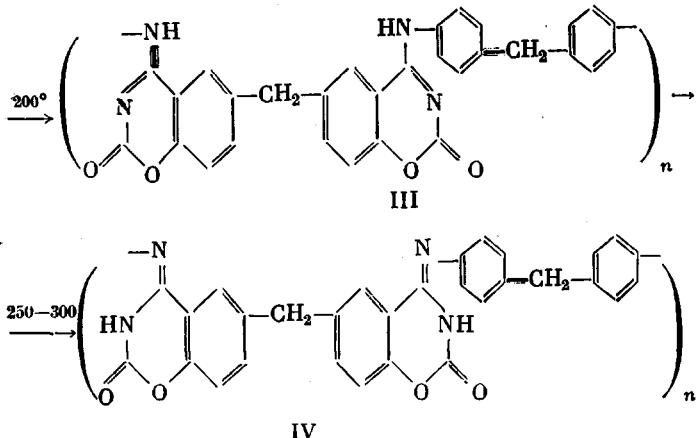
*Васильева И. В., Курковская Л. Н., Флерова А. Н.,  
 Гитина Р. М., Зайцева Е. Л., Телешов Э. Н.,  
 Праведников А. Н.*

Поликонденсацией 5,5'-метилен-бис-(салцилонитрила) с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом в растворе и в расплаве синтезирован полициануретан. Исследованы условия равновесия этой реакции и показано, что в интервале температур 100–180° происходит преимущественное разложение полициануретана на мономеры. При температуре 190° и выше протекает реакция изомеризационной циклизации, приводящая к образованию полибензоксазинона. Структура полициануретана и его термические превращения подтверждены синтезом и превращениями модельных соединений.

Известно, что изомеризационная циклизация и «реакционное» формование являются перспективными методами синтеза полигетероариленов, так как отсутствие низкомолекулярных побочных продуктов на стадии циклизации форполимеров позволяет перерабатывать их в изделия с неограниченной толщиной. Большой интерес с этой точки зрения представляет взаимодействие ароматических бис-(*o*-оксинитрилов) с ароматическими диизоцианатами. В патентной литературе [1] сообщается, что при этом получаются полииминобензоксазиноны типа II, однако не приведено ни доказательств структуры образующихся полимеров, ни описания их свойств.

В настоящей работе исследованы условия получения, изомеризационной поликлизации и некоторые свойства полициануретана (ПЦУ) на основе 5,5'-метилен-бис-(салцилонитрила) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата





**Исходные соединения.** 4,4'-Дифенилметандиизоцианат, т. пл. 38–40° (перегиан 160°/0,1 тор); 5,5'-метилен-бис-(салцилонитрил), т. пл. 238–240°, получен по методике [1]; салицилонитрил, т. пл. 96–98° (бензол : гексан=1:4 и сублимация в вакууме); фенилизоцианат, т. кип. 60°/15 тор.

**Модельные соединения.** *o*-Цианфенилкарбанил (V) получен взаимодействием при комнатной температуре избытка фенилизоцианата с салицилонитрилом в растворе в ТГФ в безводных условиях. Выход очищенного продукта 50%, т. пл. 105–106°. Найдено, %: С 69,47; Н 4,16; N 11,80. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 70,58; Н 4,20; N 11,77. ИК-спектр (таблетка с KBr) содержит полосы поглощения 3365 ( $\nu_{N-H}$ ), 2230 ( $\nu_{C=N}$ ) и 1760  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ).

4-Анилино-1,3-[2H]-бензоксазин-2-он (VII) получен нагреванием соединения V в вакуумированной запаянной ампуле при 190–200° в течение 1 часа. Выход очищенного вещества 57%, т. пл. 240–240,5° (этилацетат). Найдено, %: С 69,82; Н 4,12; N 11,83. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 70,58; Н 4,20; N 11,77. MM 238 (масс-спектрометр «Varian» МАТ); вычислено 238. Хроматограмма (силифол),  $R_f$ =0,72 (бензол : этилацетат=1:2), проявление в УФ-свете. ИК-спектр (таблетка с KBr) содержит полосу поглощения 3290 (сильная) и несколько слабых полос при 3200–3100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ), а также максимум при 1710  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ).

