

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
АКТИВИРОВАННЫХ БИСКАРБОНАТОВ ДИОЛОВ
С ДИАМИНАМИ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ**

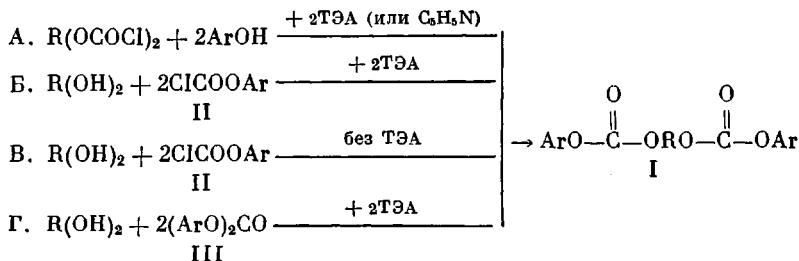
Кацарава Р. Д., Картьелишвили Т. М., Харадзе Д. П.,
Заалишвили М. М., Пацурия М. М.

Четырьмя различными методами получены поликонденсационные мономеры нового типа — активированные бискарбонаты диолов. Исследована кинетика анилиниолиза модельного метил-*n*-нитрофенилкарбоната. Осуществлен синтез полиуретанов поликонденсацией указанных мономеров в мягких условиях в среде ДМФА. Установлено, что наилучшей уходящей группой с точки зрения как доступности мономеров, так и результатов поликонденсации, является *n*-нитрофеноксидная. Рассмотрены некоторые аспекты механизма поликонденсации.

Синтез линейных полиуретанов (ПУ) в растворе в мягких условиях с использованием традиционных мономеров — дизоцианатов, особенно алифатических, сопряжен с рядом сложностей. Другой метод — поликонденсация бисхлорформиатов диолов с диаминами в растворе мало пригоден для синтеза высокомолекулярных ПУ, поскольку бисхлорформиаты энергично реагируют с третичными аминами, выполняющими роль акцептора HCl. Межфазная поликонденсация указанных мономеров также не во всех случаях приводит к желаемому результату [1]. В этой связи поиск новых путей синтеза ПУ в мягких условиях в растворе представляется перспективным как с практической, так и с теоретической точек зрения.

В опубликованном ранее сообщении показана возможность синтеза ПУ в растворе методом «активированной поликонденсации» — взаимодействием активированных бискарбонатов диолов (АКД) с диаминами [2]. В настоящей работе более подробно рассмотрены процессы синтеза АКД и ПУ на их основе.

АКД синтезировали четырьмя различными методами, согласно схемам:



При синтезе АКД по методу А наилучшим растворителем оказался хлорбензол (ХБ), а катализатором и акцептором HCl — триэтиламин (ТЭА) (табл. 1). По указанному методу большинство АКД образуется легко и с хорошими выходами, однако требуется синтез индивидуальных бисхлорформиатов.

С этой точки зрения более универсальны методы Б—Г, открывающие путь к АКД на основе разнообразных диолов, исходя всего лишь из одного хлорформиата II или карбоната III. Данные реакции изучали на примере производных *n*-нитрофенола ($Ar = -C_6H_4-NO_2$), поскольку в процессе исследования было выяснено, что лучшей уходящей группой как

Таблица 1

Условия синтеза и характеристики АКД *

АКД	R	Ag—O—	Метод синтеза	Растворитель	Катализатор	Выход, %	$T_{пл}^{\circ}$ (растворитель для перекристаллизации)
Ia	$-(-CH_2-)_2-$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	B	ТГФ	ТЭА	12	85–87 (толуол – гексан)
			B	ТГФ	—	20	
			Г	ХБ	ТЭА	15	
1б	$-(-CH_2-)_3-$	C_6H_5	A	ХБ	ТЭА	90	50–52 (толуол – гексан)
Iв	$-(-CH_2-)_3-$	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	A	ХБ	ТЭА	85	
1г	$-(-CH_2-)_3-$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	A	ХБ	ТЭА	71	132–133 (толуол)
			A	ХБ	C_5H_5N	60	
			Л	ТГФ	C_5H_5N	HC **	
			А	Эфир	C_5H_5N	HC **	
			Б	ТГФ	ТЭА	70	
			В	ТГФ	—	85	
			Г	ХБ	ТЭА	68	
1д	$-(-CH_2-)_3-$		A	ХБ	ТЭА	65	88–90 (толуол – гексан)
1е	$-(-CH_2-)_3-$		A	ХБ	ТЭА	50	

