

СИНТЕЗ 2-R-4,6-бис(п-КАРБОКСИФЕНИЛАМИНО)-s-ТРИАЗИНОВ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Г. М. ПОГОСЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ и И. А. АСАТУРЯН

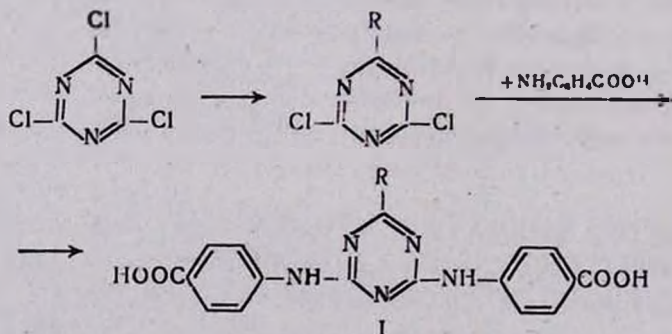
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XII 1976

Осуществлен синтез 2-R-4,6-бис(п-карбоксифениламино)-s-триазинов. На примере хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-бис(п-карбоксифениламино)-s-триазина и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана, п-фенилендиамин, гексаметилендиамина и этиленгликоля получены соответствующие полимеры с хорошей термостойкостью.

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 10.

Ранее [1—3] нами синтезированы полиэфиры на основе 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов и некоторых гликолей и бис-фенолов. Алифатические полиэфиры [1] устойчивы на воздухе до 200—225°, а интенсивная термоокислительная деструкция ароматических полиэфиров [3] начинается после 250—275°. Вместе с тем известно [4], что введение ароматических колец в полимерную цепь повышает термостойкость полимеров. В связи с этим представлялось интересным заменить остатки глицина в *симм*-триазиновом цикле на остатки п-аминобензойной кислоты. С этой целью цианурхлорид и его монозамещенные производные сочетались с ароматическими кольцами остатков п-аминобензойной кислоты.

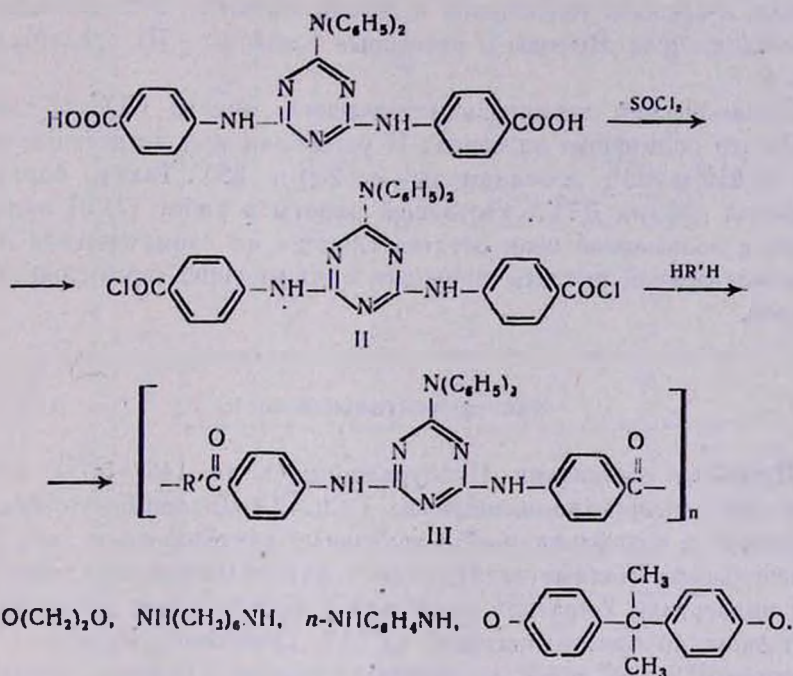


R = Cl, OCH₃, N(C₂H₅)₂, N(C₄H₉)₂, NHC₄H₉COOH.

Синтез I осуществляли взаимодействием цианурхлорида или его монозамещенных производных с водно-щелочным раствором п-аминобензойной кислоты в ацетоне. Структура I подтверждено данными элементного и спектрального анализов (табл. 1). Полученные кислоты

представляют собой белые или слегка желтоватые тугоплавкие порошки, не растворимые в обычных органических растворителях, растворимые в диметилформамиде (ДМФА), N-метилпирролидоне, мало растворимые в нитробензоле. I, $R=N(C_6H_5)_2$ растворима также в горячем диоксане и нитробензоле. Синтезированные кислоты I могут служить мономерами для поликонденсации с различными бифункциональными соединениями.

На примере 2-дифениламино-4,6-бис(*n*-карбоксифениламино)-s-триазина синтезировали соответствующий хлорангидрид II, который использовали для синтеза полимеров.



