

УДК 54.547/542 + 541.6/678.6

СИНТЕЗ 2-ФЕНОКСИ-4,6-бис(4'-КАРБОКСИФЕНИЛ)-s-ТРИАЗИНА,  
 ЕГО ХЛОРАНГИДРИДА И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Э. С. АВАНЕСЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

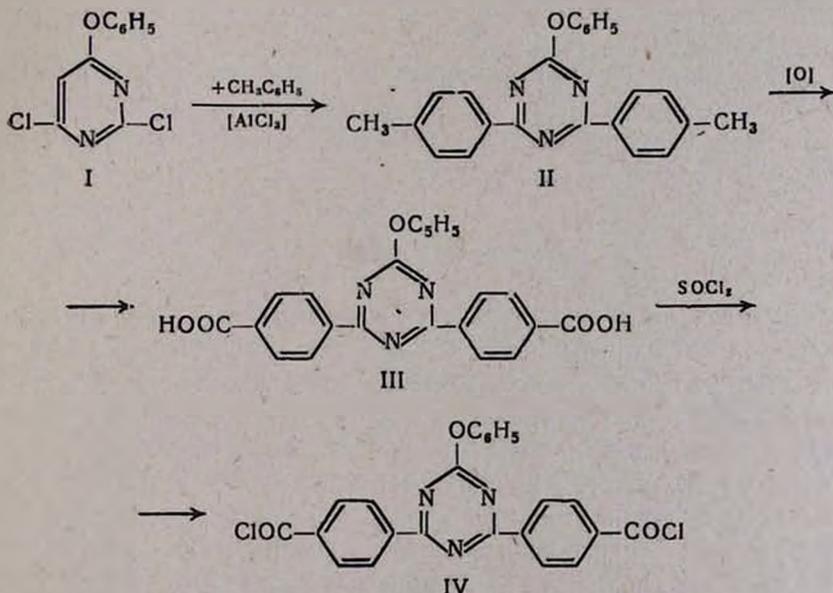
Поступило 26 XII 1977

Осуществлен синтез 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-s-триазины. На основе его хлорангидрида получены полимеры с повышенной тепло- и термостойкостью.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В работах [1—3] нами описаны дикислоты триазинового ряда и полимеры на их основе, в которых триазиновый цикл соединен с кислотной группой через гетероатом (О, N). Представлялось интересным синтезировать дикислоты с триазиновым циклом, не содержащие упомянутых гетероатомов, и изучить свойства полимеров на их основе.

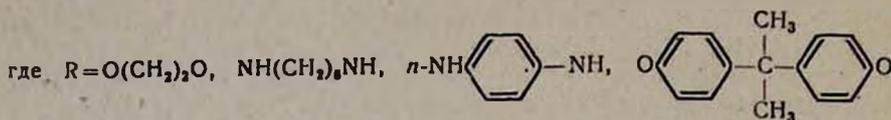
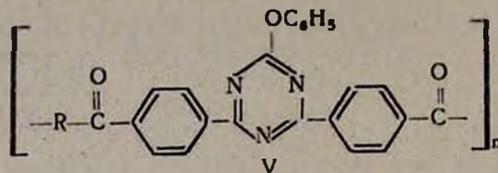
С этой целью арилировали 2,4-дихлор-6-фенокси-s-триазин (ДФТ) толуолом по Фриделю-Крафтсу, а последующим окислением полупродукта получали дикислоту и соответствующий хлорангидрид по схеме



Кипячением ДФТ в толуоле в присутствии избытка хлористого алюминия с последующим разложением образовавшегося комплекса полу-

чали II. Окислением II хромовой смесью синтезировали дикислоту III, а взаимодействием III с избытком тионилхлорида—хлорангидрид IV.

При межфазной поликонденсации IV с бифункциональными соединениями получены полимеры, строение которых (по данным элементного анализа и ИК спектров) соответствует V



Полученные полимеры представляют собой порошки белого или слегка желтоватого цвета, растворимые в *m*-крезоле и серной кислоте, а полиэфиры растворимы также в нитробензоле и амидных растворителях. Некоторые свойства и выходы V представлены в табл. 1. В ИК спектрах полиэфиров обнаружены поглощения ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) в областях, характер-

ных для триазинового кольца (1610—1520) и  $\begin{matrix} O \\ || \\ C-O-C \end{matrix}$  группы (1740, 1270—1180), а в полиамидах—поглощения, характерные для триазинового кольца (1560—1470),  $C=O$  и  $NH$  групп (1660 и 3330, соответственно).

