

воздуха за период наблюдения колебалась в пределах 65—80%. После 25 суток хранения на воздухе при комнатной температуре т. пл. полиангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина понизилась всего на 5°. На основании этого можно заключить, что полученные полиангидриды мало подвержены гидролизу влагой воздуха. Однако они разлагаются концентрированными растворами минеральных кислот и кипячением с водой, в ИК спектрах исчезают области поглощения, характерные для C—O—C группы.



Таблица 1

Свойства полиангидридов на основе 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов; продолжительность нагревания в хлористом ацетате 11 час. и 30 мин. в вакууме (5 мм) при 150°

R	Выход полим., %	Т. пл. полим., °С	[η] полим., дл/г, 20°С	N, %	
				найдено	вычислено
N(C ₆ H ₅) ₂	63,9	255—265	0,16	21,86	22,33
NHC ₆ H ₅	53,0	290—305	0,17	27,48	27,99
N(CH ₂) ₅	57,7	240—250	0,16	28,29	28,75
N(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	38,3	160—170	0,13	27,93	28,56
OCH ₃	39,0	190—200	0,13	29,00	29,28
OC ₂ H ₅	41,0	175—185	0,13	27,96	27,66

Таблица 2

Растворимость полиангидридов на основе 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов в различных растворителях

Растворитель	Заместитель в положении 2 триазинового цикла*					
	N(C ₆ H ₅) ₂	NHC ₆ H ₅	N(CH ₂) ₅	N(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	OCH ₃	OC ₂ H ₅
ДМФА	2	2	2	2	2	2
N-Метил-пирролидон	2	2	2	2	2	2
Хлороформ	2	1	2	0	0	0
Дихлорэтан	2	1	1	0	0	0
Длюксан	2	1	1	0	0	0
Спирт	2	1	2	2	0	0
Ацетон	1	0	0	0	0	0
Бензол	0	0	0	0	0	0
Эфир	0	0	0	0	0	0

* 0 — полиангидрид в данном растворителе практически не растворим; 1 — полиангидрид растворим частично; 2 — полиангидрид растворим полностью.

Для оценки термоокислительной устойчивости полученных полиангидридов проведен их динамический термогравиметрический анализ (ДТГА). Из рисунка видно, что полиангидриды обладают относительно низкой термостойкостью, причем она повышается с увеличением объема заместителя в положении 2 триазинового цикла.

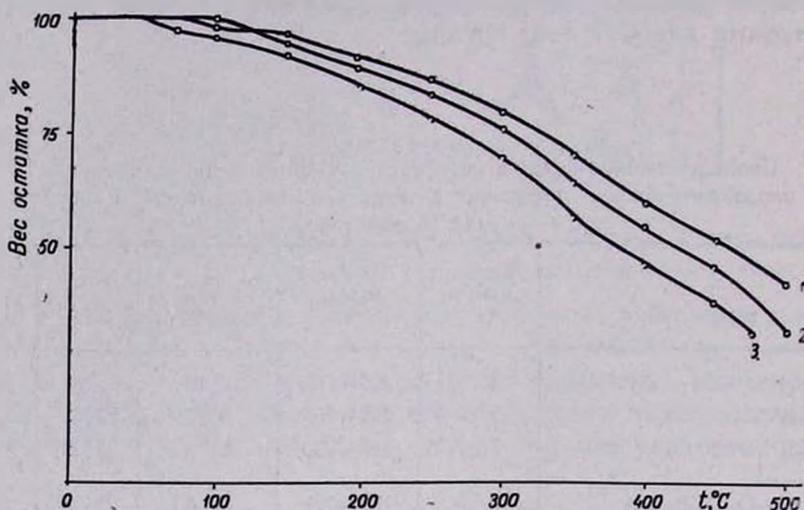


Рис. Динамические термогравиметрические кривые полиангидридов на основе 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов (III) и ацетилхлорид: 1 — $R=N(C_6H_5)_2$; 2 — $R=NHC_6H_5$; 3 — $R=OC_2H_5$.

Все полученные полиангидриды представляют собой порошки различных оттенков коричневого цвета, растворимые в указанных в табл. 2 растворителях. Они имеют т. пл. 160—290°. Выходы, температуры плавления и характеристические вязкости ($[\eta]$) синтезированных полимеров определены для переосажденных образцов.

Экспериментальная часть

Использованные в процессе синтеза и последующей обработки полимеров растворители очищены и высушены по [9]. Исходные 2-метокси-, 2-этокси-, 2-дифениламино-, 2-пиперидил- и 2-морфолил-4,6-диглицил-s-триазины получали по [5—7]. 2-Фениламино-4,6-дихлор-s-триазин синтезировали по [10].

