

Химия

УДК: 647.872.3/874+547.468

Р. П. МЕЛИКСЕТЯН, Л. А. КАЗАРЯН, М. Л. ЕРИЦЯН

N-АЛКИЛОЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Исследованы реакции между циануровой кислотой, аминокспиртами и формальдегидом при различных мольных соотношениях. В результате реакции образовавшиеся N-алкилолизоцианураты использованы при синтезе с борной кислотой олигомеров с реакционноспособными функциональными группами.

Синтезированные соединения исследованы физико-химическими методами анализа.

В литературе имеется мало работ [1, 2], относящихся к N-алкилол-производным изоциануровой кислоты. Они получают по реакции Манниха с использованием моно- и диэтанолamines.

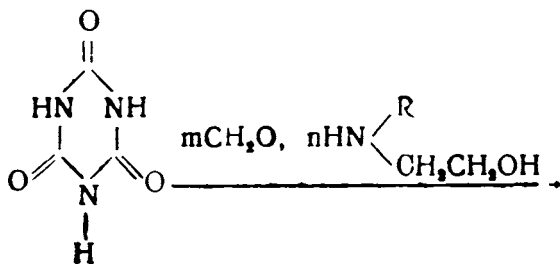
Исходя из структурных особенностей циануровой кислоты, можно ожидать образование нескольких оснований Манниха. Исследования показывают, что соотношения этих аминов зависят от условий проведения эксперимента и мольных количеств исходных реагентов. При недостатке CH_2O и амина можно выделить также метилольные производные I, III.

Продукты I—IV, являясь полифункциональными соединениями, могут быть использованы при синтезе реакционноспособных олигомеров как линейной, так и пространственной структуры.

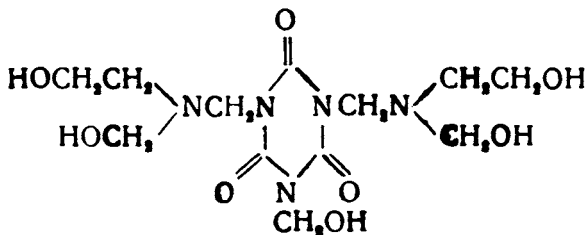
Из приведенной схемы следует, что получающиеся соединения могут обладать далеко не одинаковой реакционной способностью.

В частности могут значительно отличаться активности симм-триазиновых и аминных метилольных групп.

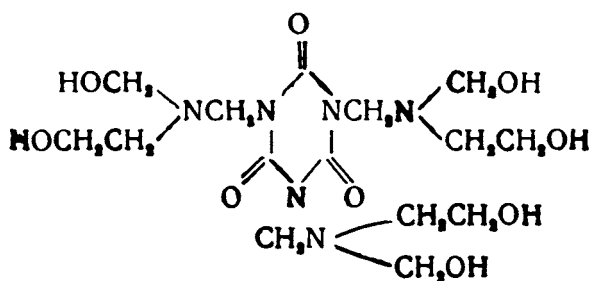
Это отличие могло быть обусловлено также донороакцепторным взаимодействием между $>\text{C}=\text{O}$ и метилольными группами симм-триазина. В результате такого взаимодействия, как это показано в работе [3], происходит внутримолекулярное циклообразование, существенно снижающее реакционную способность метилольных групп симм-триазина.