4-Фенилимино-1,3-[2H]-бензоксазин-2-он (VIII) получен нагреванием соединения VII в вакуумированной запаянной ампуле при 250–270° в течение 1 часа. Выход 90%, т. пл. 301,5–302° (этилацетат). Найдено, %: С 70,08; Н 4,06; N 11,70. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 70,58; Н 4,20; N 11,77. MM 238 (масс-спектрометр «Varian» МАТ); вычислено 238. Хроматограмма (силифол),  $R_f$ =0,53 (бензол : этилацетат=1:2), проявление в УФ-свете. ИК-спектр (вазелиновое масло) содержит полосу поглощения 3350  $\text{cm}^{-1}$  (средняя) и несколько слабых полос в области 3200–3100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ), а также максимум при 1680  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ).

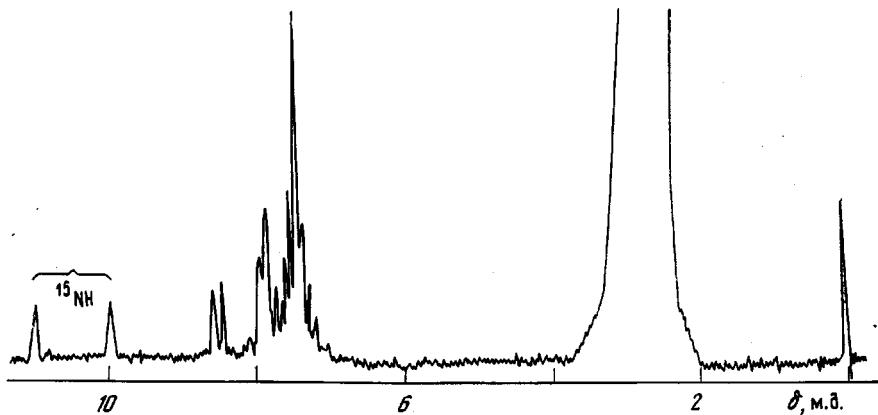
Соединение VII, содержащее <sup>15</sup>N в анилиногруппе, получено взаимодействием 4-тио-1,3-[2H]-бензоксазин-2-она с <sup>15</sup>N-анилином в расплаве при 100–120° в течение 1 часа. Выход очищенного вещества 37%, т. пл. 240–241° (метилэтилкетон). Все остальные константы и ИК-спектр этого соединения совпадают с константами продукта, синтезированного термической изомеризацией соединения V.

Равновесие реакции образования ПЦУ и V исследовали в вакуумированных запаянных ампулах, используя для приготовления растворов тщательно очищенные и высушенные вещества и растворители. Концентрацию циануретана определяли по величине оптической плотности полосы 1760  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ), для которой была проверена справедливость закона Ламберта – Бера в используемом интервале концентраций. Ампулу с навеской вещества или раствором выдерживали в термостате 1–2 часа, затем резко охлаждали и немедленно записывали ИК-спектр. Контрольную порцию раствора выдерживали 1 сутки при комнатной температуре и проверяли значение концентрации циануретана.

ПЦУ синтезировали низкотемпературной поликонденсацией в полярных растворителях или расплаве. Реакцию проводили в атмосфере аргона при избытке диизоцианата 2–3 мол. %. Условия синтеза приведены в табл. 1. Как видно, независимо от условий проведения реакции (температура, время, растворитель, катализатор) были получены низкомолекулярные ПЦУ с невысоким выходом. По-видимому, главной причиной низкого выхода и низкой молекулярной массы полимера является малая скорость основной реакции. Наличие нитрильной группы в орто-положении к гидроксильной группе должно привести к снижению скорости реакции окси-

нитрила с изоцианатом по сравнению со скоростью взаимодействия незамещенного фенола, которая, как известно [2], также невысока. В присутствии катализатора полимер на ранней стадии выпадал в осадок, так как катализатор ускорял не только основную реакцию, но и ди- и тримеризацию изоцианатных групп [3], что приводило к разветвлению и спшиванию полимера.