2-Фениламино-4,6-диглицил-s-триазин. К раствору 12,05 г (0,05 моля) 2-фениламино-4,6-дихлор-s-триазина в 25 мл ацетона при перемешивании и температуре реакционной массы 10° прикапали раствор 7,5 г (0,1 моля) глицина в 40 мл 5 н едкого натра в воде. Перемешивали еще 1 час при комнатной температуре и 3 часа при 50°. При пониженном давлении отогнали ацетон, а остаток прилили к избытку

25% уксусной кислоты. Выпавшие хлопья отфильтровали, тщательно промыли водой и высушили при 60°. Получено 7,9 г (49,6%) 2-фениламино-4,6-диглицил-S-триазина. Пересажженный метанолом из диметилформамида (ДМФА) кремового цвета порошок имел т. пл. 250—253°. Он не растворим в обычных органических растворителях, растворим в ДМФА и *n*-метилпирролидоне. Найдено %: С 48,87; Н 4,68; N 25,96. C₁₃H₁₄N₆O₄. Вычислено %: С 49,05; Н 4,43; N 26,40. ИК спектр, ν , см⁻¹: С=О 1740, С=N-сопр. и фенил 1580, 1540, 1520; N—H 3330, 3290.

Смешанный ангидрид 2-дифениламино-4,6-диглицил-S-триазина и уксусной кислоты (II). Смесь 1,97 г (0,005 моля) 2-дифениламино-4,6-диглицил-S-триазина и 5,1 г (0,05 моля) хлористого ацетила в 30 мл очищенного сухого хлороформа кипятили с обратным холодильником до полной гомогенизации реакционной смеси. Смесь охладили и при пониженном давлении отогнали избыток ацетилхлорида и хлороформ. Остаток растворили в хлороформе, высадили петролевым эфиром, отфильтровали, промыли петролевым эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе при 60°. Получено 2,15 г (90,1%) II с т. пл. 139—142°. Продукт представляет собой бледно-розовый порошок, хорошо растворимый в обычных органических растворителях. Он легко гидролизуеться влагой воздуха—после 3 суток хранения при комнатной температуре на воздухе (влажность около 70%) его т. пл. составляла 180—185°. Найдено %: N 17,11. C₂₃H₂₂N₆O₆. Вычислено %: N 17,56. ИК спектр, ν , см⁻¹: C—O—C 1820, 1760; C=N-сопр. 1590, 1520; CN



1680 и N—H 3240).

Полиангидриды 2-R-4,6-диглицил-S-триазинов (III). Смесь 0,006 моля I и 15,3 г (0,15 моля) ацетилхлорида кипятили 11 час. Отогнали избыток хлористого ацетила, остаток нагревали при 150° 30 мин. в вакууме (5 мм). Образовавшийся блок очистили пересаждением из раствора полимера в ДМФА эфиром, отфильтровали, промыли эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе при 60° до постоянного веса (табл. 1, 2).

[η] полиангидридов определяли в вискозиметре Уббелодде для растворов полимеров в ДМФА. Прямые экстраполяции при этом имели отрицательный наклон, что, по-видимому, вызвано образованием ассоциатов при больших разбавлениях. Поэтому во всех случаях определения [η] добавляли в приготовленные растворы полимеров 2 капли конц. соляной кислоты для разрушения ассоциатов [11]; в результате прямые экстраполяции приобретали близкий к горизонтальному наклон. ДТГА проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески полиангидрида на воздухе 5°/мин. Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры. (рис.).

2-R-4,6-Դիգլիցիլ-Տ-Տրիազինների Պոլիանհիդրիդների
Սինթեզ եւ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ, Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ և Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ

2-R-4,6-Դիգլիցիլ-Տ-տրիազինները ացետիլքլորիդի միջոցով պոլիկոնդենսացնելով սինթեզված են համապատասխան պոլիանհիդրիդներ: Ուսումնասիրված են տաքացման տեղություն և ղանազան կատալիզատորների ազդեցությունը պոլիկոնդենսացման պրոցեսի վրա, ինչպես նաև ստացված պոլիանհիդրիդների կայունությունը հիդրոլիզի նկատմամբ և ջերմակայունությունը:

SYNTHESIS OF 2-R-4,6-DIGLYCYL-S-TRIAZINE POLYANHYDRIDES
AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

V. N. ZAPLISHNY, G. M. POGHOSSIAN and I. H. ASATOURIAN

By polycondensation of 2-R-4,6-diglycyl-S-triazines with acetyl chloride the corresponding polyanhydrides have been synthesised.

The influence of the heating period and of various catalysts on the polycondensation process has been investigated. The obtained polyanhydrides were shown to be stable on standing and possess comparatively high melting points but low thermostability.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. E. Bucher, C. Stade, J. Am. Chem. Soc., 31, 1319 (1909).
2. J. W. Hill, J. Am. Chem. Soc., 52, 4110 (1930).
3. J. W. Hill, W. J. Carothers, Там же, 54, 1569 (1932); 55, 5023 (1933).
4. A. Conix, J. Polymer. Sci., 29, 343 (1958).
5. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 259 (1976).
6. В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).
7. В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 717 (1976).
8. М. С. Дудкин, Э. М. Гольдштейн, ЖОХ, 26, 2559 (1956).
9. Общий практикум по органической химии. Изд. «Мир», М., 1965, стр. 613, 627.
10. Н. В. Козлева, Д. Ф. Кутелов, Д. Н. Хохлов, А. И. Крымова, ЖОХ, 33, 3304 (1963).
11. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, Изд. «Химия», М., 1965, стр. 556.