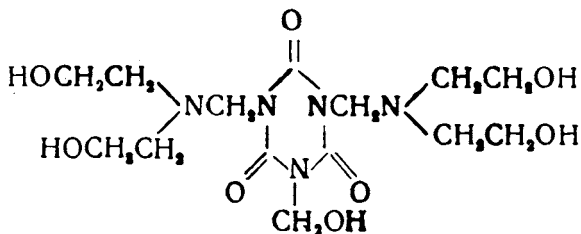
$m=6, n=2$
 $R=H$



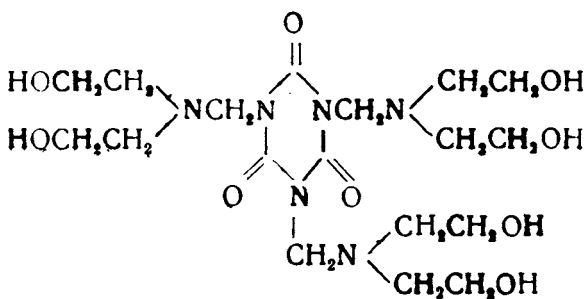
$m=6, n=3$
 $R=H$



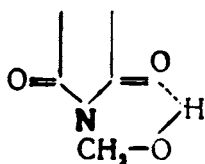
$m=6, n=2$
 $R=\text{OH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



$m=6, n=3$
 $R=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

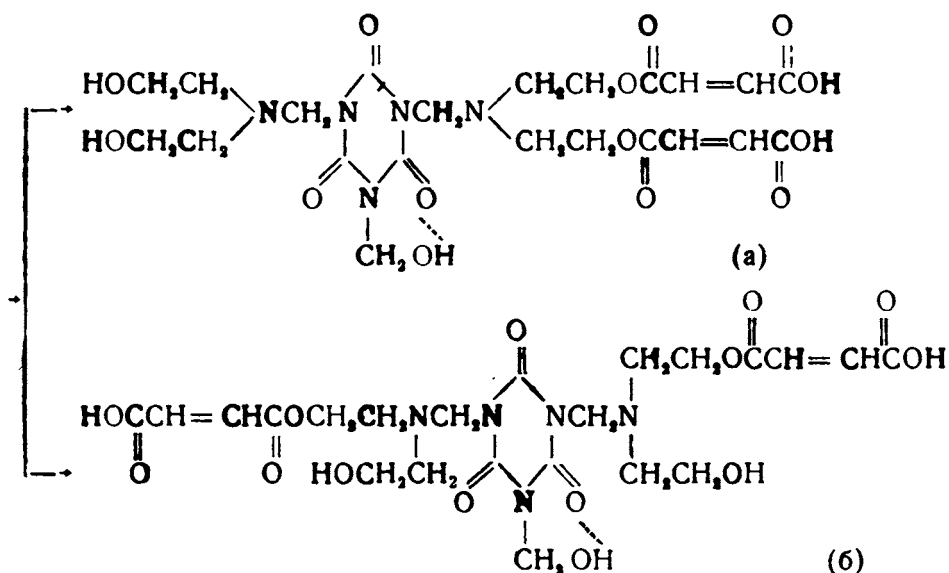
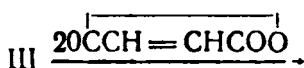


Внутримолекулярное циклообразование можно представить в виде



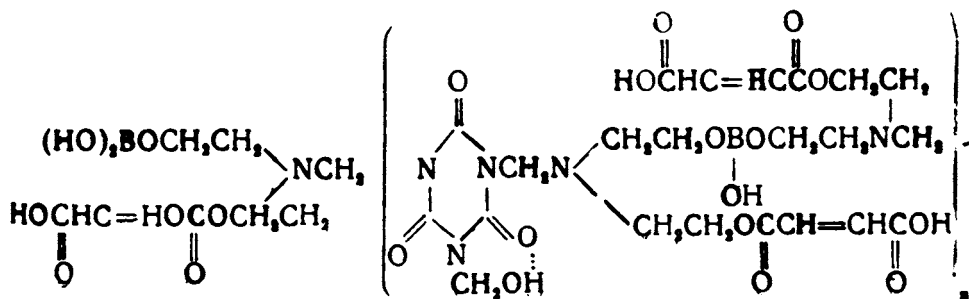
Таким образом в различных реакциях конденсации из имеющихся функциональных групп в соединениях I и III в основном примут уча-

