

УДК 541.64 : 542.954 : 547(281 + 655.1 + 562.1)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ АЗИДОВ
И ЭТЕРИФИЦИРОВАННЫХ (ЦИННАМОИЛИРОВАННЫХ) АЗИДОВ
ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛА И α -НАФТОЛА
С АЛЬДЕГИДАМИ***Г. А. Воскобойник, Н. Г. Гришанова, Э. Б. Соболева,
А. В. Рябов, Ю. И. Федоров*

За последнее время в радиоэлектронике, точной механике, оптике и других отраслях промышленности широкое применение получили полимерные соединения, претерпевающие изменения в процессе воздействия на них активничных лучей [1—4].

Представляет интерес изучение соединений и механизма процессов реакции фотолитического разложения и разложения действием электронного пучка азидов и этерифицированных (циннамоилированных) азидов продуктов конденсации фенола (α -нафтола) с альдегидами.

С этой целью нами синтезированы и исследованы азиды и этерифицированные азиды продуктов конденсации фенола, n -замещенных фенолов и α -нафтола с рядом альдегидов (от C_1 до C_{17}). Необходимость такого набора этерифицированных азидов продуктов конденсации вызвана тем, что технологические свойства соединений, в частности светочувствительность, адгезия пленок полимеров к подложкам, эластичность, растворимость в органических растворителях, разрешающая способность, структура, термостойчивость и т. д. значительно зависят от полимерной основы. Увеличение длины n -алкильного заместителя в продуктах конденсации фенола с формальдегидом приводит к лучшей их растворимости в углеводородах и эластичности [5]. Введение галогенов в цепь полимера повышает их кислотоустойчивость, а замена фенолов на нафтол способствует термоустойчивости [6].

Синтез проводили в несколько стадий: получение продуктов конденсации, нитро-, амина-, диазо- и азидосоединений [7] и этерификация азидов продуктов конденсации фенолов и α -нафтола с альдегидами хлорангидридом коричной кислоты [8].

Поликонденсацию фенола (α -нафтола) с параформальдегидом катализировали алюминием, активированным сулемой, аналогично патентным данным [9]. Галонидирование проводили по методике [10].

Синтезированные олигомеры имели молекулярный вес 1000—1500. Этерификацию гидроксильных групп проводили на 100%, что подтверждено аналитически [11] и методом ИК-спектроскопии.

Цвет продукта после перекристаллизации колеблется от светлого до темно-коричневого.

Методом ИК-спектроскопии оценивали введение в олигомеры функциональных групп [12—14], в частности, азидных, имеющих максимумы поглощения при ~ 2126 и 1260 см^{-1} ; циннамоильных, связь $C=C$ которых дает полосу поглощения при $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 1 представлены ИК-спектры этерифицированного азида продукта конденсации фенола с формальдегидом. Максимумы поглощения при ~ 2920 и 2860 см^{-1} соответствуют антисимметричным и симметричным колебаниям метиленовых групп и их производных. В области $650—$

850 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения при $\sim 670, 712, 770$ и 840 см^{-1} , характеризующие внеплоскостные деформационные колебания 1, 2 и 3-замещенных ароматических ядер. Полосы поглощения в диапазоне $3030\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ вызваны валентными колебаниями СН-связи бензольного кольца. Асимметричным валентным колебаниям групп =C-O-C соответствуют полосы поглощения при 1210 и 1250 см^{-1} .

В процессе облучения олигомеров актиничными лучами происходит разрушение азидных группировок с выделением азота, на что указывает исчезновение полос поглощения при 2126 и 1260 см^{-1} .

В ходе фотолитического превращения, видимо, образуются нитрены, в основном реагирующие как бирадикалы, давая имино- и аминоксоединения, которым соответствуют вновь образующиеся полосы поглощения при