Синтез полимеров III на основе II и этиленгликоля, гексаметилендиамина и *n*-фенилендиамина осуществляли низкотемпературной поликонденсацией в нитробензоле в присутствии триэтиламина как акцептора хлористого водорода. В ИК-спектрах III обнаружены области поглощения, характерные для триазинового цикла ($1500-1600\text{ см}^{-1}$),

а также в случае полиамидов для $C=O$ группы ($1640-1660\text{ см}^{-1}$), а в случае полиэфиров для $C-O-C$ группы ($1740, 1280-1180\text{ см}^{-1}$).

В III на основе 2,2-ди(4-оксифенил)пропана (диана), полученного высокотемпературной поликонденсацией в дитоллиметане, также обнаружено поглощение в области 1680 см^{-1} , характерное для $C=O$ группы.

Это, по-видимому, связано с протеканием побочной реакции между СОСI и NH группами в таких жестких условиях. В случае низкотемпературной поликонденсации II с этиленгликолем в образовавшемся продукте обнаружено поглощение в области, характерной для NH группы. При низкотемпературной поликонденсации II и диана в нитробензоле III имел аномально низкую температуру размягчения (150—165°) и низкую термостойкость.

Все III представляли собой порошки белого, серого и светло-коричневого цвета, не растворимые в обычных органических растворителях; полиэфиры растворимы в N-метилпирролидоне, ДМФА, нитробензоле, *m*-крезоле, муравьиной и серной кислотах, а полиамиды лишь в последних трех. Выходы и некоторые свойства III представлены в табл. 2.

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) показал (рис.), что полиэфиры на основе II устойчивы при нагревании на воздухе до 250 и 325°, а полиамиды—до 300 и 350°. Таким образом, из сравнения данных ДТГА настоящей работы и работ [1, 3] видно, что замена в полимерной цепи остатка глицина на ароматический остаток *p*-аминобензойной кислоты приводит к повышению термостойкости полимеров.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. Цианурхлорид (т. пл. 146—147°) очищали 2-кратной перекристаллизацией из CCl₄. 2,4-Дихлор-6-метокси-, 6-диэтиламино- и 6-дифениламино-*s*-триазины синтезировали по [5—7]. Этиленгликоль, гексаметилендиамин и дитоллилметан перед употреблением подвергали 2-кратной перегонке с эффективным дефлегматором. Диан очищали кристаллизацией из 20% уксусной кислоты с активированным углем, затем из толуола с окисью алюминия (бесцветные игольчатые кристаллы с т. пл. 155—156°). *p*-Фенилендиамин (т. пл. 140°) очищали перекристаллизацией из воды с активированным углем в токе азота. *p*-Аминобензойную кислоту получали восстановлением *p*-нитробензойной кислоты по [8]. Хлороформ, нитробензол и ДМФА очищали известными методами [9].

2-*R*-4,6-бис(*p*-Карбоксифениламино)-*s*-триазин (1). К раствору 0,1 моля монозамещенного производного цианурхлорида (или цианурхлорида при R=NHС₆H₄COOH) в 150 мл ацетона при перемешивании и температуре 25° прикапали раствор 0,2 моля *p*-аминобензойной кислоты в 150 мл 2,7 *n* едкого натра в воде (при R=NHС₆H₄COOH 0,3 моля *p*-аминобензойной кислоты в соответствующем количестве 2,7 *n* раствора едкого натра в воде). Перемешивали еще 1 час при этой температуре и 3 часа при 35—40°. Отгоняли ацетон, а остаток подкисляли соляной кислотой до pH 5. Выпавшие хлопья отфильтровали, промыли водой и высушили при 80°.

Таблица 1

Свойства некоторых 2-R-4,6-бис-(*п*-карбоксифениламино)-s-триазинов (I)

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			И К С	
			С	Н	N	С	Н	N	группа	ν , см ⁻¹
Cl	92,4	345—348	52,56	3,43	18,26	52,93	3,13	18,15	C=O C=N сопр. и фенил ОН кисл.	1720 1610, 1560, 1530 3100—3300
OCH ₃	83,3	369—371	56,90	4,32	18,44	56,69	3,96	18,33	C=O C=N сопр. и фенил ОН кисл.	1740, 1710 1610, 1590, 1550, 1510 3200—3500
N(C ₂ H ₅) ₂	75,6	335—337	59,24	5,60	20,08	59,70	5,24	19,89	C=O C=N сопр. и фенил ОН кисл.	1710 1600, 1570, 1530, 1510 3100—3400
N(C ₆ H ₅) ₂	80,6	363—364	67,42	4,57	16,01	67,17	4,27	16,20	C=O C=N сопр. и фенил ОН кисл.	1690 1610, 1580, 1560, 1510 3100—3300
NHC ₆ H ₄ COOH	66,7	378—381	59,14	3,81	17,53	59,25	3,73	17,27	C=O C=N сопр. и фенил ОН кисл.	1700 1610, 1580, 1560, 1520 3100—3300