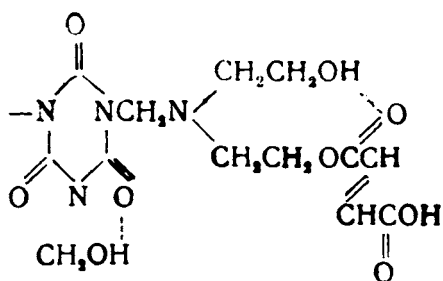
стие те функциональные группы, у которых больше вероятности находится в свободном—не ассоциированном состоянии. Можно полагать, что взаимодействием соединения III (1.3-бис-диэтилоламинометил-5-метилолизоцианурат) с малеиновым ангидридом (МА) при их мольном соотношении, равном 1:2, должны образоваться соединения с концевыми карбоксильными группами:



Наличие поглощения в областях $1675\text{--}1685\text{ см}^{-1} > \text{C}=\text{O}$ симм-триазина и $3000\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ (ассоциированных и свободных OH групп) в ИК-спектрах соединения V свидетельствует о возможности циклообразования за счет водородной связи между этилольной группой OH и сложно-эфирной карбоксильной группой заместителей амина. После взаимодействия МА с одной из этилольных групп амина в стерическом отношении создается неблагоприятное состояние (существенно повышается энтропийный фактор) для реакции второй этилольной группы этого же амина с МА. Учитывая вышесказанное, наиболее вероятной можно считать структуру (6) в V.

Дальнейшим взаимодействием соединения V с борной кислотой получается олигомер структуры

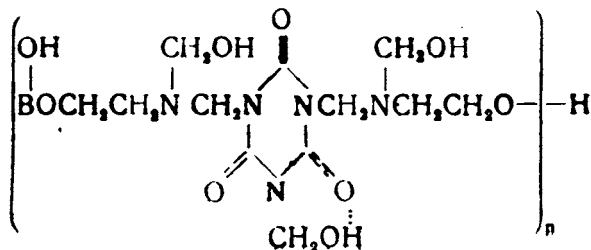
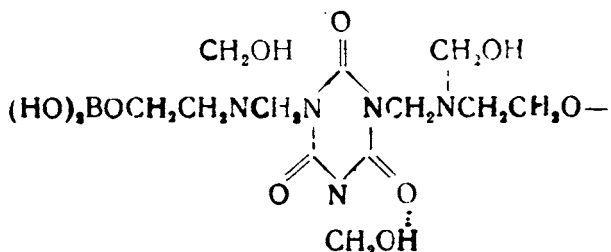




(VI)

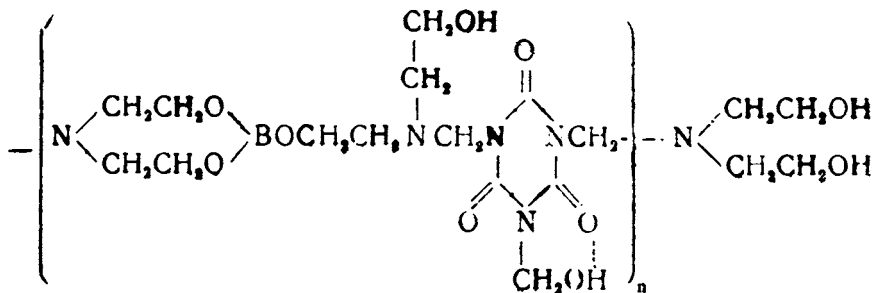
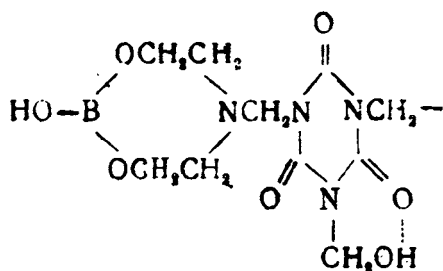
n = 1, 2, 3...

При реакции же соединений I и III с борной кислотой могут образоваться олигомеры следующей вероятной структуры:



n = 1, 2, 3...;

(VII)



n = 1, 2, 3...

90

(VIII)

Не исключается также возможность образования циклов в соединении VII (аналогично соединению VIII), если температуру реакции его образования повысить на $15 \pm 20^\circ\text{C}$.

Соединения I—VIII исследовались методами ИК-, ПМР-спектроскопий и элементарным анализом. Мол. массы этих соединений определялись криоскопическим методом.