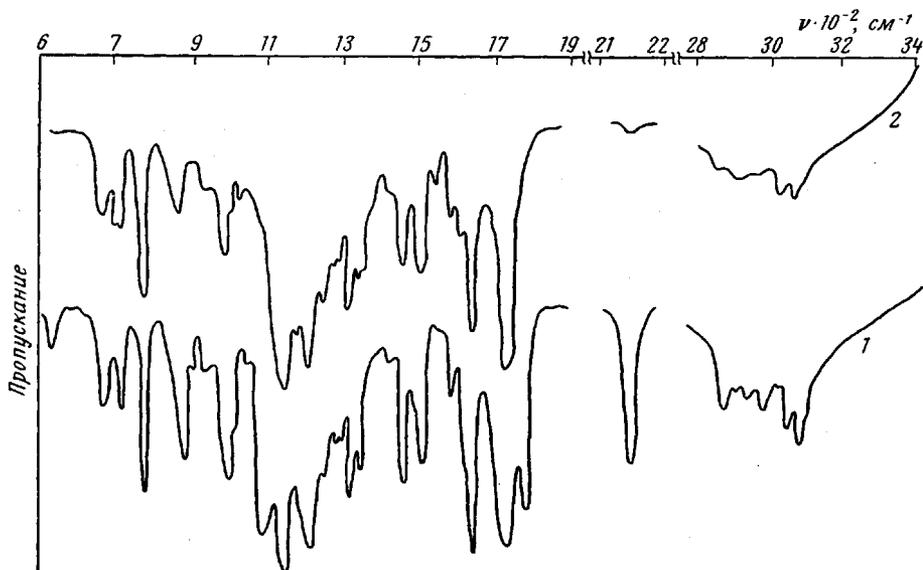


Рис. 1. ИК-спектры этерифицированного (цианмоидированного) азида продукта конденсации фенола с формальдегидом до облучения (1) и в процессе облучения (2)

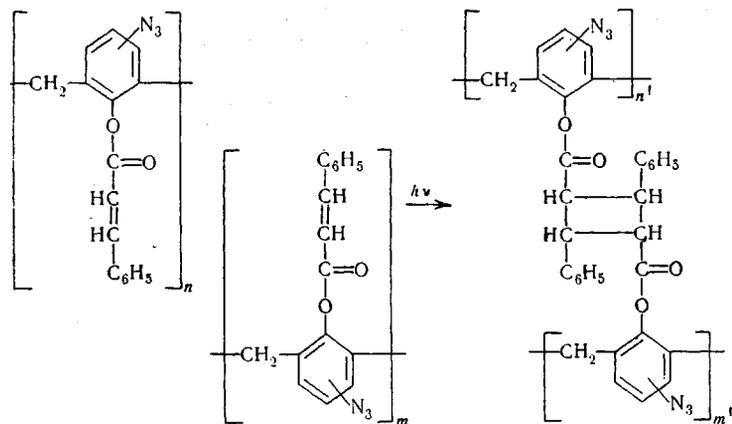
$1347, 1530$ и 3200 см^{-1} . Возможно также образование внутри- и межмолекулярных циклов [15].

В ИК-спектрах (рис. 1) в процессе облучения появляется полоса поглощения 708 см^{-1} , соответствующая монозамещенному бензолу без сопряженных связей, как у труксиновой или труксиловой кислоты [16]. Интенсивность этой полосы растет с увеличением времени экспонирования. Заметно падение интенсивности или полное исчезновение полос поглощения, характеризующих связь C=C ($1640, 1580, 1310$ и 985 см^{-1}).

Характерная для необлученных этерифицированных азидов полоса поглощения при 1710 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям карбонильной группы сложноэфирной связи, находящейся в сопряжении с двойной связью, в процессе облучения смещается в более коротковолновую область (до 1735 см^{-1}), что, видимо, связано с реакцией раскрытия двойной связи и нарушением сопряжения в системе.

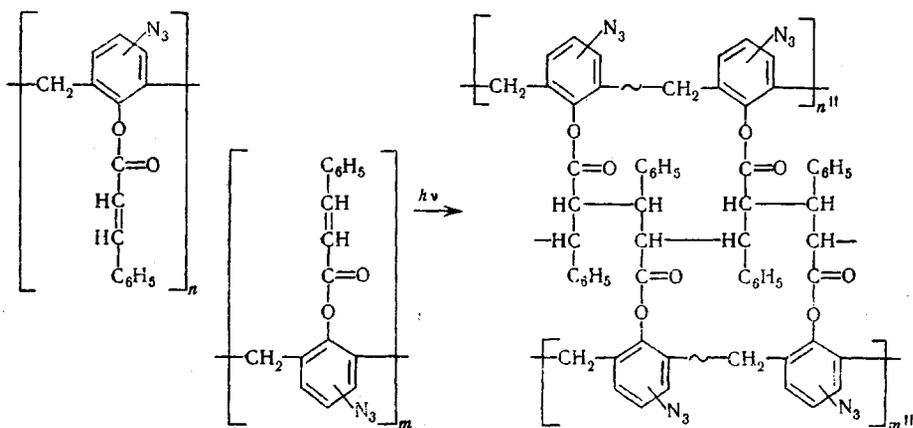
В ходе фотолитической реакции исчезает интенсивная полоса при 1770 см^{-1} , соответствующая второму типу карбонильного поглощения.

Исходя из анализа ИК-спектров изучаемых олигомеров, мы предполагаем, что один из процессов фотохимического воздействия на них связан с раскрытием связей C=C через образование бирадикалов при последующей циклизации системы



Ранее нами были определены значения квантовых выходов для поливинилиннамата [17]. При температуре 25—90° их значения изменяются от 1,63 до 13,5, что указывает на цепной механизм реакции, который усиливается разложением азидной группировки.