2-Хлор-4,6-бис(п-карбоксифениламино)-s-триазин (I). К раствору 9,25 г (0,05 моля) цианурхлорида в 75 мл ацетона при перемешивании и температуре не выше $+4^{\circ}$ прикапали раствор 13,74 г (0,1 моля) п-аминобензойной кислоты в 75 мл 2,7 н едкого натра в воде. Прибавили 50 мл ледяной воды, перемешивали смесь еще 1 час при этой температуре, 6 час. при комнатной и отгоняли ацетон при пониженном давлении. Дальнейшую обработку проводили как и в случае других кислот. Все полученные кислоты очищали многократным кипячением их натриевых солей с активированным углем в воде с последующим подкислением и тщательной промывкой водой. Выходы и некоторые свойства кислот I приведены в табл. 1.

Хлорангидрид 2-дифениламино-4,6-бис(п-карбоксифениламино)-s-триазина (II). Смесь 5,2 г (0,01 моля) 2-дифениламино-4,6-бис(п-карбоксифениламино)-s-триазина, 23,8 г (0,2 моля) свежеперегнанного тионилхлорида, 20 мл сухого хлороформа и 2—3 капли пиридина кипятили 18 час. Смесь фильтровали, вещество на фильтре промывали последовательно петролевым эфиром, сухим хлороформом и петролевым эфиром до исчезновения запаха тионилхлорида и высушили в вакуум-экскаторе при 60° . Получено 4,83 г (87,0%) II, кремового цвета мелкокристаллический порошок с т. пл. $267-269^{\circ}$. Найдено %: С 62,25; Н 3,25; Cl 12,95; N 14,95. $C_{29}H_{20}Cl_2N_6O_2$. Вычисле-

но %: С 62,71; Н 3,63; Cl 12,76; N 15,13. ИК спектр, ν , cm^{-1} : C=O 1780, 1750; C=N— сопр. и фенил 1590, 1560, 1540, 1510; NH 3110, 3200. Наличие поглощения в области, характерной для NH группы, свидетельствует об отсутствии процесса солеобразования с хлористым водородом, по-видимому, благодаря сильному экранированию аминогруппы.

Таблица 2

Свойства полимеров на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-бис(п-карбоксифениламино)-s-триазина при низкотемпературной поликонденсации в растворителе

Второй компонент	Выход полим., %	Т. разм., полим., $^{\circ}C$	[η] полим., dl/g $20^{\circ}C$	N. %		Потеря веса, % при $350^{\circ}C$ (ДТГА)
				найдено	вычислено	
Этиленгликоль	64,3	205—220	0,14	15,87	15,43	40,0
Диан**	54,5	275—280	0,11*	12,31	11,82	15,0
Гексаметилендиамин	81,7	305—315	0,21	19,15	18,62	20,0
л-Фенилендиамин	63,7	350—360	0,18	19,12	18,71	2,0

* [η] определена в ДМФА.

** Поликонденсацию осуществляли высокотемпературным методом в дитолметане при $180-260^{\circ}$.

Низкотемпературная поликонденсация в растворителе. 0,1 М раствор II в нитробензоле при перемешивании и 60° быстро прибавили к

смеси соответствующих количеств свежеприготовленного триэтиламина [10] с гликолем или диамином в минимальном количестве нитробензола. Смесь перемешивали 1 час при этой температуре, охлаждали, разбавляли эфиром и фильтровали. Вещество на фильтре тщательно промывали при 80° до постоянного веса.

Синтез и обработку III на основе диана проводили высокотемпературной поликонденсацией в дитоллиметане при 180—260° по [2].

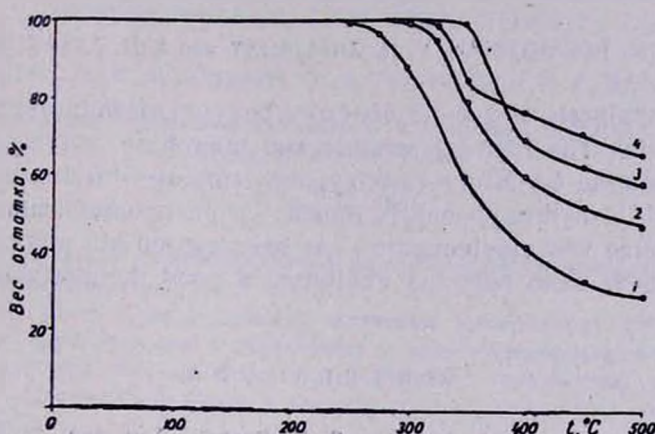
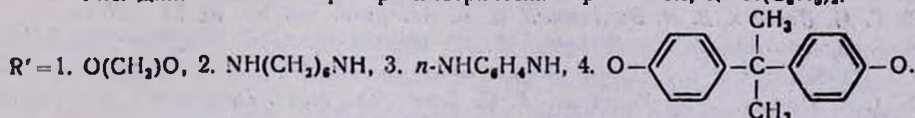