Окончание

АКД	R	Ar—O—	Метод синтеза	Раство-ритель	Катализатор	Выход, %	$T_{пл}^{\circ}$ (растворитель для перекристаллизации)
Iж	$-(-CH_2-)_3-$		A	ХБ	ТЭА	75	176–178 (толуол – гексан)
Iз	$-(-CH_2-)_2-CH(CH_3)-$	C ₆ H ₅	A	ХБ	ТЭА	42	75–76 (гексан)
Iи	$-(-CH_2-)_2-CH(CH_3)-$	n-C ₆ H ₄ NO ₂	А Б В Г	ХБ ТГФ ТГФ ХБ	ТЭА ТЭА — ТЭА	64 58 33 62	147–148 (толуол)
Iк	$-(-CH_2-)_2-CH(CH_3)-$		A	ХБ	ТЭА	HC **	—
Iл	$-(-CH_2-)_2-CH(CH_3)-$		A	ХБ	ТЭА	HC **	—
Iм	$-(-CH_2-)_2-O-(-CH_2-)_2-$	n-C ₆ H ₄ NO ₂	Б В Г	ТГФ ТГФ ХБ	ТЭА — ТЭА	65 59 65	108–110 (толуол – гексан)

* Структура АКД подтверждена данными ИК-спектрального и элементного анализов.

** Некристаллизующаяся смола.

Таблица 2

Квантово-химические и кинетические характеристики активированных эфиров *

Активированный эфир	q_c	$E_{\text{НВМО}}$, эВ	E_{Σ} , эВ	k_1 (мин $^{-1}$) в среде		
				ХБ	ДМСО	ГМФА
НФА	0,8392	-0,0415	-2554	$7,97 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$3,92 \cdot 10^{-2}$
МНФК	1,0603	-0,9523	-2864	$2,56 \cdot 10^{-5}$	$0,64 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$
НФБ	0,8378	-0,0700	-3216	-	-	$2,64 \cdot 10^{-3}$

* Исходная концентрация эфиров 0,1, анилина — 4 моль/л.

в плане доступности АКД, так и по результатам поликонденсации является *n*-нитрофеноксидная. Как следует из данных табл. 1, методы Б—Г также приводят к образованию АКД с хорошими выходами, причем при использовании соединения II реакцию можно проводить без применения акцептора (метод В), что является дополнительным преимуществом метода.

Модельные реакции. Для оценки реакционной способности АКД и сравнения с реакционной способностью активированных диэфиров дикарбоновых кислот была изучена кинетика реакции с анилином модельных соединений — метил-*n*-нитрофенилкарбоната (МНФК), *n*-нитрофенилацетата (НФА) и *n*-нитрофенилбензоата (НФБ). Реакцию проводили при значительном избытке анилина в среде таких аprotонных растворителей, как ХБ, ДМСО и гексаметилфосфортриамид (ГМФА), являющихся прозрачными в области 1600–1800 см $^{-1}$ и удобными для исследования кинетики методом ИК-спектроскопии. Было найдено (табл. 2), что по реакционной способности карбонат занимает промежуточное положение между бензоатом и ацетатом, причем уступает последнему всего в 2–3 раза. Это хорошо совпадает с данными, полученными для МНФК и НФА в водной среде Бондом и Муди [3], согласно которым меньшая активность карбоната связана с дополнительной стабилизацией основного состояния его молекулы за счет мезомерного взаимодействия метоксильной группы с карбонильной. Действительно, как показали квантово-химические расчеты, проведенные по методу МЧПДП/З¹, по значениям положительного заряда на карбонильном углероде q_c и энергии низшей вакантной молекулярной орбитали $E_{\text{НВМО}}$ МНФК даже более электрофилен, чем НФА, однако его общая энергия E_{Σ} существенно меньше (табл. 2). Сказанное справедливо и в отношении НФБ, который по электрофильности, согласно расчетам, сопоставим с НФА.

Отметим, что скорость реакции с анилином значительно выше в ДМСО и ГМФА, чем в хлорбензоле, что помимо высокой полярности и высоких констант диэлектрической проницаемости первых можно связать с их склонностью образовывать прочные водородные связи [4] и тем самым катализически воздействовать на процессы аминолиза [5, 6].

