

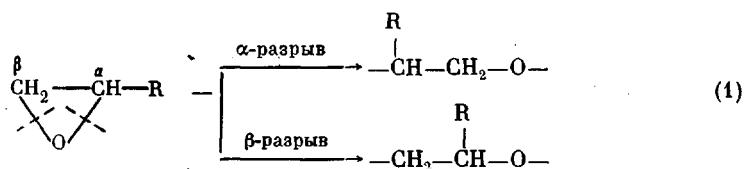
УДК 541.64:547 (422+562):543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАСКРЫТИЯ ЭПОКСИДНОГО ЦИКЛА В НЕКАТАЛИТИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  $\alpha$ -ОКИСЕЙ С ФЕНОЛАМИ И СПИРТАМИ МЕТОДОМ ЯМР  $^{19}\text{F}$**

**Комаров Б. А., Волков В. П., Бойко Г. Н.,  
Найдовский Е. С., Розенберг Б. А.**

Проведено исследование методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  трифторацетатов продуктов некаталитического взаимодействия фенилглицидилового эфира с фенолом и спиртами. Реакции проводили без растворителя при 140 и 180° в течение 4 и 78 ч соответственно. Показано, что в исследованных системах независимо от условий проведения и степени завершенности процесса наряду с нормальным происходит и аномальное раскрытие эпоксидного цикла при соотношении этих процессов, равном 4:3.

Раскрытие эпоксидного цикла у замещенных  $\alpha$ -окисей может протекать по двум направлениям



В зависимости от этого образуются концевые первичные ( $\alpha$ -разрыв) или вторичные ( $\beta$ -разрыв) гидроксильные группы.

Анализ сведений о катализитических реакциях замещенных  $\alpha$ -окисей показал [1–4], что  $\beta$ -разрыв преимущественно наблюдается при основном катализе. Кислотный катализ, особенно в присутствии протонодонорных соединений и в средах с высокой ионизирующей способностью, приводит в основном к  $\alpha$ -разрыву эпоксидного цикла. Некаталитическое взаимодействие замещенных  $\alpha$ -окисей с фенолами и спиртами в этом аспекте не изучено, что и явилось целью настоящей работы. В качестве объекта исследования выбрано взаимодействие фенилглицидилового эфира (ФГЭ) с фенолом. Для этой реакции знание о пути раскрытия эпоксидного цикла важно как для детального изучения механизма процесса, так и для понимания механизма отверждения эпоксидных олигомеров фенолформальдегидными смолами, осложняющегося наличием побочной реакции  $\alpha$ -окиси с образующимися спиртовыми группами [5].

Методика проведения реакции ФГЭ с фенолами, определение концентрации различных продуктов реакции общей формулы  $\text{PhO}(\text{CH}_2\text{CHO})_j\text{H}$ , где  $1 \leq j \leq 6$ , описаны в работе [6].

Условия опытов и характеристика олигомеров: I – концентрация реагентов, моль/л: ФГЭ – 2,08, фенол – 8,31, 140°, 4 ч, степень превращения эпоксидных групп 18,7%  $M_n = 320$ , содержание  $j$ -меров, мол. %:  $j = 1$  – 36,3, 2 – 56,7, 3 – 5,0, 4 – 2,0; II – концентрация реагентов, моль/л: ФГЭ – 4,96, фенол – 2,47, 180°, 78 ч, степень превращения эпоксидных групп 39%,  $M_n = 450$ , содержание  $j$ -меров, мол. %:  $j = 1$  – 18, 2 – 40, 3 – 30, 4 – 9, 5 – 3. Непрореагировавшие реагенты в обоих случаях отгоняли в вакууме (3,99 Па) при 100–110°.

Монофениловый эфир этиленгликоля (МФЭГ) марки ч. промывали 50%-ным раствором KOH, сушили  $\text{BaO}$ , пропускали через адсорбционную колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , затем перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 106–108° при 655 Па,  $d_{20}^{25}$  1,0929 г/мл. Лит. данные [7]: т. кип. 134–135° при 4,4 КПа,  $d_{20}^{22}$  1,1020 г/мл. 1,3-Дифениловый эфир глицерина (ДФЭГ) марки х.ч. дважды перекристаллизо-

ывали из абсолютного этилового спирта, т.пл. 80–81°, что соответствует данным работы [8].

