

УДК 678.6:674.01:53

# ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2-МЕТОКСИ-4,6-ДИГЛИЦИЛ-S-ТРИАЗИНА, ЕГО ХЛОРАНГИДРИДА И ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Г. М. ПОГОСЯН и В. Н. ЗАПЛИШНЫХ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 III 1975

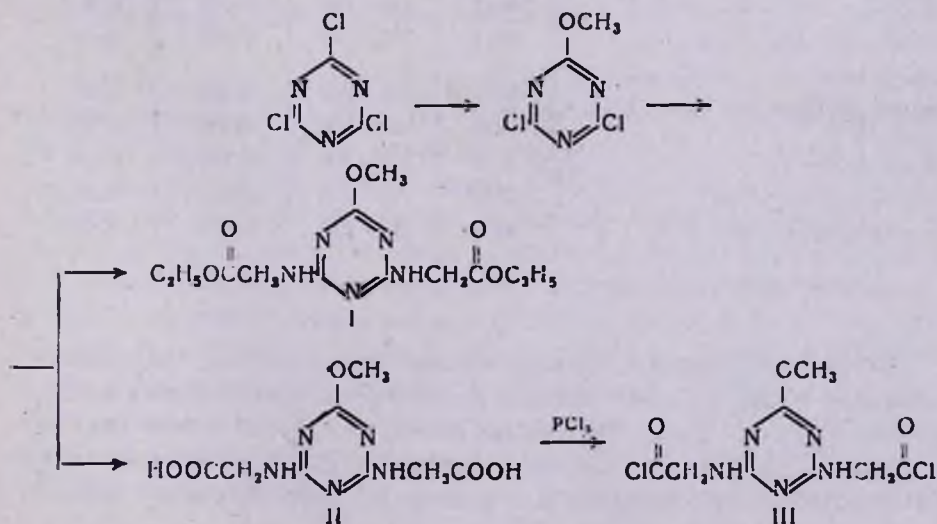
Осуществлен синтез 2-метокси-4,6-диглицил-s-триазины, его хлорангидрида и диэтилового эфира. Изучены поликонденсация полученных соединений с этиленгликолем, а также некоторые свойства полученных полиэфиров. Установлено, что полимеры с хорошими физико-химическими характеристиками получают при взаимодействии дикислоты с этиленгликолем в дитолуолметане. Показано, что лучшим катализатором является *n*-толуолсульфокислота, а природа растворителя сильно влияет на характеристическую вязкость полимеров.

Табл. 4, библи. ссылок 10.

Известно, что введение симметричного триазинового цикла в макромолекулы полимеров приводит к повышению их термостойкости [1, 2]. В литературе имеется очень мало сведений о влиянии различных факторов на процесс поликонденсации производных циануровой кислоты с гликолями, диаминами и другими бифункциональными соединениями.

В настоящей работе изучено влияние продолжительности нагревания, природы растворителя, катализатора, типа исходного бифункционального производного циануровой кислоты на поликонденсацию с этиленгликолем.

Синтез 2-метокси-4,6-диглицил-s-триазина и его производных осуществляли по схеме



Этиловый эфир 2-метокси-4,6-диглицил-*s*-триазина (I) получали взаимодействием 2-метокси-4,6-дихлор-*s*-триазина со свежеприготовленным этиловым эфиром глицина в бензоле в присутствии триэтиламина.

Синтез 2-метокси-4,6-диглицил-*s*-триазина (II) осуществляли по видоизмененной методике Бенка [5] взаимодействием 2-метокси-4,6-дихлор-*s*-триазина с глицином в присутствии щелочи.

Полиэфиры получали взаимодействием этиленгликоля с I—III в различных условиях.

Синтез полимера на основе I и этиленгликоля осуществляли взаимодействием I с 3—5% избытком этиленгликоля в расплаве. Поликонденсацию проводили в присутствии ряда веществ кислого, нейтрального и щелочного характера. При выборе катализатора мы руководствовались имеющимися в литературе данными о катализирующем действии ряда веществ на процессы поликонденсации [6, 7]. Катализатор брали в количестве 1% от общего веса. Результаты этих исследований приведены в табл. 1, из которой видно, что использованные катализаторы мало влияют на выход, температуру плавления и характеристическую вязкость ( $[\eta]$ ) полученных полимеров. Только *p*-толуолсульфокислота, окись магния и уксуснокислый цинк оказывают небольшое каталитическое действие.

