

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ФУРФУРОЛЬНО—
КАРБАМИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ. СООБЩЕНИЕ I

Высокая полифункциональность фурановых соединений обусловила их использование для получения полимеров, обладающих универсальной химической стойкостью и повышенной деформационной теплостойкостью.

Фурановые полимеры нашли широкое применение в качестве связующих для стеклопластиков, клеев, наполненных пластмасс. Материалы на их основе используются в различных областях техники и отраслях промышленности.

В работе [1] показана возможность получения плавких фурфурольно-карбамидных олигомеров. Интерес представляло исследование механизма их образования, химических превращений фурансодержащих соединений.

Сложная структура фурфурола и полученных на его основе олигомеров несколько затрудняет применение обычных методов исследования образующихся продуктов. Многофункциональность этих соединений не позволяет однозначно судить, за счет каких функциональных групп и связей происходит образование олигомеров и их отверждение. Использование модельных соединений дает возможность установить роль каждой реакционно способной группы в процессе образования олигомера и его отверждения. Поэтому нами для выяснения механизма взаимодействия между фурфуролом и карбамидом были использованы модельные соединения: 5-метилфурфурол и бензальдегид. Было установлено, что процесс взаимодействия фурфурола и его модельных соединений с карбамидом сопровождается выделением воды, что указывает на поликонденсационный характер образования олигомеров. Так, проведение реакции фурфурола с карбамидом при соотношении 1:1 максимальное количество выделившейся воды составляет 0,47–0,5 моль (рис. 1, кр. 1), а при доле фурфурола в сфере реакции, равной 2 моль, 0,98–1 моль (кр. 2). Интересно отметить, что заметное выделение ее (0,26 моль) наблюдается через 30 мин после окончания загрузки карбамида (кр. 1), в то время как к этому времени происходит более значительное исчерпывание фурфурола — до 0,6 моль (рис. 2).

Реакция 5-метилфурфурола и бензальдегида с карбамидом также сопровождается образованием такого же количества воды, как и в случае фурфурола: при взаимодействии 5-метилфурфурола с карбамидом при молярных соотношениях 1:1 и 2:1 выделяется соответственно 0,48–0,5 и 0,97–1 моль (рис. 1, кр. 3,4), а бензальдегида — при соотношении 1:1 — 0,45–0,5 моль (кр. 5). Но при использовании модельных соединений время начала выделения воды значительно удлиняется и составляет 23–24 мин (кр. 3,4,5) по сравнению с фурфуролом, где выделение воды наблюдается через 3–4 мин.