Тетрахлорэтилен дважды перегоняли, причем второй раз над гидридом кальция, т. кип. 121–122°,  $n_D^{20}$  1,5050. Лит. данные [9]: т. кип. 121,2°,  $n_D^{20}$  1,50566.

Ангидрид трифторуксусной кислоты получали нагреванием трифторуксусной кислоты марки ч. с пяточью фосфора в эквимольном соотношении, т.кип. 38–40°  $n_D^{25}$  1,2674. Лит. данные [10]: т.кип. 38,5°,  $n_D^{25}$  1,2680.

Трифторацетаты (ТФА) фенола, МФЭЭГ, ДФЭГ и олигомеров I и II получали путем выдержки смеси гидроксилсодержащих соединений с тройным избыtkом ангидрида трифторуксусной кислоты при 20° в течение 10–15 ч и последующей отгонки избыточного ангидрида и образующейся кислоты при медленном нагревании до 90–100° в вакууме при 0,66–1,99 кПа.

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  получены на радиоспектрометре высокого разрешения РЯ-2305 при 20°, рабочая частота 56,45 МГц. В качестве внутреннего эталона использовали трифторуксусную кислоту (ТФУК).

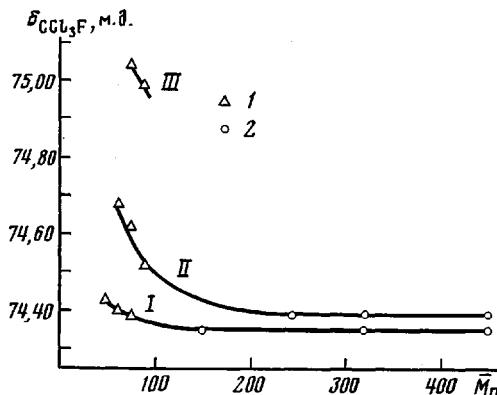


Рис. 1. Зависимость величин химического сдвига ЯМР  $^{19}\text{F}$  в  $\text{CF}_3$ -группе ТФА насыщенных спиртов от их ММ для первичных (I), вторичных (II) и третичных (III) спиртов: 1 – лит. данные [11], 2 – результаты настоящего исследования

Ранее [11, 12] была показана принципиальная возможность идентификации первичных и вторичных гидроксильных групп в олигомерах по спектрам ЯМР  $^{19}\text{F}$  в соответствующих ТФА. Обнаружено, что величины химических сдвигов ТФА вторичных и третичных спиртов, фенолов, а также спиртов со сложной структурой, содержащей ненасыщенные связи, существенно зависят от свойств среды, структуры спиртового радикала и его молекулярной массы [11]. Влияние среды на химические сдвиги ТФА первичных спиртов нормального строения практически отсутствует. Важно отметить, что увеличение молекулярной массы ТФА первичных спиртов приводит к небольшому смещению резонансной частоты  $\text{CF}_3$ -группы в сторону более слабого поля по сравнению с подобным смещением у ТФА вторичных и третичных спиртов (рис. 1).

Известно, что алкилфториды обладают повышенной электронодонорной способностью [13]. Например, для равновесия



теплота комплексообразования равна 13,2 кДж/моль, изменение энтропии 6,1 э.е. Естественно, что для протонодоноров с большей кислотностью термодинамические характеристики равновесия, подобного (2), могут достигать еще больших значений. Наличие таких равновесий приводит к смещению резонансной частоты  $^{19}\text{F}$  в область слабых полей [13].

Поэтому при решении обратной задачи — установление структуры концевых OH-групп олигомеров по ЯМР  $^{19}\text{F}$  ТФА — необходим как учет влияния среды, так и выбор оптимальной концентрации внутреннего эталона, особенно, если эталоном является протонодонорное соединение.