Таблица 1

Влияние катализаторов на выход, т. пл.\* и характеристическую вязкость полимеров при поликонденсации с этиленгликолем в расплаве (продолжительность реакции без вакуума 4 часа при 175—195°, в вакууме 5 мм 3 часа при 200°) в токе азота

| Катализатор                          | Выход, полимера, % | Т. пл., полимер, °C | [ $\eta$ ] полимера, дл./г. 20° |                            |
|--------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------|
|                                      |                    |                     | в ДМФА                          | в ледяной уксусной кислоте |
| —                                    | 54,1               | 140—150             | 0,058                           | 0,088                      |
| <i>p</i> -Толуолсульфокислота        | 62,1               | 180—185             | 0,063                           | 0,096                      |
| Цинк хлористый (*безводный)          | 66,6               | 190—200             | 0,014                           | 0,021                      |
| Кадмий серпокислый (кристаллогидрат) | 59,0               | 60—170              | 0,046                           | 0,070                      |
| Окись магния                         | 55,0               | 150—160             | 0,060                           | 0,091                      |
| Уксуснокислый натрий                 | 58,8               | 170—175             | 0,054                           | 0,082                      |
| Уксуснокислый цинк                   | 54,8               | 180—195             | 0,059                           | 0,090                      |

\* Здесь и далее т. пл. полимеров определялась в капилляре.

Поликонденсацию I с этиленгликолем (эквимольные количества) проводили также в высококипящем растворителе в присутствии катализаторов и без них (табл. 2). Отсюда видно, что дитоллилметан является лучшей, чем нитробензол, средой для реакции. В присутствии *p*-толуолсульфокислоты при нагревании в течение 8,5 час. получили полимер

почти с такой же  $[\eta]$ , как при нагревании без катализатора в течение 18 час. (опыты 1,4). Как и следовало ожидать, сравнительно высокие значения температур плавления и выходов полимеров наблюдаются при поликонденсации в расплаве (табл. 1 и 2).

Таблица 2

Влияние продолжительности нагревания и катализатора на поликонденсацию I с этиленгликолем в дитоллилметане и нитробензоле при 175—205°

| № опыта | Катализатор                   | —**  | Выход полимера, % | Т. пл. полимера, С | [ $\eta$ ] полимера, дл/г, 20° |                            |
|---------|-------------------------------|------|-------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------------|
|         |                               |      |                   |                    | в ДМФА                         | в ледяной уксусной кислоте |
| 1       | Без катализатора              | 18,0 | 38,7              | 110—120            | 0,057                          | 0,036                      |
| 2       | Без катализатора*             | 18,0 | 23,4              | 90—110             | 0,045                          | 0,068                      |
| 3       | Без катализатора              | 8,5  | 26,1              | 105—115            | 0,047                          | 0,071                      |
| 4       | <i>n</i> -Толуолсульфокислота | 8,5  | 20,5              | 185—195            | 0,055                          | 0,083                      |
| 5       | Уксуснокислый цинк            | 8,5  | 19,9              | 160—175            | 0,049                          | 0,074                      |
| 6       | <i>n</i> -Толуолсульфокислота | 14,5 | 29,0              | 140—150            | 0,058                          | 0,088                      |

\* Поликонденсация проводилась в нитробензоле.

\*\* Продолжительность нагревания, час.

Образовавшиеся полиэфиры очищали 2-кратным переосаждением из диметилформамидных растворов полимеров диэтиловым эфиром. Полимеры представляют собой коричневые и серые порошки, не растворимые в обычных органических растворителях, но хорошо растворимые в диметилформамиде (ДМФА), нитробензоле, *m*-крезоле, уксусной и муравьиной кислотах. Низкие значения  $[\eta]$  (0,021—0,096 в ледяной уксусной кислоте при 20°) указывают на низкий молекулярный вес полимеров.

Для сравнения реакционной способности исходных циануратов изучали поликонденсацию II и III с этиленгликолем в различных условиях (табл. 3 и 4).

При сравнении данных табл. 1—3 видно, что дикислота более реакционноспособна, чем диэфир, что соответствует литературным данным [8]. Так, в случае диэфира, поликонденсация идет с очень медленной отгонкой спирта при 175—190° в течение нескольких часов, а в случае дикислоты уже при 175—180° бурное выделение воды заканчивается за 0,5—1 час. Очевидно, за это время завершается первая стадия реакции. При поликонденсации II с этиленгликолем в дитоллилметане образуется 13—15% полимера, растворимого в ДМФА, и 47—58% не растворимого в нем. В опытах 3—6 (табл. 3), образовавшиеся полимеры растворимы только в муравьиной кислоте. Из данных табл. 3 видно, что увеличение продолжительности нагревания приводит к образованию полиэфира, не растворимого даже в муравьиной кислоте, и лучшей средой является дитоллилметан.



