

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИЦИАНОАМИДОВ

*Сербин А. В., Флерова А. Н., Ярош В. Н.,  
Вознесенская Н. Н., Телешов Э. Н., Праведников А. Н.*

Синтезирован ряд полицианоамидов, обладающих высокой термической стабильностью. Показана возможность получения полицианоамидов и полиицианомочевины, полимерные цепи которых модифицированы имидными фрагментами. Полученные форполимеры подвергаются термической изомеризационной поликлизации с образованием поламидо- и полииимидахиназолонов.

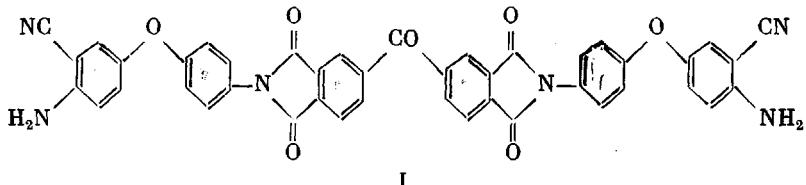
Ранее [1] были изучены полицианоамиды (ПЦА) на основе 2,4- и 2,5-диаминобензонитрилов и различных диангидридов тетракарбоновых кислот. Было показано, что ароматические ПЦА обладают хорошими механическими свойствами и способностью к циклизации по изомеризационному механизму с образованием полихиназолонов (ПХ).

В настоящей работе получены ароматические диаминонитрилы иного строения и исследованы возможности синтеза и свойства ПЦА и полииимидахиназолонов на их основе.

ПЦА на основе диаминов, имеющих в *o*-положении к одной аминогруппе нитрильную группу, представляют особый интерес, поскольку при их термической циклизации должны образовываться полимеры, содержащие хиназолоновые циклы, чередующиеся с амидными звеньями. Известно [2], например, что полииамидоимиды, сохраняя многие свойства полииимидов, выгодно отличаются от последних способностью к переработке литьем под давлением.

В работе также изучена возможность синтеза гетероциклических термостойких полимеров взаимодействием имидных олигомеров, содержащих *o*-аминонитрильные концевые группы с ароматическими дихлорангидридами и дизоцианатами. Эти превращения протекают без выделения летучих продуктов и могут быть использованы для получения массивных изделий.

В качестве реакционноспособного олигомера в работе использовали *N,N'*-бис-(4-амино-3-цианодифенилоксид)дииimid



Поликонденсацией имида I с дихлорангидридом 4,4'-difенилоксиддикарбоновой кислоты или 4,4'-дизоцианатодифенилметаном синтезированы соответственно полииимидацианоамид и полииимидацианомочевина. Термоклизацией указанных форполимеров получены полииимидахиназолоны различного строения.

3-Цианобензидин и 3-циано-4,4'-диаминодифениловый эфир (II) были синтезированы по методу [3] с последующим восстановлением соответствующих нитропроизводных. Аналогично из *n*-аминобензойной кислоты получена 4-амино-3-цианобензойная кислота. Попытка получить хлорангидрид 4-амино-3-цианобензойной кислоты не увенчалась успехом. Проведена автоконденсация с последующей внутримолекулярной циклизацией 4-амино-3-цианобензойной кислоты в присутствии трифенилфосфина в растворе

в N-метилпирролидоне аналогично синтезу полиамида из *n*-аминобензойной кислоты [4]. Однако были получены лишь низкомолекулярные продукты, в ИК-спектрах которых отсутствовали полосы поглощения, соответствующие CN- и NH<sub>2</sub>-группам.