Изучаемые олигомеры и их ТФА являются вязкими жидкостями (примерно 5000 сП при 20°), поэтому в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  не разрешается их тонкая структура. С целью улучшения разрешаемости спектров для исследований применяли растворы ТФА олигомеров I и II, а также модельных

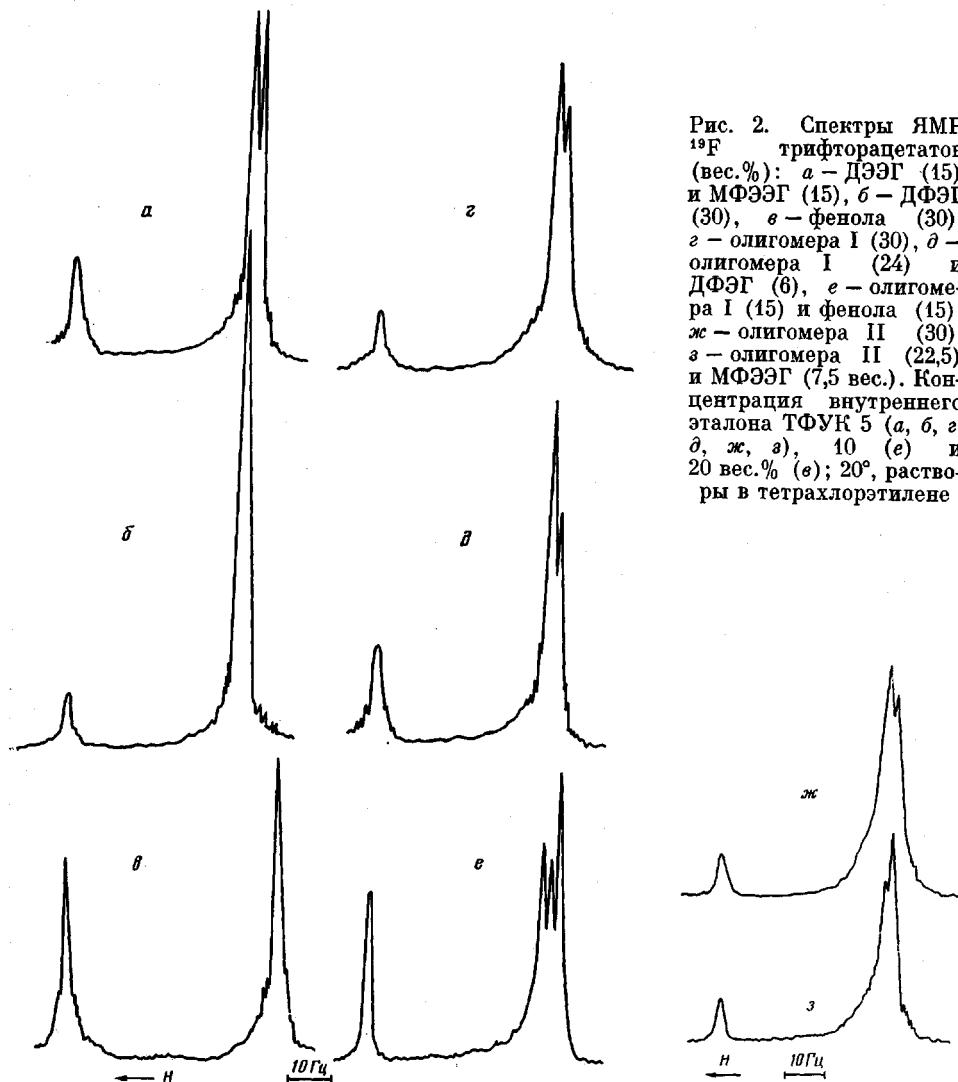


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  трифторацетатов (вес. %): *а* — ДЭЭГ (15) и МФЭЭГ (15), *б* — ДФЭГ (30), *в* — фенола (30), *г* — олигомера I (30), *д* — олигомера I (24) и ДФЭГ (6), *е* — олигомера I (15) и фенола (15), *ж* — олигомера II (30), *з* — олигомера II (22,5) и МФЭЭГ (7,5 вес.). Концентрация внутреннего эталона ТФУК 5 (*а*, *б*, *г*, *ж*, *з*), 10 (*е*) и 20 вес. % (*е*); 20°, растворы в тетрахлорэтилене

соединений в инертном растворителе — тетрахлорэтилене. Проведенное нами исследование ТФА модельных ОН-содержащих соединений (таблица, рис. 2) показало, что четкое разделение ТФА первичных, вторичных спиртов и фенола возможно при концентрации внутреннего эталона ТФУК  $\leq 5$  вес. % и ТФА — 15–30 вес. %.