Таблица 3

Влияние растворителя и продолжительности нагревания на выход, температуру плавления и характеристическую вязкость полимеров при поликонденсации II с этиленгликолем

| № опыта | Растворитель      | Продолжительность (-) нагревания, час |         |           |       | Выход полимера, % |      | Т. пл. полимера, °C |         | [ $\eta$ ] полимера в муравьиной кислоте, дл/г, 20° |       |
|---------|-------------------|---------------------------------------|---------|-----------|-------|-------------------|------|---------------------|---------|-----------------------------------------------------|-------|
|         |                   | без вакуума                           |         | в вакууме |       |                   |      |                     |         |                                                     |       |
|         |                   | t, °C                                 | t, °C   | t, °C     | t, °C | А                 | Б    | А                   | Б       | А                                                   | Б     |
| 1       | Дитоллиметан      | 14,5                                  | 175—220 | —         | —     | 13,0              | 46,8 | 205—215             | 280—290 | 0,052                                               | —     |
| 2       | Дитоллиметан      | 7,5                                   | 175—220 | —         | —     | 15,1              | 58,3 | 130—140             | 275—285 | 0,050                                               | 0,074 |
| 3       | *Без растворителя | 3,5                                   | 175—195 | 4         | 200   | —                 | 26,6 | —                   | 245—255 | —                                                   | 0,069 |
| 4       | Без растворителя  | 3,5                                   | 175—195 | 4         | 200   | —                 | 25,0 | —                   | 230—245 | —                                                   | 0,071 |
| 5       | *Нитробензол      | 7,5                                   | 175—205 | —         | —     | —                 | 21,7 | —                   | 220—230 | —                                                   | 0,092 |
| 6       | Нитробензол       | 7,5                                   | 175—205 | —         | —     | —                 | 22,1 | —                   | 215—225 | —                                                   | 0,083 |

\* Поликонденсация проводилась в присутствии *n*-толуолсульфокислоты.

А) Растворимого в ДМФА.

Б) Не растворимого в ДМФА.

Таблица 4

Влияние растворителя на выход и характеристическую вязкость полимеров при неравновесной поликонденсации III с этиленгликолем

| Растворитель | Акцептор HCl | Выход полимера, % | Т. пл. полимера, °C | [ $\eta$ ] полимера в муравьиной кислоте, дл/г, 20° |
|--------------|--------------|-------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|
| Дитоллиметан | триэтиламин  | 53,2              | 230—240             | 0,050                                               |
| Нитробензол  | натр. едкий  | 52,9              | 210—220             | 0,052                                               |
| Толуол       | триэтиламин  | 64,5              | 230—235             | 0,054                                               |
| Хлороформ    | триэтиламин  | 81,0              | 255—265             | 0,076                                               |

При проведении поликонденсации II с этиленгликолем в расплаве наблюдается понижение выхода и [ $\eta$ ] по сравнению с опытами с применением растворителя. Это связано с тугоплавкостью исходной дикислоты и плохим перемешиванием компонентов. Опыты 3 и 5 мы проводили в присутствии 1% *n*-толуолсульфокислоты но, в отсутствие растворителя каталитического действия не наблюдалось, тогда как в нитробензоле катализатор оказал положительное влияние. Это объясняется тем, что в отсутствие растворителя невозможно равномерно распределить катализатор во всем объеме компонентов.

Полученные на основе II и этиленгликоля полиэфиры очищали перекристаллизацией из муравьинокислых растворов полимеров метанолом. Они представляют собой светло- и темно-серые порошки, не растворимые в обычных органических растворителях, мало растворимые в уксусной и хорошо растворимые в муравьиной кислотах.

Поликонденсацию III с этиленгликолем осуществляли неравновесным методом — взаимодействием взвеси III в различных растворителях с этиленгликолем в присутствии триэтиламина и едкого натра как акцепторов хлористого водорода. Концентрация реагентов составляла 0,1 г-моль/л. Образовавшиеся полимеры переосаждали эфиром из ДМФА. Результаты исследований приведены в табл. 4. Полиэфиры на основе III с этиленгликолем представляют слегка желтоватые порошки, нерастворимые в обычных органических растворителях, мало растворимые в уксусной и хорошо растворимые в муравьиной кислотах.