Результаты анализов указанных соединений приводятся в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты спектральных анализов соединений I—VIII

Соединения	ИК-спектр, ν , см^{-1}	ПМР-спектр, δ , м. д.
1	2	3
I	763 (симм-триазин), 1170—1220 (C—N<), 1695 (>C=O симм-триазина) 2980 (C—H), 3350—3400 (—OH)	2,0—2,8 (т. N—CH ₂ —) 3,2—3,6 (т. CH ₂ OH) 4,0—4,2 (с. NCH ₂ N)
II	765 (симм-триазин), 1130—1230 (C—N<), 1695 (>C=O симм-триазина), 2985 (C—H), 3100—3430 (—OH)	2,1—2,67 (т. N—CH ₂) 3,15—3,55 (т. CH ₂ OH) 3,85—4,2 (с. NCH ₂ N) 4,5—4,75 (с. NCH ₂ OH)
III	763 (симм-триазин), 1690 (C=O симм-триазина), 1150—1220 (C—N<) 2990 (C—H), 3000—3440 (—OH)	2,25—2,7 (т. N—CH ₂) 3,1—3,6 (т. CH ₂ OH) 3,8—4,2 (с. NCH ₂ N) 4,38—4,8 (с. N—CH ₂ OH)
IV	763 (симм-триазин), 1160—1210 (C—N<), 1695 (>C=O, симм-триазина), 2995 (C—H), 3050—3450 (—OH)	2,15—2,7 (т. N—CH ₂) 3,2—3,6 (т. CH ₂ OH) 4,0—4,2 (с. NCH ₂ N) 4,4—4,8 (с. N—CH ₂ OH)
V	763 (симм-триазин), 1150—1220 (C—N<), 1690 (>C=O симм-триазина), 1640 (>C=C<), 1705—1730 (COO), 2985 (C—H), 3000—3450 (—OH)	2,1—2,65 (т. N—CH ₂) 3,15—3,6 (т. CH ₂ OH) 3,8—4,1 (с. NCH ₂ N) 4,2—4,5 (с. N—CH ₂ OH) 5,8—6,4 (д. HC=CH)
VI	765 (симм-триазин), 1020—1080 (B—O), 1140—1210 (C—N<), 1640 (HC=CH), 1695 (C=O симм-триазина), 1720 (COO), 2985 (C—H), 3000—3450 (—OH)	2,0—2,75 (т. NCH ₂) 3,2—3,7 (т. CH ₂ OH) 3,8—4,1 (с. NCH ₂ N) 4,3—4,7 (с. NCH ₂ OH) 5,9—6,5 (д. HC=CH)
VII	763 (симм-триазин), 1030—1080 (B—O), 1150—1230 (C—N<), 1695 (>C=O симм-триазина), 2990 (C—H), 3050—3450 (—OH)	2,1—2,8 (т. NCH ₂ —) 3,15—3,75 (т. CH ₂ OH) 3,9—4,1 (с. NCH ₂ N) 4,3—4,65 (с. NCH ₂ OH)
VIII	765 (симм-триазин), 1020—1085 (B—O), 1140—1220 (C—N<), 1695 (>C=O симм-триазина), 2990 (C—H), 3100—3400 (—OH)	2,0—2,75 (т. NCH ₂ —) 3,2—3,7 (т. CH ₂ OH) 3,8—4,1 (с. NCH ₂ N) 4,25—4,7 (с. NCH ₂ OH)

Экспериментальная часть. ИК- и ПМР-спектры сняты на спектрофотометрах Specord YR75 и Hitachi-Perkin-Elmer R-20B (60 МГц) соответственно. Мол. массы соединений I—VIII определялись криоскопическим методом [4]. В качестве растворителя для криоскопических измерений использовалась вода.