Изучение термоокислительной устойчивости полученных полимеров показало, что отсутствие гетероатома между триазиновым циклом и карбоксифенильной группой дикислоты приводит к повышению тепло- и термостойкости полимеров (табл. 2).

### Экспериментальная часть

ДФТ получали из цианурхлорида по [4]. Этиленгликоль и гексаметилендиамин очищали фракционной перегонкой непосредственно перед употреблением. Диан очищали 2-кратной перекристаллизацией из 20% уксусной кислоты с активированным углем, затем из толуола с оксидом алюминия (бесцветные игольчатые кристаллы с т. пл. 154—155°). *p*-Фенилендиамин (т. пл. 140°) очищали перекристаллизацией из воды с активированным углем в токе азота.

**2-Фенокси-4,6-бис(4'-метилфенил)-s-триазин (II).** К суспензии 66,7 г (0,5 моля) хлористого алюминия в 100 мл сухого толуола при перемешивании и температуре 90° прикапывают раствор 24,2 г (0,1 моля) ДФТ в 100 мл толуола. Смесь кипятят 8 час., охлаждают и разлагают смесью льда и соляной кислоты. Затем смесь фильтруют, веществ-

во на фильтре промывают горячей водой и ацетоном и высушивают при 100°. Получают 16,2 г (46%) II, после перекристаллизации из диоксана—белые игольчатые кристаллы с т. пл. 172—174°. Найдено %: С 77,83; Н 5,63; N 11,76.  $C_{23}H_{19}N_3O$ . Вычислено %: С 78,16; Н 5,42; N 11,89. ИКС,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : С=N сопр. и фенил 1590, 1570, 1530; С-О-С 1210, 1180, 1150.

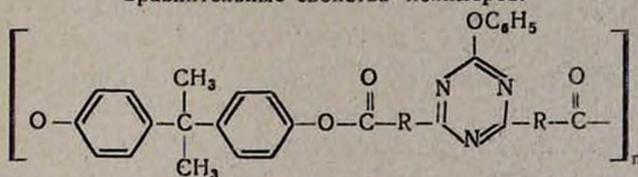
Таблица Г

Свойства полимеров V на основе хлорангидрида 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксо-фенил)-s-триазина при межфазной поликонденсации

Второй компонент	Выход полим., %	Т. разм. полим., °С	[ $\eta$ ] полим. при 20°С, дл/г	N, %		Т. начала разложения, °С (ДТГ)
				найдено	вычислено	
Этиленгликоль	34	220—230	0,16	8,68	9,56	250
Диан	57	295—300	0,30	6,52	6,93	275
Гексаметилендиамин	49	310—320	0,23	13,63	14,18	300
л-Фенилендиамин	53	500	0,17	13,96	14,42	410

Таблица 2

Сравнительные свойства полимеров:



R	[ $\eta$ ], полим. при 20°С, дл/г	Т. разм. полим., °С	Т. начала разложения, °С (ДТГ)	Потеря веса полимера при 310°, %
	0,28	190—200	—	10 [3]
	0,30	295—300	275	3

2-Фенокси-4,6-бис(4'-карбоксофенил)-s-триазин (III). Смесь 17,67 г (0,05 моля) II, 73,6 г бихромата калия, 164 г воды и 265 г серной кислоты (уд. вес 1,8) при энергичном перемешивании нагревают 8 час. Смесь охлаждают, разбавляют 350 мл воды и фильтруют стеклянным фильтром, вещество на фильтре тщательно промывают водой, кипятят 10 мин. с 5 г едкого натра и 10 г угля в воде. Затем фильтруют в горячем виде, подкисляют фильтрат соляной кислотой до pH 4, выпавшие хлопья отфильтровывают, промывают водой и сушат при 100°. Получают 10,3 г (49,8%) III, которую очищают 2-кратным кипячением ее натриевой соли с активированным углем в воде с последующим подкислением фильтрата. Очищенная указанным способом дикислота III—

белый мелкокристаллический порошок с т. пл. 358—360°. Найдено %: С 66,08; Н 3,51; N 10,26.  $C_{23}H_{15}N_3O_5$ . Вычислено %: С 66,80; Н 3,63; N 10,16. ИКС,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : C=O 1690, C=N сопр. и фенил 1610, 1580, 1550, 1510; OH кисл. 3300—3000.