Анализ величин химических сдвигов и сопоставление с результатами исследования ТФА подобных соединений [11, 12] обнаруживает повышенную чувствительность ТФА фенола и полипропиленгликоля (ППГ) со вторичными ОН-группами к влиянию среды (таблица). Отметим, что появление двух сигналов ЯМР  $^{19}\text{F}$  у ТФА ППГ [12] обусловлено различной конфигурацией двух концевых звеньев цепи. Для исследуемых олигомеров, структура которых отличается от структуры ППГ лишь природой бокового заместителя, при раскрытии эпоксидного цикла по двум направлениям априори можно ожидать появления по крайней мере трех сигналов в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  соответствующих ТФА, учитывая, что ТФА первичных насыщенных спиртов по сравнению с ТФА вторичных и тем более третичных спиртов существенно менее чувствительны к структуре спиртового радикала [11, 12] (рис. 1). Однако спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  ТФА олигомеров I и II имеют только два сигнала, что может отвечать двум альтернативным объяснениям: в олигомерах имеется только вторичная ОН-группа (нормальное раскрытие эпоксидного цикла) с различными стереоизомерными формами или имеются первичные и вторичные ОН-группы, причем вторич-

ные с одинаковой конформацией. Для исследуемых олигомеров, как показано ниже, два сигнала ЯМР  $^{19}\text{F}$  обусловлены различной природой концевых OH-групп.

ТФА первичных и вторичных спиртов как модельных соединений, так и олигомеров I и II при выбранных условиях записи спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  подчиняются общей зависимости резонансной частоты от ММ спиртов (рис. 1). В обоих случаях наблюдается смещение в сторону слабого поля резонансной частоты с увеличением ММ, причем более резкое для ТФА вторичных спиртов (для третичных можно отметить такую же тенденцию) и запределяющееся при  $\bar{M}_n > 240$ , а для ТФА первичных спиртов при  $\bar{M}_n > 140$ . Благодаря этому становится возможным установить структуру концевых OH-групп олигомеров с различной ММ.

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  ТФА различных олигомеров представлены на рис. 2, г, ж. В обоих случаях наблюдается два сигнала, по химическому сдвигу точно соответствующие ТФА вторичного и первичного спиртов (таблица). Подтверждение такой идентификации было получено при введении добавок ТФА модельных спиртов, приводящих к увеличению интенсивности соответствующих им сигналов в спектрах (рис. 2, д, з). Добавка ТФА фенола к раствору ТФА олигомера I (рис. 2, е) показывает, что исследуемые олигомеры содержат только алифатические OH-группы, что в свою очередь свидетельствует об отсутствии в них фенола.

Важно отметить, что независимо ни от условий реакции ФГЭ с фенолом, ни от степени ее завершенности и состава образующихся олигомеров (содержание  $j$ -меров изменяется в 1,5–6 раз) соотношение между первичными и вторичными спиртовыми группами в продуктах реакции практически не изменяется и составляет  $\sim 3:4$ . Другими словами, на каждые четыре акта нормального раскрытия эпоксидного цикла ФГЭ приходится три акта аномального, приводящего к образованию первичных гидроксильных групп ( $\alpha$ -разрыва). Отметим, что постоянство доли аномального раскрытия эпоксидного цикла, по-видимому, обусловлено однотипностью механизма образования различных  $j$ -меров, по существу представляющего собой процесс присоединения  $\alpha$ -окиси к молекуле фенола или образующихся в реакционной среде спиртов.

Аналогичные результаты были получены при исследовании в подобных условиях ЯМР  $^{19}\text{F}$  ТФА гидроксилсодержащих фракций полифенилглицидилового эфира (ПФГЭ), полученного полимеризацией ФГЭ под действием третичных аминов и отличающихся от олигомеров I и II лишь природой концевой эфирной группы и ММР [14]. Существенно отметить, что значе-

Химические сдвиги \* CF<sub>3</sub>-групп ТФА при 20° в тетрахлорэтилене

ОН-содержащие соединения	ММ	ТФУК, вес. %	$\delta$ ТФУК, м. д.	$\delta_{\text{CCl}_4\text{F}}^{**}$ , м. д.
1,3-ДФЭГ	244	5	0,69	74,39
МФЭЭГ	138	5	0,73	74,35
Фенол	94	10 20 —	0,76 0,84 1,23 **	74,32 74,24 73,85 [11]
Олигомер I	320	5	0,73 0,69	74,35 74,39
Олигомер II	450	5	0,73 0,69	74,35 74,39
ППГ ***	2000	—	-0,806 ** -0,847	75,886 75,927

\* Точность измерения  $\pm 0,01$  м.д.