Нами было установлено, что активированные карбонаты проявляют высокую устойчивость по отношению к высокоосновным третичным аминам и этим выгодно отличаются от хлорформиатов. Так, МНФК в среде хлорбензола при 30° не взаимодействует с ТЭА более 100 ч. Найдено также, что активированные карбонаты отличаются высокой гидролитической устойчивостью. Например, при 30° гидролиз МНФК в среде ГМФА (наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка реакции гидролиза $k_1=2,3 \cdot 10^{-5}$ мин $^{-1}$ при исходной концентрации МНФК 0,1 моль/л и воды 4,0 моль/л) протекает почти на три порядка медленнее, чем реакция с анилином (табл. 2); при введении эквимольного по отношению к карбонату количества ТЭА гидролиз ускоряется лишь приблизительно на порядок ($k_1=32 \cdot 10^{-5}$ мин $^{-1}$). Если учесть, что аминолиз активированных эфи-

¹ Авторы выражают глубокую благодарность А. И. Болдузеву за проведение квантово-химических расчетов.

Таблица 3

**Условия поликонденсации АКД с диаминами и характеристики полиуретанов
(Поликонденсация в среде ДМФА, $c=0,6$ моль/л)**

АКД	Диамин *	T°	Время, ч	Выход ПУ, %	$\eta_{\text{пр}}$ (<i>m</i> -крезол), дL/g
Ia	ГМДА	80	2,5	76	0,64
Iб	ГМДА	110	2,5	70	0,30
Iв	ГМДА	110	2,5	95	0,58
Iг	ГМДА	110	2,5	88	1,40
Iд	ГМДА	110	2,5	69	0,70
Iе	ГМДА	110	2,5	84	0,61
Iж	ГМДА	110	2,5	73	0,66
Iз	ГМДА	110	2,5	44	0,20
Iи	ГМДА	30	28	85	2,20
Iг	ДГСК	130	6	67	0,16 **
Iд	ДДО	90	2,5	65	0,28 **
Iд	ДДМ	110	2,5	60	0,46 **
Iи	ДДО	90	4	62	0,14 **
Iи	ДГСК	110	6	70	0,18 **
Iм	ГМДА	60	2,5	71	0,38

* ГМДА — гексаметилендиамин, ДГСК — дигидразид себациновой кислоты, ДДО — 4,4'-диаминодифенилоксид, ДДМ — 4,4'-диаминодифенилметан.

** В ДМСО.

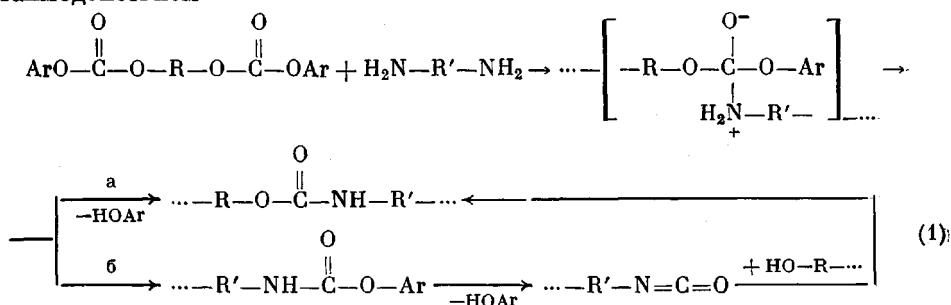
ров алифатическим амином протекает на пять-шесть порядков быстрее [5], чем анилиниолиз, то обрывом цепи за счет гидролиза остаточной влаги в процессе поликонденсации АКД с диаминами, особенно с алифатическими, можно пренебречь. С сухим амидным растворителем МНФК при 30° с заметной скоростью не взаимодействует.