Циануровая кислота очищалась перекристаллизацией ее из воды. Ди- и моноэтаноламины отгоняли под вакуумом и использовали фрак-

Состав и свойства соединений I—VIII

Соединение	Мол. масса		Элементный состав, %						
	найдено	вычислено	найдено			вычислено			
			C	H	N	C	H	N	B
I	470 ± 20	480	44,7	7,3	17,8	45,0	7,5	17,5	—
II	360 ± 15	393	42,4	7,0	17,5	42,75	6,87	17,81	—
III	470 ± 30	438	39,9	6,6	19,3	41,1	6,85	19,18	—
IV	340 ± 20	365	39,2	6,1	19,3	39,45	6,3	19,18	—
V	610 ± 20	589	44,5	5,5	11,6	44,82	5,26	11,88	—
VI	1820 ± 40	1863	42,1	5,3	11,5	42,51	4,94	11,27	1,77
VII	1200 ± 30	1191	36,7	5,2	17,3	36,27	5,71	17,63	2,77
VIII	1210 ± 40	1221	41,6	5,8	17,6	41,28	6,06	17,2	2,7

Соединение

найдено

вычислено

Мол. масса

найдено

вычислено

Элементный состав, %

найдено

вычислено

формула

C

H

N

C

H

N

B

C

H

N

B

C

H

N

B

ции с пр^{20} для диэтанолamina (ДЭола), равным 1,4776, и моноэтанолamina (МЭола) — 1,4539 соответственно.

Использовали борную кислоту марки «чда», малеиновый ангидрид (МА) марки «хч». Применяли 38% водный раствор формальдегида.

1,3-ди [N(метилол, этилол) метил]-5 метилолизоцианурат (I). В реактор загружали 0,1 моля циануровой кислоты, 0,62 моля формальдегида (в виде 38% водного раствора) и 20 мл воды.

При перемешивании температуру доводили до 50—55°C. После растворения циануровой кислоты постепенно в реактор вводили 0,2 моля МЭола, температуру реакционной массы доводили до 80—85°C и продолжали перемешивание при указанной температуре в течение 3,5—4 часа. Затем под вакуумом отгоняли воду с непрореагировавшим формальдегидом и прозрачную, вязкую массу неоднократно промывали эфиром и ацетоном. После чего растворяли в метиловом спирте, фильтровали и из фильтрата отгоняли спирт. Сушили под вакуумом при 60—65°C до постоянной массы. Продукт—прозрачная, высоковязкая масса желто-коричневого цвета. Выход—95%. Растворяется в воде, в спиртах, ДМФА, ДМСО и др.

1, 3, 5-трис [N(метилол, этилол)метил] изоцианурат (II). При 50—55°C в присутствии 20 мл воды проводили взаимодействие между 0,1 моля циануровой кислоты и 0,62 моля формальдегида. После растворения циануровой кислоты и образования однородной массы в реактор постепенно вводили 0,3 моля МЭола. Дальше все как в предыдущем случае. Продукт—прозрачная, высоковязкая масса коричневого цвета. Выход—97,5%. Растворяется в воде, спиртах, ДМФА, ДМСО и др.

1,3-ди [N(диэтилол)метил]-5 метилолизоцианурат (III). Аналогично примеру I, только с разницей, что вместо МЭола использовали 0,2 моля ДЭола. Продукт—прозрачная, высоковязкая масса желто-коричневого оттенка. Выход—94,8%. Растворяется в воде, спиртах, ДМФА, ДМСО, сложных эфирах и др.

1,3,5-трис [N(диэтилол)метил] изоцианурат (IV). Как в примере II, только с той разницей, что вместо МЭола использовали 0,3 моля ДЭола. Продукт—прозрачная, высоковязкая масса коричневого цвета. Выход—98%. Растворяется в воде, спиртах, сложных эфирах, ДМФА, ДМСО и др.

1, 3-ди [N(этилол, моноэтилмалеинат)метил]-5 метилолизоцианурат (V). Реакцию между 0,1 моля соединения III и 0,2 моля малеинового ангидрида (МА) проводили при 90—95°C в течение 2,5—3 часа. В процессе реакции реакционная масса окрашивалась в золотисто-желтый цвет. После истечения указанного времени реакционную массу охлаждали, неоднократно промывали хлороформом и ацетоном. Сушили под вакуумом при 50—55°C до постоянной массы. Выход—87%. Высоковязкий, золотисто-желтого цвета продукт хорошо растворяется в воде, ДМФА, ДМСО, органических кислотах, частично—в спиртах, диоксане и др.