Поликонденсация при температуре выше 110° также дает низкомолекулярные ПЦУ, что связано с протеканием при этих температурах разло-



Спектр ПМР раствора  $^{15}\text{N}$ -4-анилино-1,3-[2H]-бензоксазин-2-она в ДМСО

жения ПЦУ на мономеры и невозможностью создать из смеси мономеров гомогенную реакционную массу.

Полициануретановую структуру синтезированного полимера I подтверждали элементным анализом и сравнением ИК-спектра полимера со спектром модельного *o*-цианфенилкарбанилата V. Полоса поглощения при  $2230 \text{ cm}^{-1}$  подтверждает наличие в полимере CN-группы, а полосы при

Таблица 1  
Условия поликонденсации 4,4'-дифенилметандиизоцианата  
с 5,5'-метилен-*bis*-(валилорионитрилом)

Растворитель	T, °C	Катализатор	Время, часы	$\eta_{\text{In}}, \text{dl/g}$	Выход полимера, %
ТГФ	25	—	3	0,21	72
	25	—	48	0,20	75
	25	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	5 мин. (осадок)	0,10	54
	70	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_2$	1 (осадок)	0,17	45
N-Метилпирролидон	110	—	3	0,28	52
ДМСО	110	—	15	0,32	38
TMC	110	—	3	0,24	0,24
Расплав	125	—	1	0,05	—
ø	170–200	—	2	0,10	—

\* Логарифмическая вязкость раствора в N-метилпирролидоне, 0,5 г/100 мл, 25°.

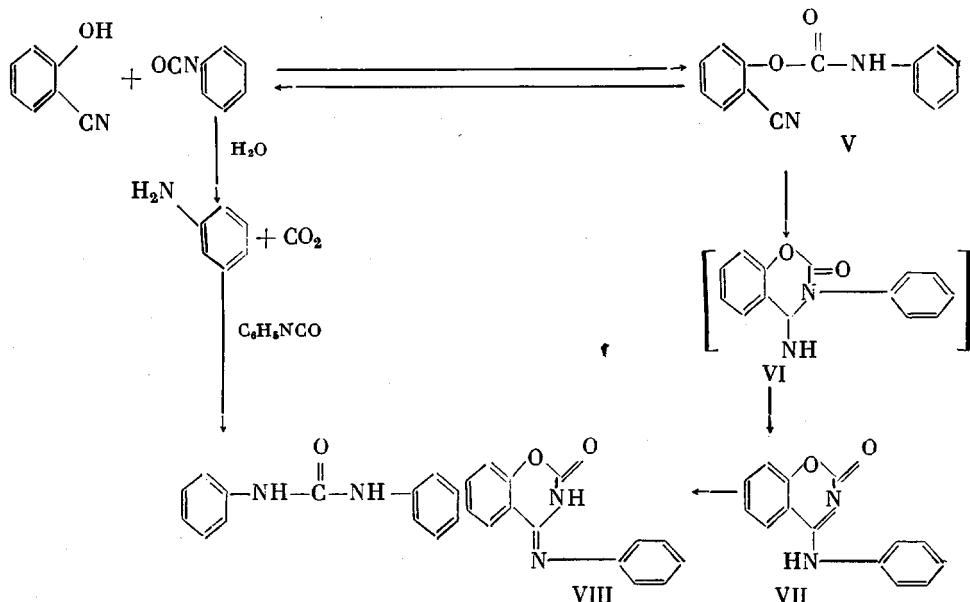
1760, 1545, 1325, 1245, 1180  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют об уретановой структуре.

ПЦУ растворим в полярных органических растворителях, плавится при 180–190° и обладает высокой адгезией к стеклу. Пленки ПЦУ, полученные из растворов в ТГФ, были хрупкими и непрочными.

Известно, что уретаны фенолов довольно легко диссоциируют на изоцианат и фенол [4], а ароматический полиуретан может разлагаться с отщеплением мономера при 200° [5]. Можно было ожидать, что из-за наличия CN-группы циануретаны будут диссоциировать при более низких температурах.