Соединение II получали из 4-нитро-4'-аминодифенилоксида (III). Синтез продукта (III) осуществляли по методике [5] конденсацией по Ульману *n*-нитрохлорбензола и *n*-ацетаминофенола с гидролизом ацетамидного производного 3%-ным водным раствором соляной кислоты (т. пл. 152–153° (по лит. данным [5] 153°)). По реакции Зандмейера из соединения III получали 4-нитро-4'-оксиминоацетаминодифенилоксид (выход 92%, т. пл. 206–207°;  $R_f^1=0,77$ ; ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3320(NH), 1680(CO), 3440(OH), 1510, 1350(NO<sub>2</sub>)). Его циклизация в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к образованию соответствующего изатина (выход 99%, т. пл. 199–200°;  $R_f=0,56$ ; ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3300(NH), 1755(CO), 1525, 1355(NO<sub>2</sub>)), который при взаимодействии с гидроксиламином дает  $\beta$ -оксим изатина (выход 93%, т. пл. 241–242°;  $R_f=0,36$ ; ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3300(NH), 3200(OH), 1735(CO), 1525, 1355(NO<sub>2</sub>)). Последний в условиях перегруппировки Бекмана второго рода в присутствии *n*-толуулсульфохлорида под воздействием щелочи [3] превращается в 4'-нитро-3-циано-4-аминодифенилоксид (IV) (выход 80%, т. пл. 143,5–144°;  $R_f=0,86$ ; ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3465, 3375(NH), 2225(CN), 1525, 1355(NO<sub>2</sub>)). Восстановлением нитрогруппы соединения IV до аминогруппы двуххлористым оловом получали продукт II (выход 56%, т. пл. 127–128°). Очистку эфира II проводили двукратным кипячением сырца в метаноле с активированным углем и с последующим высаживанием в избыток воды (белые кристаллы, т. пл. 129,5–131°;  $R_f=0,642$ ). Найдено, %: C 68,98, 69,08; H 5,02, 4,97; N 18,47, 18,65. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 69,32; H 4,92; N 18,66. ИК-спектр <sup>2</sup>( $\text{cm}^{-1}$ ): 3470, 3375 и 3420, 3325(NH<sub>2</sub>), 2230(CN). Положение заместителей в молекулах II–IV подтверждено данными ПМР-спектроскопии.

3-Цианобензидин получали восстановлением 3-циано-4-амино-4'-нитродифенила хлористым оловом с выходом 44% (т. пл. 185–186° (с разложением). Найдено, %: N 18,36. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: N 18,41. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3480, 3370(NH<sub>2</sub>), 1530, 1350(NO<sub>2</sub>), 2230(CN).

4-Амино-3-цианобензойную кислоту получали согласно работе [3] из *n*-аминобензойной кислоты (выход 13%; т. пл. 259–260°;  $R_f=0,67$ ). Найдено, %: C 59,55; H 4,15; N 17,38. C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 59,25; H 3,70; N 17,28. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3450, 3360(NH<sub>2</sub>), 2230(CN), 1695(COOH).

Дихлорангидриды терефталевой, изофталевой и 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислот очищали обычными методами. Очистку диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты и 4,4'-дифенилметандизоцианата проводили по методу [6] (т. пл. соответственно 227–228° и 39–40,5°). N-Метилпирролидон и *m*-крезол очищали согласно работе [1].

Синтез димида I проводили в *m*-крезоле по методике [1] (выход 80%; ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3480, 3385(NH<sub>2</sub>), 2225(CN), 1790, 1735 и 1390 (имидный цикл), 1680(CO)).

ПЦА получали низкотемпературной поликонденсацией соединений I и II с соответствующими дихлорангидридами в среде N-метилпирролидона. Полиамидоцианомочевину (ПЦМ) синтезировали поликонденсацией имида I с 4,4'-дифенилметандизоцианатом в той же среде с использованием 1,4-диазобицикло-(2,2,2)октана в качестве катализатора по методике [6]. Состав и некоторые свойства ПЦА и полиамидохиназолона (ПХ) приведены в таблице.

Термогравиметрические измерения проводили нагреванием в вакууме образцов по 1 ч при каждой температуре с интервалом 50° и с последующим взвешиванием остатка. ИК-спектры регистрировали на спектрометрах UR-10 и «Perkin». Механические свойства пленок исследовали на динамометре «Instron» при скорости растяжения 2%/мин. Термомеханические измерения проводили на автоматизированных весах Каргина с чувствительностью по деформации 5 мкм при нагрузке 0,8 кГ/см<sup>2</sup>.

В таблице приведены некоторые свойства ПЦА, а также ПХ, полученных термоциклизацией ПЦА в твердой фазе. Полицианоамиды растворимы в амидных растворителях и в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, их растворы обладают хорошей пленкообразующей способностью. В частности, из растворов ПЦА в N-метилпирролидоне были отлиты прочные прозрачные пленки с высокими механическими показателями. При сопоставлении механических свойств пленок на основе полиамидоцианоамидов, полученных в работе [1] с использованием 2,4- и 2,5-дiamинобензонитрилов, и пленок рассматриваемых полимеров важно отметить, что введение кислородного мостика в остаток диаминонитрила II приводит к двукратному увеличению прочности пленок и заметно повышает их эластичность.

