

был использован толуол.

Установлено, что катионит неэффективен из-за низкой активности и селективности. Гомогенные катализаторы проявляют высокую

активность, однако использование серной кислоты приводит к образованию значительных количеств нежелательных побочных продуктов.

Список литературы

1. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона.– М: Палеотип, 2006.– 244с.
2. Glos M. Pat. US 7767769 (2010) DE//European Patent Office.
3. Яковлева Ю. В., Демидов П.А., Потехин В.В., Потехин В.М. // Известия СПбГТИ (ТУ), 2015.– №29.– С.31–35.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ТЕТРА-N-МЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛА

А.А. Жортарова¹, Е.К. Тайшибекова¹, С.Ю. Панышина²,
Е.В. Минаева¹, Д.Ю. Горбач¹, Б.К. Макин¹

Научные руководители – д.х.н., профессор Л.К. Салькеева¹; к.х.н. доцент Е.А. Мамаева²

¹Карагандинский государственный университет
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, electrochemistry99@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, elena2009mamaeva@yandex.ru

Гликолурил(I), являясь по своей природе бициклической бисмочевинной, может вступать по аналогии с мочевиной в сходный процесс поликонденсации с формальдегидом, давая в последующем полимерные продукты. Но, в отличие от мочевины – гликолурил полифункционален и представляет собой каркасное соединение, следовательно он будет давать полимеры с принципиально новыми свойствами, изучение которых может привести к созданию нового поколения полимеров [1].

В настоящее время наименее изучены бициклические бисмочевины, которые в своей структуре содержат N-метилольные группы. N-метилпроизводные бициклических бисмочевин прежде всего привлекательны тем, что благодаря высокой их реакционной способности они могут выступать с одной стороны синтонами для новых гетероциклических систем, а с другой стороны – превосходными мономерами для новых полимеров [2].

Эффективные стабилизаторы для природных и синтетических полимерных продуктов N-гидроксиметилгликолурил легко образуется взаимодействием гликолурила и формальдегида в щелочной среде. Исследователи [3] показали, что гликолурил(I) при взаимодействии с 40%-ным водным раствором формалина при температуре 50 °С в присутствии NaOH до установления показателя pH 9–10 и перемешивании в течение

2 ч. с достаточно высоким выходом (70%) образуется тетраметилолгликолурил(II).

Необходимо отметить, что тетра-N-метилолгликолурил является водорастворимым, что отличает его от большинства производных 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0.]октан-3,7-диона, но плохо растворим в большинстве органических растворителях.

Ранее [4–5] нами была показана возможность фосфорилирования 2-амино-4-фенилтиазола реакцией переамидирования тетраэтилдиамдо-трет-бутилфосфитом. Проведение аналогичной реакции переамидирования с тетра-N-метилолгликолурилом представляло значительный интерес. Реакцию фосфорилирования тетра-N-метилолгликолурила тетраэтилдиамдо-трет-бутилфосфитом проводили в среде этилацетата с одновременной отгонкой диэтиламина. В ходе реакции нами были установлены условия фосфорилирования. Выделенный в процессе получения диэтиламин был идентифицирован с помощью пропускания сухого HCl. Полученный гидрохлорид диэтиламина соответствует стехиометрии реакции, это значит что реакция фосфорилирование протикает по двум атомам водородам.

В результате был выделен маслянистый продукт 2,6-ди-(N-диэтиламиндометилфосфато)-2,4,6,8 тетра азобицикло[3.3.0.] октан-3,7 дион(III). В ходе подборки растворителя для

кристаллизации была использована смесь этилацетата и этилового спирта в соотношении 1:1. В ИК-спектре соединения полученного вещества присутствуют полосы поглощения в области 1100 см^{-1} и 1274 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям C–O–C и P=O связей соответственно. Полоса поглощения C=O проявляется в области 1700 см^{-1} , а в области 2573 см^{-1} проявляется полоса поглощения P–H связи. Колебания N–H связи отнесена полоса поглощения в области 3109 см^{-1} , температура плавления полученного соединения составляет $168\text{ }^\circ\text{C}$.