Выходы всех полиэфиров определяли после однократного переосаждения.

Изучение поликонденсации I—III с этиленгликолем показало, что II и III более целесообразно использовать в качестве исходных соединений.

При определении характеристической вязкости полученных полимеров отмечено, что она сильно изменяется в зависимости от природы растворителя. Из табл. 1,2 видно, что значения  $[\eta]$  полимеров в ледяной уксусной кислоте почти в 2 раза выше, чем в ДМФА, что соответствует литературным данным [9].

### Экспериментальная часть

**Исходные соединения.** Цианурхлорид (т. пл. 146—147°) очищали 2-кратной перекристаллизацией из бензола [10]. 2-Метокси-4,6-дихлор-*s*-триазин синтезировали по [3], очищали перекристаллизацией из гептана. Этиловый эфир глицина получали по [4].

**Этиловый эфир 2-метокси-4,6-диглицил-*s*-триазины (I).** К 3,3 г (0,018 моля) 2-метокси-4,6-дихлор-*s*-триазина в 50 мл безводного бензола при интенсивном перемешивании прикапали раствор 3,8 г (0,036 моля) свежеприготовленного этилового эфира глицина и 3,7 г (0,036 моля) триэтиламина в 10 мл безводного бензола, поддерживая температуру реакционной массы 8—10°. Смесь перемешивали еще 2 часа при комнатной температуре и 30 мин. при кипении растворителя. На следующий день образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, тщательно промыли водой и высушили в вакуум-эксихаторе при 50°. Получено 4,5 г (78%) белого кристаллического порошка с т. пл. 130—132°. Найдено%: С 46,31; Н 6,40; N 22,30.  $C_{12}H_{10}N_5O_7$ . Вычислено%: С 46,0; Н 6,11;

N 22,35. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: —N—H 3300, —C(=O)—O—C 1786, 1214, 1190 и 1150, >C=N— сопр. 1543 и 1610.

**2-Метокси-4-6-диглицил-*s*-триазин (II).** К приготовленной при 2° суспензии 18 г (0,1 моля) 2-метокси-4,6-дихлор-*s*-триазина в 40 мл воды, при энергичном перемешивании, прикапали 15 г (0,2 моля) глицина в 40 мл 5 н раствора едкого натра в воде, поддерживая температуру не выше 10°. Реакционную смесь перемешивали еще 1 час. при этой же тем-



пературе и постепенно в течение часа повышали температуру до 80°. Отфильтровали в горячем виде, фильтрат охладили, выпавший осадок отфильтровали, тщательно промыли ледяной водой и высушили в вакуум-эксикаторе. Получено 14,6 г (56,7%) белого тугоплавкого порошка, разлагающегося при 260°. Очищали перекристаллизацией из воды. Найдено %: С 37,58; Н 4,28; N 27,15.  $C_8H_{11}N_5O_5$ . Вычислено %: С 37,36; Н 4,31; N 27,23. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ :  $\text{>C=O}$  1740, кисл. — OH 3100, 3400, —C=N— сопр. 1610, 1510.

*Хлорангидрид 2-метокси-4,6-диглицил-*s*-триазина (III).* Смесь 2,6 г (0,01 моля) II и 5,5 г (0,026 моля) пятихлористого фосфора в 60 мл сухого четыреххлористого углерода кипятили 10 час. Отфильтровали в горячем виде, вещество на фильтре промыли 2 раза горячим четыреххлористым углеродом, 2 раза хлороформом и высушили в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Получено 2,30 г (78,7%) темно-желтого вещества с т. пл. 160—163°. Полученный III, вопреки нашим ожиданиям, не растворим в обычных органических растворителях. Найдено %: С 32,15; Н 3,11; N 23,45; Cl 23,84.  $C_8H_9Cl_2N_5O_3$ . Вычислено %: С 32,69; Н 3,08; N 23,80; Cl 24,11.

*Поликонденсация в расплаве.* В поликонденсационную пробирку с капилляром загрузили 2,5 г I, 0,52 г этиленгликоля (5% избыток) и 0,03 г катализатора, пропустили ток азота, боковой отвод пробирки соединили с ловушкой для спирта и погрузили пробирку в слав Вуда, нагретый до 130°. Температуру повысили быстро до 175°, и постепенно в течение 4 час. до 195°. Отсоединили ловушку и подключили вакуум масляного насоса. Нагревали 3 часа в вакууме (5 мм) при 200°. Образовавшийся темно-коричневый блок очищали переосаждением из диметилформамидного раствора полимера диэтиловым эфиром.