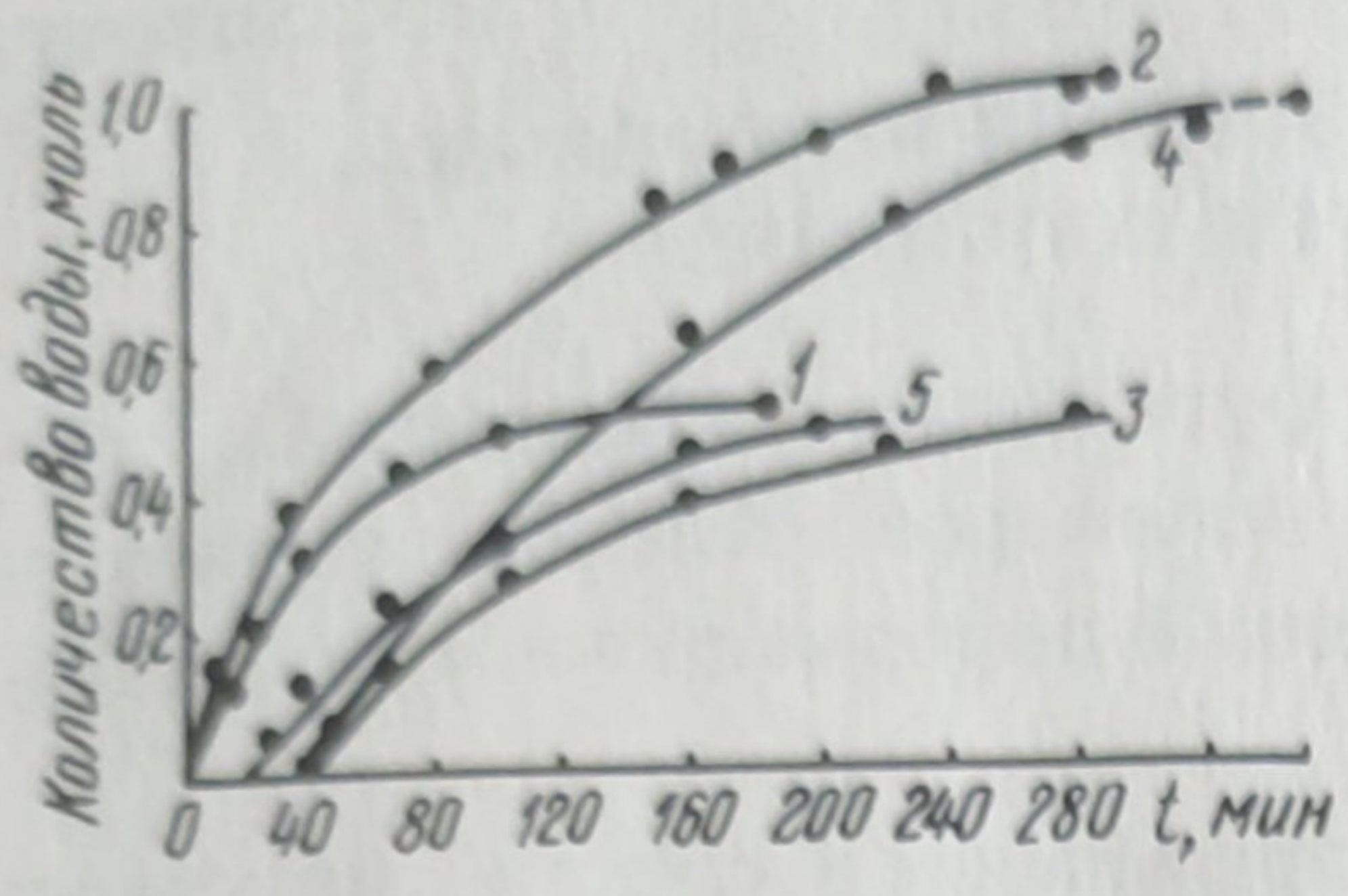


Рис. 1. Изменение количества реакционной воды в зависимости от продолжительности синтеза при температуре 130°C (в моль): 1,2 – фурфурол-карбамид 1:1 и 2:1, 3,4 – 5-метилфурфуролкарбамид 1:1 и 2:1; 5 – бензальдегид-карбамид 1:1.