Рис. Динамические термогравиметрические кривые III, $R=N(C_2H_5)_3$:



Выходы и некоторые свойства полученных таким образом полимеров приведены в табл. 2. Т. разм. III определяли в капиллярах обычным способом, т. пл. I, II—в азоте в запаянных капиллярах. Характеристические вязкости ($[\eta]$) III определяли капиллярным вискозиметром Уббелюде для полимера на основе диана в ДМФА, а для остальных образцов—в муравьиной кислоте при 20°. ИК спектры I—III сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле и брикетах с КВг. ДТГА выполняли на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески полимера на воздухе (5°/мин) от 20 до 500°. Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потерь веса от температуры (рис.).

2-R-4,6- $\text{pH}-(\text{պ-կարբօքսիֆենիլամին})\text{-s-SrO}$ և H_2O ներքին
 եւ Պոլիմերները նրանք Հիմուն վրա

Գ. Մ. Պողոսյան, Վ. Ն. Զաքարյան և Ի. Զ. Ասատրյան

Իրականացված է 2-R-4,6- $\text{pH}-(\text{պ-կարբօքսիֆենիլամին})\text{-s-տրիագին-}$
 ներքին սինթեզը: Իրականացված է 2-դիֆենիլամին-4,6- $\text{pH}-(\text{պ-կարբօքսիֆեն-}$

կիլամինո)-*s*-տրիազինի քլորանհիդրիդի և 2,2-դի(4-օքսիֆենիլ)պրոպանի, պ-ֆենիլենդիամինի, հեքսամեթիլենդիամինի, էթիլենգլիկոլի բարձր ջերմաստիճանային և միջֆազ պոլիկոնդենսացումը: Ստացված են համապատասխան պոլիմերներ համեմատաբար լավ ջերմակայունությամբ:

SYNTHESIS OF 2-R-4,6-bis-(*p*-CARBOXYPHENYLAMINO)-*s*-TRIAZINES AND PREPARATION OF POLYMERS ON THEIR BASIS

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

The synthesis of 2-R-4,6-bis-(*p*-carboxyphenylamino)-*s*-triazines has been realized. The high-temperature and interphase polycondensation of 2-diphenylamino-4,6-bis-(*p*-carboxyphenylamino)-*s*-triazine acid chloride with 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)-propane, *p*-phenylenediamine, hexamethylenediamine and ethyleneglycol has been carried out and corresponding polymers have been obtained exhibiting a good thermostability.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Ն. Յափլիշնի, Ս. Ա. Ասատրյան, Դ. Մ. Սօցյան, Արմ. քիմ. ժ., 29, 505 (1976).
2. Յ. Ն. Յափլիշնի, Ս. Ա. Ասատրյան, Դ. Մ. Սօցյան, տե՛ս նույնը, 29, 717 (1976).
3. Դ. Մ. Սօցյան, Յ. Ն. Յափլիշնի, Ս. Ա. Ասատրյան, տե՛ս նույնը, 30, 74 (1977).
4. J. M. Lancaster, B. A. Wright, W. W. Wright, J. Appl. Polymer. Sci., 9, 1955 (1965).
5. J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Schaeffer, H. H. Dagfrid, J. H. Clarence A. Pierrepont, J. Am. Chem. Soc., 73, 2986 (1951).
6. J. T. Thurston, J. R. Dudley, D. W. Kaiser, J. Hechenlochner, F. C. Schaeffer, D. Holm-Hansen, տե՛ս նույնը, 73, 2981 (1951).
7. Դ. Վ. Դեվդերյան, Դ. Փ. Կուտեօվ, Վսոկոմոլ. սոեդ., 11, 788 (1969).
8. Տնտես. օրգ. թրեփ. իՆՍՏ., Մ., 1949, սեր. I, թր. 36.
9. Ա. Գործոն, Ք. Փորդ, Տրտնիկ քիմիկա, Ինդ. «Մյար», Մ., 1976, թր. 439, 441, 443.
10. Յ. Վ. Կորիակ, Տ. Վ. Վինօգրադովա, Վ. Ա. Վոսնեօվ, Վսոկոմոլ. սոեդ. 10, 11, 1329 (1968).