\*\* Рассчитаны по формуле  $-\delta_{\text{CCl}_4\text{F}} = 75,08 - \delta_{\text{ТФУ}}$ , где 75,08 м.д. —  $\delta_{\text{CCl}_4\text{F}}$  ТФУК, 20 вес. % в ДМСО, CCl<sub>4</sub>F — 10 вес. % [11].

\*\*\* 20%-ный раствор полипропиленгликоля в 1,1,2,2-тетрафтор-1,2-дибромэтане с 5% CCl<sub>4</sub>F; наблюдается дублет ТФА вторичной OH-группы [12].

ния химических сдвигов для ТФА ПФГЭ точно такие же, какие наблюдаются для ТФА олигомеров I и II. Специальное ПМР-спектроскопическое исследование природы концевых OH-групп ПФГЭ показало наличие примерно в равной доли первичной и вторичной OH-групп [15]. Таким образом, можно заключить, что для олигомеров ФЭГ, полученных некаталитическим взаимодействием ФГЭ с фенолом или при инициировании полимеризации третичными аминами, характерно наличие концевых OH-групп различной природы, причем вторичные OH-группы имеют одинаковую конфигурацию.

Полученные сведения о природе концевых OH-групп в продуктах некаталитического взаимодействия ФГЭ с фенолом могут быть использованы при детальном изучении механизма этой реакции, а также реальных процессов отверждения эпоксидных олигомеров фенолформальдегидными смолами и особенностей их структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Энгелис С. Г., Казанский К. С. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970, с. 367.
2. Винштейн С., Гендерсон Р. В кн.: Гетероциклические соединения, Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 5.
3. Илиз Э. В кн.: Пространственные эффекты в органической химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 105.
4. Малиновский М. С. Окиси олефинов и их производные. М.: Госхимиздат, 1961, с. 28.
5. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973, с. 126.
6. Volkov V. P., Naidovskii E. S., Komarov B. A., Kuznetsov A. I., Rozenberg B. A. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2520.
7. Справочник химика. Т. 2. М.: Химия, 1966, с. 1134.
8. Словарь органических соединений. Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1949, с. 123.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тулс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 185.
10. Краткая химическая энциклопедия. Т. 5. М.: Сов. энциклопедия, 1967, с. 276.
11. Manatt S. L. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 6, p. 1323.
12. Manatt S. L., Lawson D. D., Ingham J. D., Rapp N. S., Hardy J. P. Analyt. Chem., 1966, v. 38, № 8, p. 1063.
13. Грагеров И. П., Погорелый В. К., Франчук И. Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен. Киев: Наукова думка, 1978, с. 79.
14. Кущ П. П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981, 17 с.
15. Кущ П. П., Лагодзинская Г. В., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б., 1979, т. 21, № 9, с. 708.

Отделение Института  
химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11.I.1982

#### **<sup>19</sup>F NMR STUDY OF DIRECTION OF OPENING OF EPOXIDE CYCLE IN NON-CATALYTIC INTERACTION OF $\alpha$ -OXIDES WITH PHENOLS AND ALCOHOLS**

*Komarov B. A., Volkov V. P., Boiko G. N.,  
Naidovskii Ye. S., Rozenberg B. A.*

#### Summary

Trifluoroacetates of products of non-catalytic interaction of phenylglycidyl ester with phenol and alcohols have been studied by <sup>19</sup>F NMR method. Reactions were performed in the absence of solvent at 140 and 180° during 4 and 78 h accordingly. Independently on conditions and degree of conversion besides the normal opening of epoxide cycle the anomalous one was shown to proceed with the ratio of these processes being equal to 4 : 3.