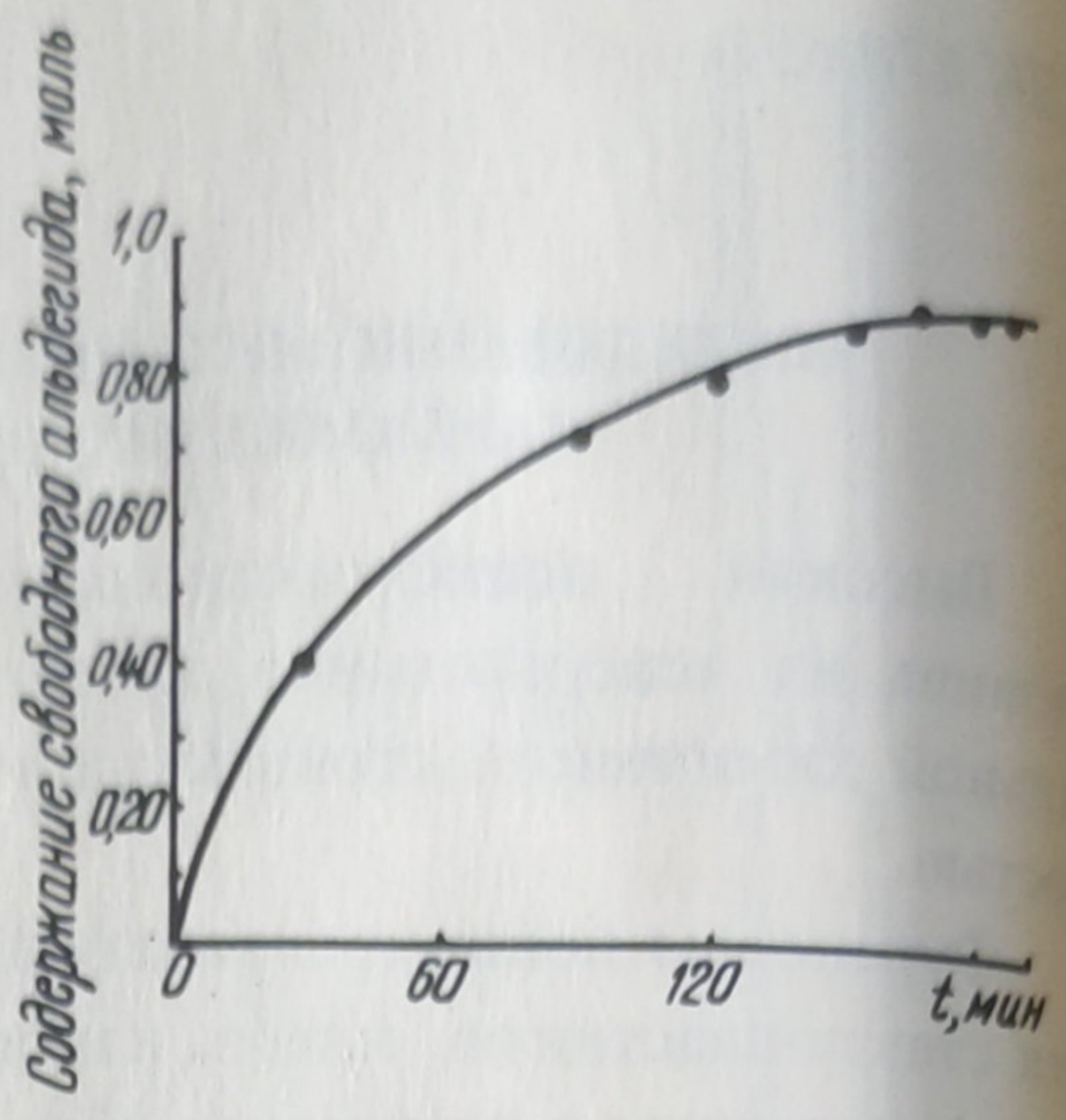
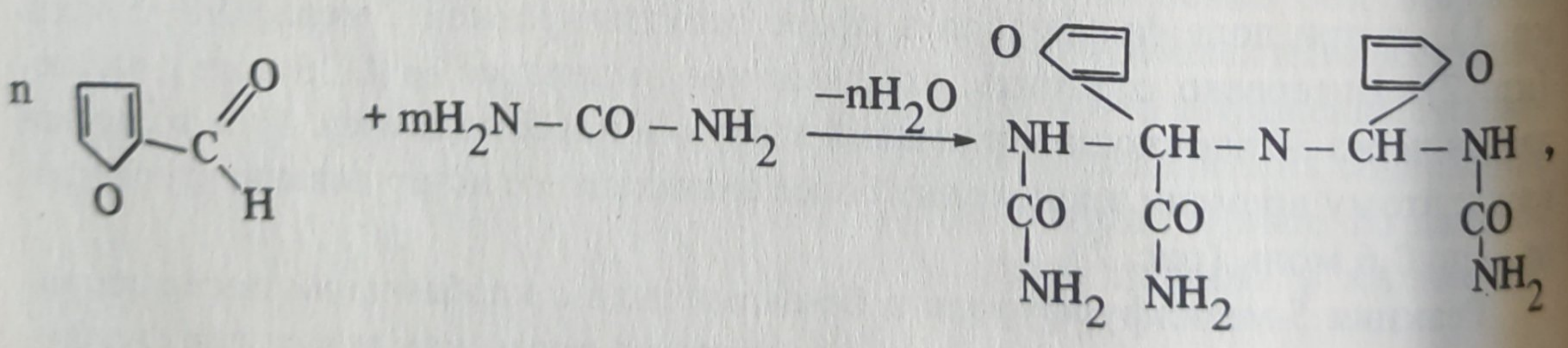


Рис. 2. Зависимость исчерпывания фурфура от продолжительности синтеза при соотношении фурфура к карбамиду 1:1 (с постоянным отгоном летучих).