Мы предполагаем, что изучаемые нами реакции также идут по цепному механизму



Для идентификации исследуемых соединений снимали УФ-спектры циннамоилированных азидов продуктов конденсации фенола и α -нафтола с альдегидами (концентрация 0,003—0,006 моль/л; толщина кюветы 0,061 мм) на СФ-4 в диапазоне длин волн 230—400 мкм (табл. 1).

Таблица 1

Идентификация азидов и этерифицированных азидов некоторых продуктов конденсации

Альдегиды	Фенол		α -Нафтол	
	максимумы поглощения (ммк), соответствующие			
	азиду	этерифицированному азиду	азиду	этерифицированному азиду
Формальдегид	232; 295	278	—	275
Ацетальдегид	237; 280; 380	287	241	275
Пропионовый альдегид	235; 282	278	239; 285	286
Масляный альдегид	237; 280	280	242	277
Бензальдегид	236; 276; 365	278	240	275
Коричный альдегид	237; 275	282	241	283
Анисовый альдегид	240; 276	289	240	286
Фенилацетальдегид	237; 280; 360	280	—	283

Для циннамоильных групп продуктов конденсации фенола (α -нафтола) с альдегидами наблюдается максимум поглощения в диапазоне 260—300 мкм, который соответствует эфирной группировке коричной кислоты (272 мкм) [18], но с некоторым сдвигом за счет введения азидных групп.

На указанные полосы поглощения частично накладываются полосы, соответствующие азидам (максимумы поглощения в интервалах 230—250, 270—285 и 370 мкм). Для подтверждения были сняты также УФ-спектры азидов продуктов конденсации без эфирных группировок.

Для изучения механизма процессов реакции фотолитического разложения были определены значения квантового выхода, порядка реакции и энергии активации фотопревращения азида продукта конденсации фенола с формальдегидом (АФФ).

При определении значений квантовых выходов использовали данные о скорости поглощения фотонов и химических превращений изучаемой системы. Значения квантового выхода определяли с помощью прибора, изготовленного из прозрачного кварца, с термостатированием раствора облучаемого продукта. В качестве источника УФ-света использовали лампу ПРК-2. Интенсивность ее излучения оценивали по актинометрической реакции разложения щавелевой кислоты, сенсibilизированной серно-кислым уранилом, квантовый выход которой соответствует 0,55 в области 220—400 мкм [19].

Скорость актинометрической реакции, определяемая в тех же условиях, что и фотопревращение АФФ, оказалась постоянной до полного исчезновения щавелевой кислоты.

Рассчитанное число фотонов, поглощенных актинометрической смесью, оказалось равным $13,7 \cdot 10^{15}$ квант/мл·сек. Для определения той части общего числа квантов, которая поглощается исследуемой системой, был снят УФ-спектр поглощения раствора АФФ в диоксане (концентрация 0,29 моль/л). Интенсивность света, поглощаемого раствором АФФ, соответствовала $5,1 \cdot 10^{18}$ квант/мл·сек.

Процент неразрушенных азидных групп в процессе исследования определяли методом ИК-спектроскопии (полоса поглощения 2126 см^{-1}).

Значения оптической плотности в зависимости от времени облучения и температуры сведены в табл. 2.

ИК-спектры исходного и облученного АФФ представлены на рис. 1.

На основании табл. 2 построена графическая зависимость оптической плотности от времени облучения для разных температур. К полученным кривым проводили касательные и определяли начальные скорости фотохимических реакций при разных температурах $w_i = dc_i / dt$.

Этот способ определения начальных скоростей выбран потому, что только в начальный момент на разложение не влияют продукты, образующиеся при фотораспаде АФФ.

Концентрацию исследуемого раствора в данный момент времени определяли из соотношения $c_t = c_{\text{исх}} \cdot D_t / D_{\text{исх}}$.

На основании полученных данных вычисляли квантовый выход по начальной скорости процесса $\gamma = w_i / N_{\text{hv}}$, где γ — квантовый выход; N_{hv} — число квантов света, поглощаемых исследуемым раствором.

Значения квантовых выходов, вычисленные при 25; 45; 65 и 85°, оказались равными 0,526; 0,94; 1,29 и 1,67 соответственно.

Из рассчитанных констант скоростей фотореакций можно заключить, что в начальный момент разложение АФФ подчиняется уравнению реакции первого порядка (рис. 2).