Олигомер (VI). В реактор загружали 0,1 моля соединения V и 70 мл диметилформамида. При перемешивании температуру повысили до 35—40°C. Получили прозрачный, оранжевого цвета раствор соединения V в ДМФА. После чего постепенно в реактор вводили 0,1 моля борной кислоты, температуру реакционной массы доводили до 80—85°C и продолжали перемешивание при указанной температуре в течение 1,5—2,0 часа. Затем под вакуумом отгоняли диметилформамид и прозрачную, вязкую массу неоднократно промывали хлороформом и эфиром. Сушили под вакуумом при 50—55°C до постоянной массы. Продукт—прозрачная, высоковязкая, огненного цвета масса. Выход—93%. Растворяется в воде, ДМФА, ДМСО, частично—в спиртах, диоксане и др.

Олигомер (VII). 0,1 моля соединения I и 0,1 моля борной кислоты перемешивали при $80 \div 85^\circ\text{C}$ и постепенно температуру реакционной массы доводили до $110 \div 115^\circ\text{C}$ в течение $1 \div 1,5$ часа. При указанной температуре перемешивание проводили еще $1,5 \div 2$ часа. В процессе реакции выделяется вода, которую отделили отгонкой. Затем охлаждали и тщательно промывали эфиром, ацетоном и абсолютированным этиловым спиртом. Сушили под вакуумом при $50-55^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Продукт—прозрачная, аморфная масса светло-коричневого цвета. Выход—85%. Растворяется в воде, ДМФА, ДМСО, частично—в сложных эфирах, органических кислотах и др.

Олигомер (VIII). Аналогично предыдущему примеру, только с той разницей, что 0,1 моля соединения III взаимодействует с 0,1 моля борной кислоты. Выход—87%. Продукт—прозрачная аморфная масса огненного цвета. Растворяется в воде, ДМФА, ДМСО, сложных эфирах, органических кислотах и др.

*Кафедра физической и
коллоидной химии*

Поступила 23.04.1987

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. Франции 2082651. Поликонденсация с фульфинуровыми ядрами и их применение для получения полимеров (М. Бюнсон, Д. Дюран.—опубл. в о/т: Промышленная собственность, 1971, № 49).
2. Ерицян М. Л., Габриелян С. М., Ерицян Н. П. Исследование реакции циануровой кислоты с формальдегидом и аминами.—Арм. хим. ж., 1983, т. XXXVI, № 3, с. 197.
3. Ерицян М. Л., Карамян Р. А., Ерицян Н. П., Сагателян Ш. А. и Карапетян К. А. Исследование реакции между производными изоциануровой кислоты и диметилхлорсиланом.—Арм. хим. ж., 1984, т. XXXVII, № 3, с. 193.
4. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 212.

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել է ցիանուրաթթվի, ամինաալիբոլների և մրջնալդեհիդի միջև ընթացող ռեակցիաները, ելանյութերի տարբեր մոլային հարաբերության դեպքում: Ռեակցիաների հետևանքով առաջացող N-ալկիլոլ իզոցիանուրատները օգտագործվել են բորաթթվի հետ ռեակցիոնունակ ֆունկցիոնալ խմբերով օլիգամերների սինթեզի ժամանակ:

Սինթեզված միացությունները ուսումնասիրվել են անալիզի ֆիզիկա-քիմիական մեթոդներով:

SUMMARY

The reactions between cyanuric acid, aminoalcohols and formaldehyde have been studied at different molar ratios of the reagents. The products of the reactions N-alkylol isocyanurates have been obtained. They have been used to synthesize with boric acid oligomers containing reactive functional groups. The physico-chemical properties of the synthesized compounds have been investigated.