В связи с тем что по вопросу химизма взаимодействия фурфура с карбамидом в литературе имеются данные противоречивого характера, была предпринята попытка выделения первоначальных продуктов реакции, образование которых, возможно, имеет место на промежуточных стадиях синтеза. Конденсация фурфура с карбамидом при найденной нами оптимальной температуре 130°C не дает возможности выделить промежуточные продукты из-за большой скорости протекания реакции (рис. 1, кр. 1–2; рис. 2), поэтому синтез проводился при более низких температурах. Осуществление реакции при температуре 90°C и молярном соотношении 1:1 приводило к образованию твердой желтой массы. Характеристика очищенного продукта (ФК-1П) отражается в табл. 1.

Полученные опытные данные, а также ИК-спектроскопические исследования показали, что данный процесс может быть представлен схемой:



где $n = 2, m = 3$.

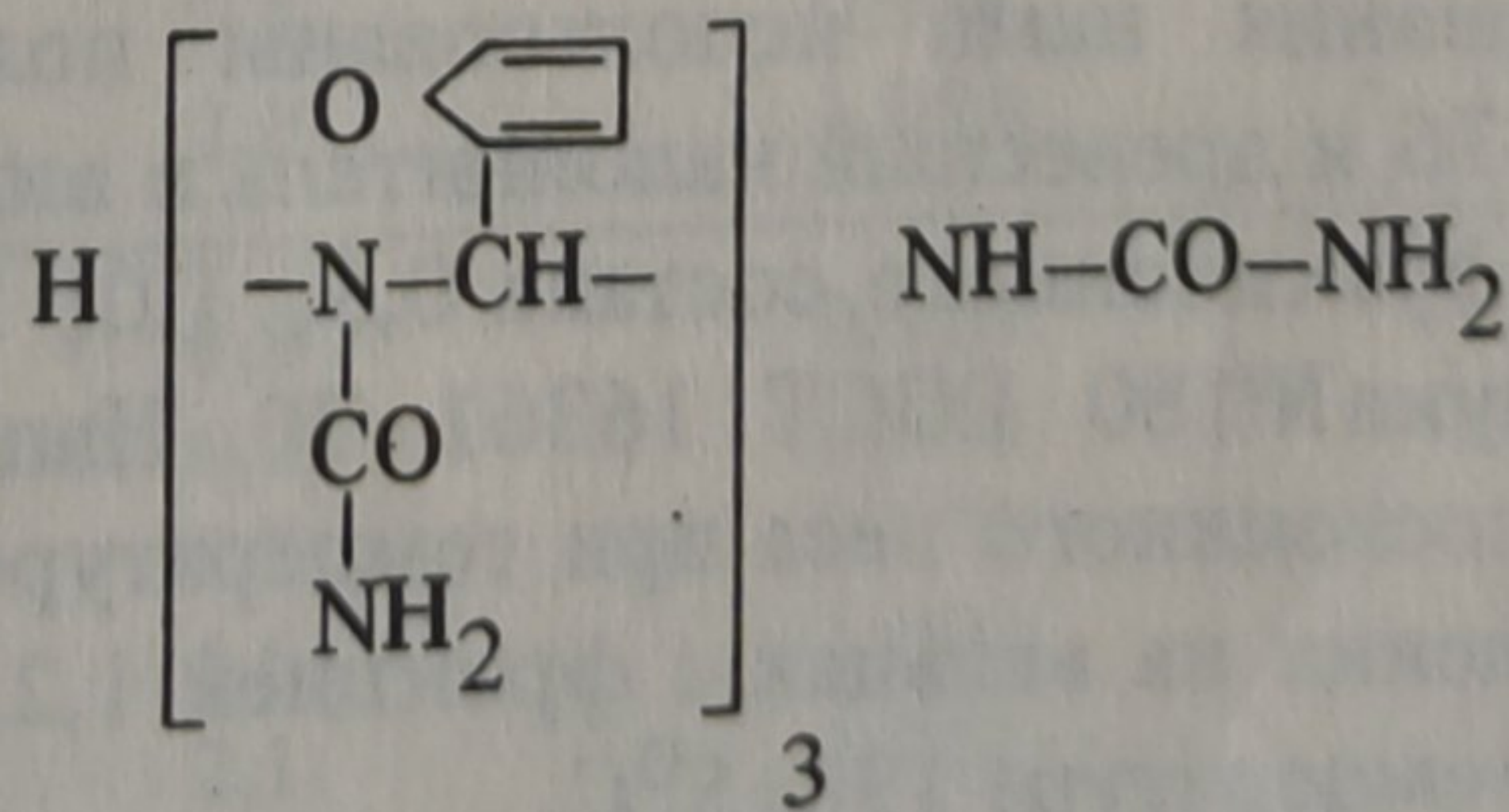
Обнаружены полосы поглощения, соответствующие колебаниям СН-групп гетероцикла: 750 cm^{-1} , 810–820, 890, 940, 1080, 1155, 1390 cm^{-1} ;