Реакции замещения наиболее характерны для хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора. Эти реакции чрезвычайно легко протекают с большинством обычных нуклеофильных реагентов: спиртов, меркаптанов, фенолов и аминов. Необходимо отметить, что взаимодействие хлор ангидридов кислот трехвалентного фосфора и соединений типа P–Э (где Э = N, O, S) имеют противоположные зависимости легкости протекания от нуклеофильности реагента.

С целью дальнейшего изучения реакционной способности тетра-N-метилолгликолурила в реакциях фосфорилирования проведено взаимодействие исходного вещества с треххлористым фосфором. Фосфорилирование приводилось в достаточно мягких условиях в среде гексана при нагревании. Учитывая предположительный экзотермический эффект, который возможен при реакциях такого типа нами было принято решение начать прикапывание треххлористого фосфора в охлажденный от 0 до $10\text{ }^\circ\text{C}$ раствор тетра-N-метилолгликолурила в гексане. В ходе реакций был замечен незначительный экзотермический эффект. Реакцию проводили до полного растворения

полученного вещества в гексане.

Контроль реакции вели методом ТСХ. В ИК-спектре полученного вещества (IV) присутствует полоса поглощения в области 1242 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям P=O. Полоса поглощения в области 1700 см^{-1} свидетельствует о присутствии C=O связи. В области 2250 см^{-1} обнаруживается полоса поглощения, соответствующая полосе поглощения, отнесенная к колебаниям P–H.

Более детальный подход к подборке условий реакции позволил нам провести реакцию в течение 2-х недель. Было выделено кристаллическое вещество желтого цвета 2,6-ди-(N-метилхлорфосфато)-4,8-хлорметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3.7-дион (IV), температура плавления которого $240\text{ }^\circ\text{C}$.

Методика получения 2,6-ди(N-диэтиламинометилфосфато)-2,4,6,8 тетраазобицикло-[3.3.0.] октан-3.7 дион (IV)

К $3,77\text{ г}$ ($0,0152\text{ моль}$) тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфита добавляли 6 г ($0,0076\text{ моль}$) тетра-N-метилолгликолурил в 500 мл этилацетата. Реакционную смесь нагревали до полной отгонки выделяющегося диэтиламина, количество которого соответствует стехиометрии реакции 1 г (93%). Выделяющийся диэтиламин был идентифицирован в виде гидрохлорида диэтиламина с т.пл. $222\text{ }^\circ\text{C}$ (справочные данные $221\text{ }^\circ\text{C}$). Свободный диэтиламин был получен нейтрализацией щелочью с т.кип. $54\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$, $n_d^{20}=1,3894$ (справочные данные т. кип. $55,5\text{ }^\circ\text{C}$, $n_d^{20}=1,3873$). Полученное вещество очищали перекристаллизацией из бензола. Выход продукта составил $2,6\text{ г}$ (80%), т. пл. $168\text{ }^\circ\text{C}$.

Список литературы

1. Тайшибекова Е.К. Фосфорорганические производные на основе аминотиазолов и гликолурила. Дисс. на соиск. учен. степ. д-ра. филос. (PhD) по напр. химия.– Караганда: Карагандинский гос. университет им Е.А.Букедова, 2015.– 167.с.
2. Акыев Д., Лебедев О.В., Пивина Т.С. Пространственное строение бициклических бисмочевин // Изв.АН СССР. Серия «Химия», 1989.– №9.– С.2024–2028.
3. Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Шибеева А.К. Синтез некоторых полифункциональных производных гликолурила – удобных син-
4. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В. Новые эфирамины кислот Р (III) на основе 2-амино-4-фенилтиазола // ЖОХ, 2005.– Т.75.– №12.– С.2065–2066.
5. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Кокжалова Б.З. Реакции диэтиламино-(4-фенилтиазолил-2-амидо)-трет-бутилфосфита с электрофильными реагентами // ЖОХ, 2006.– Т.76.– №9.– С.1456–1459.