*Хлорангидрид 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-s-триазина (IV)*. Смесь 4,13 г (0,01 моля) III и 11,9 г (0,1 моля) тионилхлорида в 15 мл очищенного хлороформа [5] кипятят 10 час. и фильтруют в горячем виде. От фильтрата отгоняют избыток тионилхлорида и хлороформ, а остаток перекристаллизовывают из гексана. Получают 3,5 г (78%) IV—бледно-желтый мелкокристаллический порошок с т. пл. 78—79°. Найдено %: С 61,81; Н 3,12; Cl 16,12; N 9,01.  $C_{23}H_{13}Cl_2N_3O_3$ . Вычислено %: С 61,33; Н 2,91; Cl 15,76; N 9,33. ИКС,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : C—Cl 1780, C=N сопр. и фенил 1600, 1560, 1510.

*Межфазная поликонденсация*. К 0,1 М водно-щелочному раствору бис-фенола, гликоля или диамина при перемешивании (около 1200 об/мин) быстро прикапывают 0,1 М раствор IV в хлороформе и перемешивают еще 20 мин. Полученные полимеры отфильтровывают, промывают горячей водой, ацетоном и эфиром и высушивают при 100° до постоянного веса.

Т. разм. полимеров определяли в капиллярах обычным способом, т. пл. III—в запаянном капилляре (в связи с возгоняемостью вещества), характеристические вязкости ( $[\eta]$ ) V—в вискозиметре Уббелюде при 20°, для растворов полиэфиров—в *m*-крезоле, а полиамидов—в конц. серной кислоте. ИК спектры II—V записаны на приборе UR-20 в вазелине и брикетах с KBr. Термогравиметрический анализ (ДТГ) V проводили нагреванием навески полимера на воздухе от 20 до 500° (5°/мин, дериватограф системы Паулик, Паулик и Эрдей). Из данных кривых ТГ путем соответствующих вычислений построили кривые зависимости потери веса от температуры.

2-Ֆենօքսի-4,6-բիս(4'-կարբօքսիֆենիլ)-s-տրիազինի, ևրս  
բլորակչիտրիտի եվ ԳՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Ս. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ, Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ և Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Սինթեզված է դիֆթոնների նոր շարք, որտեղ 2-ֆենօքսի-4,6-բիս(4'-կարբօքսիֆենիլ)-s-տրիազինային ցիկլի և կարբօքսիֆենիլ խմբի միջև հետերոատոմ չի պարունակվում: Վերջինիս քլորանհիդրիդի հիման վրա ստացված են բարձր ջերմակայունություն ունեցող պոլիմերներ:

SYNTHESIS OF 2-PHENOXY-4,6-*bis*-(4'-CARBOXYPHENYL)-*s*-TRIAZINE, ITS ACID CHLORIDE AND POLYMERS ON THEIR BASIS

E. S. AVANESSIAN, V. N. ZAPLISHNI and G. M. POGHOSSIAN

A new series of dicarboxylic acids has been synthesised, where no heteroatom is found between the 2-phenoxy-4,6-*bis*(4'-carboxyphenyl)-*s*-triazine ring and the carboxyphenyl group. Polymers with high thermostability have been obtained on the basis of their acid chlorides.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).
2. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Э. Б. Бохян, Арм. хим. ж., 30, 337 (1977).
3. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Д. Н. Оганесян, Э. С. Аванесян, Арм. хим. ж., 30, 505 (1977).
4. R. Hirt, H. Nidecker, R. Berchtold, Helvs. Chim. Acta, 33, 1367 (1955).
5. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, Изд. «Мир», М., 1976, стр. 443.