Равновесие реакции мономеры=ПЦУ исследовали в растворах в ТГФ, в сульфолане (ТМС) и в твердой фазе. В растворе в ТГФ при 55–70° равновесие смещено в сторону образования полимера. Однако в растворе в ТМС, начиная с 90°, наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности полосы  $1760\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ) и одновременное появление полосы  $2280\text{ cm}^{-1}$ , характерной для изоцианатной группы. При 150° полимер почти полностью разлагался на мономеры. Аналогичные явления наблюдали в твердой фазе. При прогревании полимерных пленок в вакууме при 120–130° вязкость полимера уменьшалась в 5 раз и понижалась интенсивность всех полос поглощения на ИК-спектре.

Более подробно условия равновесия были исследованы на модельной системе



Масс-спектрометрически было показано, что в твердой фазе соединение **V** начинает разлагаться на фенилизоцианат и салицилонитрил при 80°. Константы равновесия реакции образования продукта **V** в растворе в ТМС и в расплаве представлены в табл. 2.

Таким образом было установлено, что как модельное соединение, так и ПЦУ диссоциируют при температуре выше 100°. Очевидно, что протекание реакции циклизации должно сдвигать равновесие в сторону образования циануретана.

Реакцию циклизации исследовали первоначально на модельном соединении **V**. Было показано, что превращения этого соединения протекают по-разному при проведении реакции в растворе и в расплаве. В расплаве при 190–200° основным процессом является внутримолекулярная циклизация и в незначительной степени происходит термодеструкция продукта **V** с выделением  $CO_2$  (согласно данным масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов реакции).

В отличие от авторов работы [1], приписавших продукту циклизации циануретана структуру 3-фенил-4-имино-1,3-[2H]-бензоксазин-2-она (**VI**), мы считаем, что продуктом термического превращения соединения **V** при

Таблица 2.  
Константы равновесия реакции  
образования о-цианфенилкарбанилата

T, °C	Константа равновесия	
	раствор в ТМС	расплав
120	58,0	—
150	26,0	98,5
170	0,9	13,7

200° является 4-анилино-1,3-[2Н]-бензоксазин-2-он (VII). Его структура помимо данных элементного и масс-спектрометрического анализа и ИК-спектра подтверждена получением этого соединения независимым методом — взаимодействием 4-тио-1,3-[2Н]-бензоксазин-2-она с анилином. Положение протона у азота анилиногруппы подтверждено исследованием ПМР-спектра соединения VII, содержащего  $^{15}\text{N}$  в анилиногруппе. На спектре наблюдается спин-спиновое взаимодействие «кислого» протона с атомом  $^{15}\text{N}$  (рисунок). Было установлено, что циклический изомер VII образуется с почти количественным выходом как при нагревании соединения V, так и эквимольной смеси фенилизоцианата и салицилонитрила. При повышении температуры циклизации наряду с VII образуется второй продукт — кристаллическое вещество, имеющее тот же элементный состав и ту же молекулярную массу, что и VII. При 250° и выше это соединение является основным продуктом циклизации. На ПМР-спектре продукта циклизации, полученного при 250–300° и содержащего  $^{15}\text{N}$ , спин-спиновое взаимодействие протона с атомом  $^{15}\text{N}$  не наблюдается. Совокупность данных элементного и масс-спектрометрического анализа, а также спектроскопических данных позволяет предположить, что это соединение изомерно VII, и приписать ему структуру VIII. 3-Фенил-4-имино-1,3-[2Н]-бензоксазин-2-он (VI) среди продуктов циклизации не был обнаружен, что находится в соответствии с данными о нестойкости подобного типа структуры [6, 7] и стабилизации ее путем перегруппировки Димрота в соединение типа VII.