*Поликонденсация в растворителе.* В поликонденсационную пробирку загрузили 2,5 г I, 0,495 г этиленгликоля, 8 мл (1 моль/л) дитолилметана или нитробензола и 0,03 г катализатора. Нагревали в бане Вуда при 175—205° 8,5—18 час. В процессе образования полимер выпадает в осадок в дитолилметане и растворим в нитробензоле. Отфильтровали дитолилметан, растворили полимер в ДМФА и высадили эфиром. В случае нитробензола полимер непосредственно высадили эфиром.

*Поликонденсация II с этиленгликолем.* В поликонденсационную пробирку загрузили 2,5 г II, 0,6 г этиленгликоля и 9,5 мл (1 моль/л) высококипящего растворителя и нагревали в бане Вуда 7,5—14 час. при 175—220°. Образовавшийся полиэфир отфильтровали, промыли петролейным эфиром и очистили переосаждением метанолом из муравьинокислого раствора полимера.

*Неравновесная поликонденсация III с этиленгликолем.* К суспензии 2,5 г III в 80 мл растворителя, при перемешивании (~1200 об/мин), прибавили 0,527 г этиленгликоля в 4 мл растворителя и соответствующее количество акцептора хлористого водорода (табл. 4). Смесь перемешивали 120 мин. при 50—60°. Осадок отфильтровали, промыли последова-

тельно водой, метанолом и эфиром. Очистили переосаждением эфиром из ДМФА.

Все полученные образцы полимеров сушили в вакууме до постоянного веса.

2-ՄԵԹՕԲՍԻ-4,6-ԴԻԳԼԻՑԻԼ-S-ՏՐԻԱԶԻՆԻ, ՆՐԱ ՔԼՈՐԱՆԶԻԴԻԴԻ  
ԵՎ ԴԻԷԹԻԼԵՍԹԵՐԻ ԷԹԻԼԵՆԳԼԻԿՈԼԻ ՀԵՏ ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍԱՑՄԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ և Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ

Իրականացված է 2-մեթօքսի-4,6-դիգլիցիլ-S-տրիազինի, նրա քլորանհիդրիդի և դիէթիլէսթերի սինթեզը: Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների պոլիկոնդենսացումն էթիլենգլիկոլի հետ և ստացված պոլիէսթերների մի քանի հատկությունները: Ցույց է տրված, որ լավ ֆիզիկա-քիմիական հատկություններով պոլիմերներ ստացվում են դիէթիլի և էթիլենգլիկոլի փոխազդումով: Տվյալ ռեակցիայի համար լավագույն կատալիզատոր է հանդիսանում պ-տոլուոլսուլֆոթթուն, իսկ լուծիչի ընտրվելը ազդում է ստացված պոլիմերների ընդհանուրական մածուցիկության վրա:

THE SYNTHESIS OF 2-METHOXY-4,6-DIGLYCYL-S-TRIAZINE,  
ITS CHLORANHYDRIDE AND DIETHYL ESTER AND THEIR  
POLYCONDENSATIONS WITH ETHYLENGLICOLE

G. M. POGHOSSIAN and V. N. ZAPLISHNI

The synthesis of 2-methoxy-4,6-diglycyl-s-triazine, its chloroanhydride and diethyl ester have been carried out. The polycondensation of above mentioned compounds with ethylenglicole has been studied. It has been shown, that *p*-toluensulfoacid is the best catalyst of this reaction and that the nature of solvent greatly influences the characteristic viscosity of the polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Шухин, А. Бенц, И. Петропулс, Хим. и технол. полимеров, 19 13 (1962).
2. Д. Ф. Кутенов, М. Ф. Вайдисаа, Пласт. массы, № 12, 43 (1970); № 1, 14 (1973).
3. J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Schaefer, H. H. Dogfrid, J. H. Claren ce A. Pierrepont, J. Am. chem. Soc., 73, 2986 (1951).
4. E. Flischer, Ber., 34, 433 (1901).
5. C. K. Banks, O. M. Gruhzit, E. W. Tillitsen, J. Controulls, J. Am. Chem. Soc., 66, 1773 (1944).
6. H. Batzer, Makromol. Ghem., 5, 5 (1950).
7. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомол. соед., 4, 1724 (1959).
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, ЖОХ, 22, 1976 (1952).
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 252.
10. Bellstein, Lieb. Ann., 116, 357 (1860).