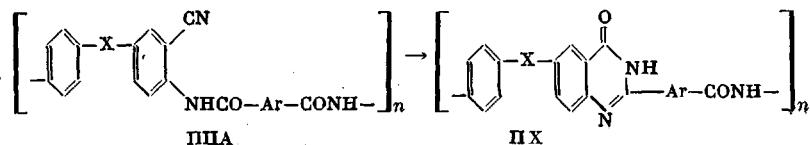
<sup>1</sup> Здесь и далее значения  $R_f$  приведены для тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV<sub>254</sub> в системе бензол – этилацетат (1:1). Окрашивание пятен осуществляли парами иода.

<sup>2</sup> Данные полосы поглощения NH<sub>2</sub>-группы присутствуют в ИК-спектре исходного соединения IV.

## Некоторые свойства ПЦА и ПХ \*

Образец, №	X	—Ar—	Полицианоамид						Полиамидохиназолон				
			Выход, %	** $\eta_{\text{лог}}$	T° разм	E·10 <sup>-2</sup> , кГ/см <sup>2</sup>	σ <sub>p</sub> , кГ/см <sup>2</sup>	ε <sub>p</sub> , %	Степень циклизации, %	Температура потери 10%-ной массы ***, °C	E·10 <sup>-2</sup> , кГ/см <sup>2</sup>	σ <sub>p</sub> , кГ/см <sup>2</sup>	ε <sub>p</sub> , %
1	O		98	0,7	230	245	990	80	66	410	264	840	4
2	O		97	1,0	225	284	1370	37	60	410	285	1480	11
3	O		99	1,6	225	254	1110	29	66	400	—	—	—
4	—		98	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—		98	0,8	200	—	—	—	—	—	—	—	—

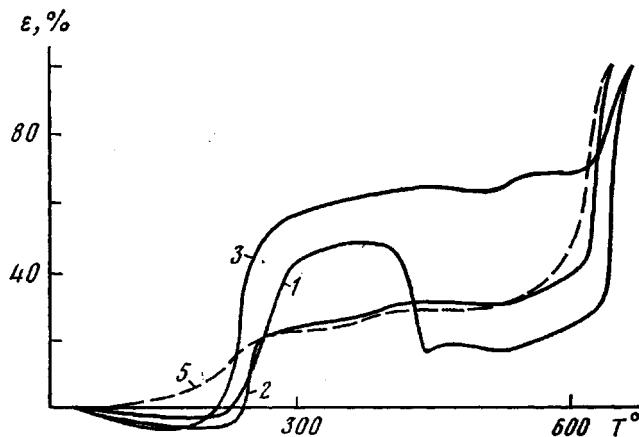
\* Получены термоциклизацией ПЦА при 400°



\*\* Измерена для 0,5%-ных растворов в N-метилпирролидоне при 25°.

\*\*\* При прогревании в течение 1 ч в вакууме при каждой температуре с интервалом 50°.

Термообработкой пленок ПЦА в вакууме в течение 1 ч при 350 и 400° получены соответствующие ПХ (таблица). Изомеризационный механизм и кинетика термоциклизации *o*-цианоамидных участков цепи в хиназолоновые структуры были подробно рассмотрены ранее в работе [1]. За ходом полициклизации следили по изменениям ИК-спектров. При 350—400° появляются полосы поглощения хиназолонового цикла (1690 ( $\nu_{C=O}$ ), 1340 см<sup>-1</sup> ( $\delta_{NH}$ )) и снижаются интенсивности полос поглощения нитрильной группы 2230 ( $\nu_{C≡N}$ ) и соответствующей амидной связи 3300 ( $\nu_{NH}$ ), 1670 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ ). В то же время интенсивность полосы поглощения амидной группы в положении 4' остатка диамина II (без *o*-нитрильного заместителя) 3070 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{NH}$ ) не изменяется. Степень циклизации ПЦА и ПХ



Термомеханические кривые. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

количественно оценивали по уменьшению интенсивности полосы поглощения нитрильной группы 2230 см<sup>-1</sup>. При температуре прогревания пленок 350° степень циклизации составляет 40—60%, а при 400° ее величина достигает 60—70% для всех образцов ПХ (таблица).