Таблица 2

Зависимость изменения оптической плотности от времени и температуры облучения АФФ (Оптическая плотность раствора 0,61; $c_{\text{исх}} = 0,29 \text{ моль/л}$)

Время облучения, мин.	Оптическая плотность при температуре, °С			
	25	45	65	85
5	0,580	0,560	0,540	0,52
10	0,543	0,513	0,497	0,49
15	0,520	0,480	0,450	0,43
20	0,486	0,433	0,407	0,407
30	0,440	0,390	0,350	0,32
60	0,275	0,190	0,140	
90	0,135			

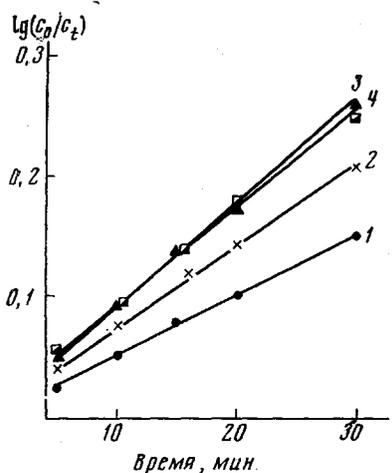


Рис. 2. Зависимость $\lg(c_0/c_t)$ от времени при 25 (1), 45 (2), 65 (3) и 85° (4)

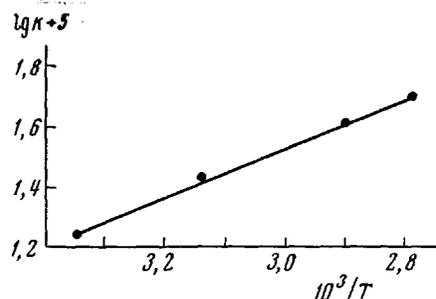


Рис. 3. Зависимость $\lg k + 5$ от обратной температуры

Из соотношения $E = 4,575 \cdot \lg \alpha$ и графической зависимости $\lg k + 5$ от $10^3/T$ (рис. 3) определяли энергию активации, оказавшуюся равной 3,65 ккал/моль.

Выводы

1. Синтезированы этерифицированные (циннамоилированные) азиды продуктов конденсации фенола, *n*-замещенных фенолов и α -нафтола с альдегидами (C_1-C_{17}).

2. Идентификация синтезированных соединений проведена методами ИК-, УФ-спектроскопии и аналитически.

3. Определены значения квантового выхода азида продукта конденсации фенола с формальдегидом, энергия активации и порядок реакции фотолитического разложения.

Институт химии при Горьковском государственном университете

Поступила в редакцию
3 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Y. Ku, L. C. Scala, J. Electrochem. Soc., **116**, 980, 1969.
2. M. Hatzakis, J. Electrochem. Soc., **116**, 1033, 1969.
3. V. Brouda, J. Electrochem. Soc., **116**, 1241, 1969.
4. S. Miyachi, K. Tanaka, I. S. Russ, Solis State Technol., **12**, 43, 1969.
5. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960.
6. Ю. И. Федоров, Диссертация, 1968.
7. Чехосл. пат. 94515, 1960.
8. Англ. пат. 717709, 1954.
9. Японск. пат. 6648, 1963.
10. Рабек, Космидер, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 250.
11. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1959, стр. 79.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957.
13. Применение спектроскопии в химии, под ред. Я. М. Варшавского, Изд-во иностр. лит., 1959.
14. К. Никаниси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
15. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, изд-во «Мир», 1968, стр. 384.
16. H. J. Bernstein, W. C. Yumbly, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1815, 1943.

17. Ю. И. Федоров, Г. А. Воскобойник, А. В. Рябов, В. П. Лебедев, *Высокомолек. соед.*, **Б10**, 611, 1968.
18. Л. М. Минск, Д. В. Смит, У. П. Ван Дейзен, Д. Р. Райт, *Химия и технол. полимеров*, 1960, № 11, 3; L. M. Minsk, J. V. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 302, 1959.
19. В. Нойес, В. Бекельхайд, *Методы фотохимического синтеза органических веществ*, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 34.

**INVESTIGATION OF PHOTOCHEMICAL REACTIONS
OF AZIDES AND ESTERIFIED (CINNAMOYLATED) AZIDES
OF THE CONDENSATION PRODUCTS OF PHENOL AND α -NAPHTHOL
WITH ALDEHYDES**

*G. A. Voskoboinik, N. G. Grishanova, E. B. Soboleva,
A. V. Ryabov, Yu. I. Fedorov*

Summary

A number of azides and esterified (cinnamoylated) azides of the condensation products of phenols and α -naphthol with aldehydes $C_1 = C_{17}$ have been synthesized and identified. To study the mechanism of photolytic decomposition the values of the quantum yield, reaction order and activation energy have been determined for the case of the azide of the condensation product of phenol with formaldehyde. Some possible schemes of reactions of the compounds studied under photolytic action are proposed.