Известно, что катализаторами реакций внутримолекулярной циклизации CN-содержащих соединений, протекающих по механизму нуклеофильного присоединения к CN-группе, являются основания. Однако при циклизации циануретана V применение катализаторов, таких, как третичные амины и алкоголяты щелочных металлов, оказывается неэффективным, так как эти основания являются одновременно катализаторами различных реакций изоцианата. В присутствии катализатора циклический изомер не образуется вследствие быстрого разложения циануретана на исходные продукты и участия их в необратимых процессах. Попытки провести циклизацию в присутствии катализатора в растворе также оказались безуспешными. Если циклизацию проводили в строго безводных условиях, то образовывался смолообразный продукт неизвестного строения. Если в реакционную массу попадала влага (например, из воздуха), то основным продуктом реакции была N,N'-дифенилмочевина и лишь в незначительной степени — циклический изомер VII. Образование N,N'-дифенилмочевины, наблюдаемое также при взаимодействии других орто-замещенных фенолов с изоцианатами [8, 9], может быть объяснено гидролизом фенилизоцианата и последующим взаимодействием с ним образовавшегося анилина (схема). Реакция циклизации циануретана необратима в интервале температур 200–350°.

Циклизацию полимера проводили в твердой фазе, прогревая пленки или порошки в вакууме, на воздухе или в вакуумированных запаянных ампулах. Как и следовало ожидать, в полимерных пленках на воздухе и в вакууме с постоянной откачкой циклизация не протекает, а идет преимущественно разложение на мономеры, о чем свидетельствует постепенное уменьшение интенсивности всех полос поглощения в ИК-спектре полимера при последовательном прогревании при 200, 250 и 300°.

При нагревании ПЦУ в вакуумированной запаянной ампуле до 200° на ИК-спектре полимера постепенно уменьшалась интенсивность полос поглощения 2230 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ) и 1760  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  уретана) и появлялась полоса при 1710  $\text{cm}^{-1}$ . Дальнейшее повышение температуры до 250–350° приводило к исчезновению полосы 1710  $\text{cm}^{-1}$  и появлению полосы при 1680  $\text{cm}^{-1}$ . Сравнение ИК-спектров полимера и модельных соединений VII и VIII указывает на образование при 200° полигетероциклической структуры III, которая при повышении температуры изомеризуется в IV.

Таким образом, на примере 5,5'-метилен-бис-(салицилонитрила) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата было показано, что поликонденсация ароматических диизоцианатов с ароматическими бис-оксинитрилами приводит к образованию на первой стадии (при низких температурах) полициануретана. Реакция протекает с малой скоростью и является обратимым процессом. Эти два обстоятельства обусловливают невысокий выход и низкую молекулярную массу полимера. Изомеризационная циклизация полициануретана в полибензоксазинон — процесс необратимый при температурах 200–350°; он смещает равновесие поликонденсации в сторону образования полициануретана.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
27 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *J. M. Craven*, Пат. США 3657186, 1972; РЖХим, 1972, 24C444П.
2. *П. У. Морган*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970, стр. 258.
3. Там же, стр. 150.
4. *Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш*, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 124.
5. *J. K. Kinstl, L. E. Sepulveda*, Polymer Letters, 15, 467, 1964.
6. *M. Kurihara, N. Yoda*, Tetrahedron Letters, 1965, 2597.
7. *J. C. Sheehan, G. D. Daves*, J. Organ. Chem., 29, 3599, 1964.
8. *T. Leffler, E. J. Matson*, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3440, 1948.
9. *Butt Aslam, Khan Anver M., Perveen R., Kemal R.*, Pak. J. Scient. Industr. Res., 1971, N 3, 192.

---

#### THE SYNTHESIS AND ISOMERIZED CYCLIZATION OF POLYCYANOURETHANES

*Vasilieva I. V., Kurkovskaya L. N., Flerova A. N., Gitina P. M.,*

**[Zaitseva E. L.]**, *Teleshov E. N., Pravednikov A. N.*

#### Summary

Polycyanourethane is synthesized by polycondensation of 5,5'-methylene-*bis*-(salylyonotriple) with 4,4'-diphenylmethanediisocyanate in solution and melt. The equilibrium conditions of this reaction have been studied and it has been shown that in the temperature range 100–180° the degradation of polycyanourethane into monomers predominantly occurs. At temperature 190° and above the reaction of isomerized cyclization occurs leading to the formation of polybenzoxazinone. The polycyanourethane structure and its thermal transformations are proved by the synthesis and transformations of model compounds.

---