Поликонденсацию синтезированных АКД с диаминами осуществляли в ДМФА. В среде указанного растворителя при температуре, близкой к комнатной, гомогенно протекает лишь поликонденсация с участием АКД на основе бутандиола-1,3. В остальных случаях при 30° через определенный промежуток времени наблюдается выпадение ПУ, поэтому реакционную смесь нагревали до температуры, при которой она гомогенизируется, и процесс продолжали при этой температуре. Данные экспериментов, приведенные в табл. 3, показывают, что при поликонденсации ГМДА при 110° с различными АКД на основе пропандиола-1,3 (Iв, Iд–Iж), вязкостные характеристики ПУ ($\eta_{\text{пр}} \approx 0,6–0,7$ дL/g) сравнительно мало отличаются от вязкости ПУ ($\eta_{\text{пр}} = 0,3$ дL/g), полученного через незамещенный бискарбонат Iб. Возможно, это связано как с экранирующими эффектами орто-заместителей в уходящих группах, так и с протеканием побочных реакций при высокой температуре (например нуклеофильного замещения, как это было установлено для 2,4-динитропроизводного [7]), или же с протонированием алифатических аминогрупп кислыми фенолами (как было найдено для пентахлорфенола [8]). В случае *n*-нитропроизводного Iг роль этих процессов, по-видимому, минимальна и эффект активации очевиден ($\eta_{\text{пр}} = 1,4$ дL/g). Более ощутима роль активации при использовании бискарбонатов на основе стерически затрудненного бутандиола-1,3 — незамещенный бискарбонат Iз при 30° с ГМДА практически не реагирует, а при 110° образует низкомолекулярный ПУ ($\eta_{\text{пр}} = 0,2$ дL/g) с невысоким выходом. В то же время *n*-нитрозамещенный аналог Iи легко взаимодействует с ГМДА при 30° , образуя ПУ с вязкостью 2,2 дL/g.

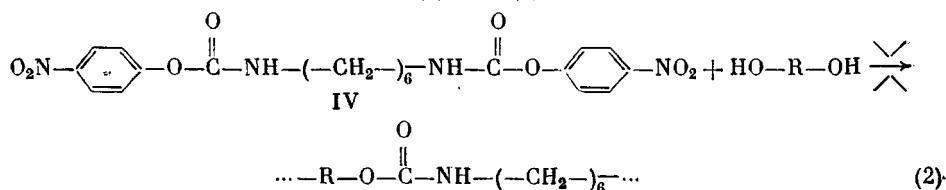
Согласно данным табл. 3, АКД с уходящими группами, использованными в настоящей работе, образуют высокомолекулярные ПУ лишь с высокоосновным алифатическим ГМДА. С низкоосновными ароматическими диаминами и дигидразидом себациновой кислоты образуются полимеры с умеренными вязкостными характеристиками, что можно связать со значительно меньшей скоростью реакции.

Что касается механизма поликонденсации АКД с диаминами, возможны два пути реакции: а) с отходом феноксидного иона от тетраэдрического

интермедиата и образованием ПУ и б) с отходом алкохидного иона с образованием активированного карбамата и спирта с последующим их взаимодействием



Для проверки возможности реакции (16) мы синтезировали N,N'-гексаметилен-бис-*n*-нитрофенилкарбамат (IV) и осуществляли его взаимодействие с пропандиолом-1,3 и бутандиолом-1,3 в условиях, приведенных в табл. 3 для соответствующих АКД и ГМДА



Было найдено, что реакция (2) в указанных условиях практически не имеет места и соединение IV было выделено в неизменном виде. Это дает основание утверждать, что поликонденсация протекает по реакции (1а), т. е. распад тетраэдрического интермедиата происходит исключительно с отходом феноксидного иона. В противном случае даже при незначительном вкладе реакции с отходом алкохидного иона исключалось бы образование высокомолекулярных ПУ, поскольку указанный путь приводит к прекращению роста цепи. Этот результат закономерен, если учесть значительно более низкую основность феноксидных ионов и решающую роль основности уходящих групп в реакциях аминолиза активированных эфиров [9].

Исходные вещества. Растворители, анилин, ГМДА (т. пл. 41–42°), ДДМ (92–93°), ДДО (187–188°) и ДГСК (189–190°) очищали по стандартным методикам. Бисхлорформиаты пропандиола-1,3 (т. кип. 89–90°/1 мм) и бутандиола-1,3 (106–107/7 мм) синтезировали по методике [10]. Хлорформиат *n*-нитрофенола II ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$) получали как в работе [11], т. пл. 78–80° (по лит. данным 81–82°). Ди-(*n*-нитрофенилкарбонат III ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$) синтезировали по методу [12] взаимодействием фосгена с *n*-нитрофенолом; т. пл. 142–142,5° (по лит. данным 142°). МНФК синтезировали согласно работе [3], т. пл. 114–115° (по лит. данным 114–116°). НФА и НФБ имели т. пл. 79–80° и 141–142° соответственно, что совпадает с литературными данными.

N,N'-гексаметилен-бис-*n*-нитрофенилкарбамат получали как ранее [13]; т. пл. 173–175°. Найдено, %: С 53,81; Н 4,91; Н 12,21. Вычислено, %: С 53,81; Н 4,93; Н 12,55.