Термомеханические испытания полученных полимеров (рисунок) показали, что температуры размягчения ПЦА лежат ниже 250°. В области температур выше 300°, когда начинается термоциклизация *o*-аминонитрильных участков полимерных цепей в жесткие хиназолоновые циклы [1], деформация образцов резко замедляется. Представлялось интересным использовать интервал размягчения для формования из ПЦА монолитных образцов прессованием с последующим их отверждением при повышенных температурах. В частности, на основе наиболее термоэластичных ПЦА (таблица, образцы 1 и 3) прессованием под давлением до 30 кГ/см<sup>2</sup> при 230—290° в течение ~1 ч удалось получить прочные монолитные таблетки. При дальнейшей термообработке при ~350° ПЦА циклизуются в термостойкие ПХ без нарушения монолитности образцов. По данным ТГА, температуры начала деструкции (в вакууме) синтезированных ПХ лежат выше 400°. Циклизованные полимеры теряют способность растворяться как в амидных растворителях, так и в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

С целью изучения возможности получения термостойких полигетероариленов изомеризационной полициклизацией форполимеров с *o*-цианоамидными или *o*-цианомочевинными фрагментами, цепи которых модифицированы заготовками высокотермостойких имидных эвеньев, нами был синтезирован димида олигомера I с реакционноспособными концевыми *o*-аминонитрильными группировками. Синтез проводили взаимодействием двукратного избытка соединения II с диангидридом 3,3',4,4'-бензофеноントетракарбоновой кислоты по методике [1]. Специфичность данной реакции определяется значительно меньшей реакционной способностью аминогруппы в *o*-положении к нитрильной группе, чем аминогруппы в незамещенном бензольном ядре.

Поликонденсацией имида I с дихлорангидридом 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты и 4,4'-дифенилметандиизоцианатом в N-метилпирролидоне синтезированы соответственно полиимидоцианоамидный и полиимидоцианомочевинный форполимеры. Как и полимеры на основе 2,4- и 2,5-диаминобензонитрилов [1, 6], полученные форполимеры характеризуются относительно невысокими значениями  $\eta_{\text{дл}}$ , равными соответственно 0,35 (0,5%-ный раствор в N-метилпирролидоне, 25°) и 0,25 (0,5%-ный раствор в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°). Это можно объяснить пониженной реакционной способностью аминогрупп I в бензольных ядрах с электроноакцепторными (нитрильными) заместителями в *o*-положении.

Ярко-желтые порошки форполимеров подвергали термической обработке в вакууме. При температурах прогревания (400° для первого и 300° для второго форполимера) в их ИК-спектрах почти полностью исчезают полосы поглощения нитрильной группы 2230 см<sup>-1</sup> и появляются полосы поглощения, связанные с образованием хиназолоновых структур [1, 6]. Это указывает на протекание изомеризационной циклизации *o*-цианоамидных и *o*-цианомочевинных участков полимерных цепей соответственно и на образование полиимидохиназолонов (о механизме термоциклизации ПЦМ подробно сообщалось ранее [6]). Циклизованные полимеры нерастворимы в амидных растворителях и в серной кислоте. Таким образом, установлено, что ПЦА на основе диаминонитрилов обладают высокой термической стабильностью и хорошими механическими свойствами. Показана возможность получения полицианоамидов и полицианомочевин, полимерные цепи которых модифицированы имидными фрагментами, на основе имидного олигомера с реакционноспособными концевыми *o*-аминонитрильными группами. Полученные ПЦА и ПЦМ подвергаются термической изомеризационной полициклизации с образованием полииамид- и полиимидохиназолонов.

Авторы выражают благодарность А. П. Коробко за проведение механических испытаний полимерных пленок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барашков Н. Н., Телешов Э. Н., Праведников А. Н., Шалыгин Г. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1830.
2. Skross R. S., Walker R. H. Plast. Engng, 1976, v. 32, № 1, p. 35.
3. Зайцева Е. Л., Флерова А. Н., Гитина Р. М., Курковская Л. Н., Телешов Э. Н., Праведников А. Н., Ботвинник Е. С., Шмагина Н. Н., Гефтер Е. Л. Ж. орган. химии, 1976, № 12, с. 1987.
4. Chiriac C., Stille J. K. Macromolecules, 1977, v. 10, № 3, p. 710.
5. Kenji Ikawa, Yakugaku Zasshi. 1959, v. 79, p. 760; Chem. Abstrs, 1960, v. 53, 2176b.
6. Барашков Н. Н., Евстафьев В. П., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1586.

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

Поступила в редакцию  
18.I.1982

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME POLICYANOAMIDES

Serbin A. V., Flerova A. N., Yarosh V. N., Voznesenskaya N. N.,  
Teleshov E. N., Pravednikov A. N.

#### Summary

The range of policyanoamides with high thermal stability has been synthesized. The possibility of preparation of policyanoamides and polycyanoureas having the chains modified by imide fragments is shown. The obtained prepolymers can be subjected to thermal isomerization polycyclization with formation of polyamide- and polyimidoquinazolones.