Табл. 1. Характеристика продуктов, синтезированных при температуре 90°C и молярном соотношении 1:1 и 2:1

Показатель	Соотношение, моль	
	1:1 (ФК-1п)	2:1 (ФК-2п)
Выход, %	4	9
Элементарный состав, %:		
C найдено	46,5	47,77
C вычислено	45,0	48,1
N найдено	25	23,9
N вычислено	25	23,6
H найдено	4,77	4,66
H вычислено	5,67	4,62
Бромное число		
найдено	200	215
вычислено	190,5	202
Температура плавления, °C	167-169	171-173
Растворимость	Растворяется в диметилсульфоксиде, ледяной уксусной кислоте и др.	

наличие полосы в области 1020 см^{-1} характерно для связи $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ фуранового кольца; двойные связи гетероцикла характеризуются двумя полосами в областях 1550 и 1590 см^{-1} . Полосы в областях 1310 и 1640 см^{-1} соответствуют деформационным и валентным колебаниям группы $-\text{NH}-$, а 1670 см^{-1} — для карбонильной группы $> \text{C}=\text{O}$ амидов (1660 см^{-1}), которая несколько сдвинута за счет влияния ненасыщенного фуранового кольца. Три сложные полосы, отвечающие 3300 см^{-1} , 3360 и 3400 см^{-1} , образованы в результате наложения полос поглощения валентных колебаний $-\text{NH}_2$ -групп, находящихся на конце цепи, и $-\text{NH}$ -групп — внутри молекулы. Полосы при 3440 и 3490 см^{-1} соответствуют колебаниям группировок $-\text{NH}-\text{CO}$ - и $-\text{CO}-\text{NH}_2$.

Анализ продукта (табл. 1), полученного реакцией при соотношении 2:1 (ФК-2п), показывает, что указанному соединению ближе всего соответствует структура



Образование ее можно представить по предлагаемой схеме 1 (при $n=3$, а $m=4$).

ИК-спектроскопические исследования ФК-2п показали идентичность спектра данного соединения и спектра вышерассмотренного ФК-1п. Возможность образования подобной структуры предполагается и другими авторами [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каменский И.В., Зинович З.К. Синтез и исследование плавких фурфурольно-карбамидных олигомеров. – Химия и технология органических веществ и высокомолекулярных соединений. М., 1972, № 20, с. 164–167.
2. Пономарев А.А. Синтезы и реакции фурановых веществ. – Саратов, 1960.
3. Cherkasov W., Lodos J. Boletin sobre los derivados, 1968, N 2, p. 6–9.