Синтез АКД. Метод А. К перемешиваемому раствору 0,02 моля соответствующего фенола и 0,02 моля абсолютного ТЭА (или пиридина) в 30 мл ХБ при –(15–10°) по каплям приливали раствор 0,01 моля бисхлорформиата в 10 мл ХБ. Через 15 мин охлаждение снимали и смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Реакционную смесь обрабатывали в зависимости от растворимости АКД: если продукт выпадал в осадок, его отфильтровывали, промывали этанолом, сушили и перекристаллизовывали. Если продукт оставался в растворе, то солянокислую соль отфильтровывали, осадок промывали ХБ и объединенный фильтрат упаривали. Полученный твердый продукт перекристаллизовывали.

Метод Б. К перемешиваемому раствору 0,01 моля диола и 0,02 моля ТЭА в 30 мл ТГФ при –10° по порциям добавляли 4,03 г (0,02 моля) хлорформиат *n*-нитрофенола. Через 15 мин охлаждение снимали и смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Дальнейшую обработку проводили как в методе А. Если после упаривания ТГФ получали маслообразный продукт, его растирали с эфиром. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром, сушили и перекристаллизовывали.

Метод В. Синтез проводили аналогично методу Б, только в отсутствие ТЭА. Раствор перемешивали 2 ч при комнатной температуре, пропуская ток сухого воздуха для удаления HCl, затем кипятили 30 мин, упаривали досуха и продукт перекристаллизовывали.

Метод Г. Синтез осуществляли в среде хлорбензола при комнатной температуре в течение 7 ч между 0,01 моля диола и 0,02 моля ди(*p*-нитрофенил)карбоната, используя в качестве катализатора ТЭА (0,022 моля).

Растворители для перекристаллизации и характеристики синтезированных АКД приведены в табл. 1.

Поликонденсацию АКД с диаминами проводили в токе аргона при эквимольном соотношении мономеров, которые загружали при комнатной температуре, а затем нагревали до необходимой температуры (табл. 3). Полимер выделяли выливанием реакционного раствора в воду. Выпавший продукт отфильтровывали, многократно промывали водой, экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета 24 ч и сушили в вакууме при 50–60°. Приведенную вязкость ПУ определяли при 25° и концентрации 0,5 г/дл.

Кинетику гидролиза и реакции с анилином, а также взаимодействие МНФК с растворителями и ТЭА изучали по изменению оптической плотности полосы 1750–1770 см⁻¹ (всо эфирной связи). Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л., 1970.
2. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 6. С. 460.
3. Bond P. M., Moodie R. B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1976. № 3. Р. 679.
4. Taft R. W., Gurka D., Joris L., Schleyer P. von R., Rakshis J. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 17. Р. 4801.
5. Олейник Н. М., Литвиненко Л. М., Садовский Ю. С., Иголкина Б. Г., Попкова А. А., Терехова С. Е. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. С. 390.
6. Su G.-W., Watson J. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 6. Р. 1854.
7. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Картвелишвили Т. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 433.
8. Кацарава Р. Д., Кунчулдзе Д. П., Авалишвили Л. М., Андроникашвили Г. Г., Заалишвили М. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2696.
9. Menger F. M., Smith J. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 11. Р. 3824.
10. Стилл Дж., Кемпбелл Т. У. Мономеры для поликонденсации. М., 1976.
11. Anderson G. W., McGregor A. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 23. Р. 6180.
12. Glathard R., Matter M. // Helv. Chim. Acta. 1963. V. 46. № 87. Р. 795.
13. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М. // Сообщ. АН ГССР. 1984. Т. 113. № 3. С. 533.

Институт молекулярной биологии
и биологической физики АН ГССР

Поступила в редакцию
15.IV.1986

SYNTHESIS OF POLYURETHANES BY POLYCONDENSATION OF ACTIVATED DIOLS BISCARBONATES WITH DIAMINES IN SOFT CONDITIONS

Katsarava R. D., Kartvelishvili T. M., Kharadze D. P.,
Zaalishvili M. M., Patsuriya M. M.

Summary

The polycondensational monomers of the new type — activated diols biscarbonates — have been synthesized by four various methods. Kinetics of anilinolysis of model methyl-*p*-nitrophenyl carbonate was studied. Polyurethanes were synthesized by polycondensation of these monomers in soft conditions in DMFA medium. The best group going away was shown to be the *p*-nitrophenoxy one both from the view-point of availability of monomers and results of polycondensation. Some features of the mechanism of polycondensation were discussed.