

УДК 541.64:547(431+233)

**О МЕХАНИЗМЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Федтке М., Сорокин В. И., Тэнцер В.

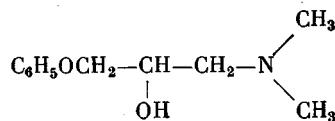
Исследовано, взаимодействие третичных аминов (диметилбензиламин) с фенилглицидиловым эфиром при температурах выше 100°. Установлено образование олигомеров трех типов, изучена их структура. На основе preparативных исследований и данных жидкостной хроматографии высокого давления высказаны предположения относительно механизма реакции. Представлена общая схема процесса.

Отверждение эпоксидных олигомеров под действием третичных аминов (ТА) происходит при 150–180° [1]. В связи с этим исследование олигомеризации глицидиловых эфиров в присутствии третичных аминов при повышенных температурах представляет большой интерес.

В настоящей работе приведены основные результаты исследований, полученные на примере реакции фенилглицидилового эфира (ФГЭ) с диметилбензиламином (ДМБА) при температурах выше 100° [2]. В литературе имеются сведения по исследованию систем фенилглицидиловый эфир – триэтиламин (ТЭА) [3, 4] и метилглицидиловый эфир (МГЭ) – диметилбензиламин [5]. Система ФГЭ – ДМБА исследована нами впервые.

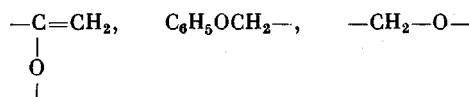
Реакцию ФГЭ с ДМБА проводили в масле при мольном соотношении реагентов 2 : 1 и температуре 150°. Анализ продуктов осуществляли методами газовой и жидкостной хроматографии, масс- и ЯМР ¹³C-спектроскопии. На рис. 1 приведена жидкостная хроматография реакционной системы.

Нами было установлено образование аминоспирта – 1-диметиламино-3-феноксипропан-2-ола



Кроме того, был выделен транс-стильбен, идентифицированный с помощью ИК-спектроскопии и определения температуры плавления.

Особенно важным представлялось исследование олигомеров ФГЭ. Как видно из рис. 1, они являются основными продуктами. ИК-спектры показывают наличие в их структуре гидроксильной группы и двойных связей. С помощью ЯМР ¹³C-спектроскопии смогли установить, что олигомеры ФГЭ содержат следующие фрагменты:



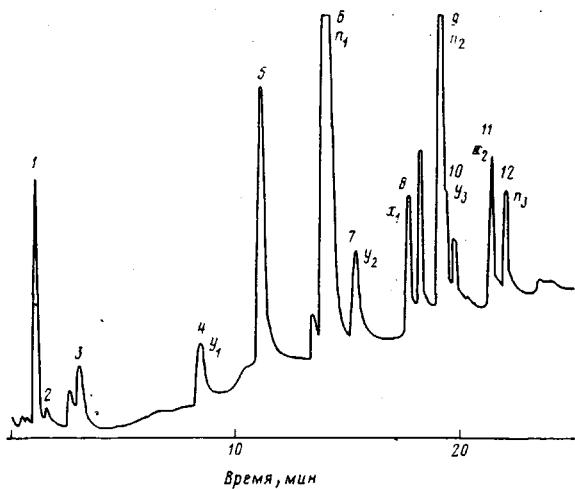
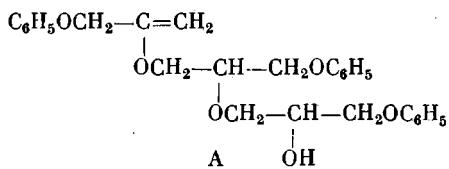
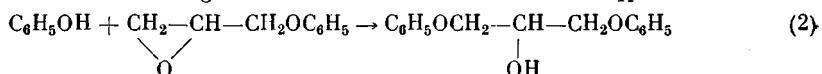
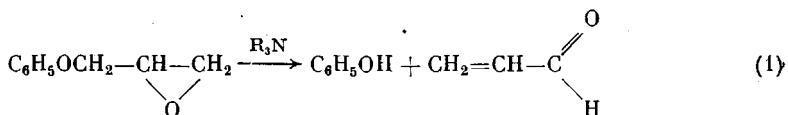


Рис. 1. Жидкостная хроматограмма реакционной системы ФГЭ – ДМБА при 150°. Мольное отношение ФГЭ : ДМБА = 2 : 1. 1 – 1-феноксипропан-2,3-диол, 2 – фенол, 3 – феноксиацетон; 4, 7, 10 – олигомеры 1-феноксипропан-2,3-диола (y_1 – y_3), тип В; 5 – 1,3-дифеноксипропан-2-ол; 6, 9, 12 – олигомеры ФГЭ (n_1 – n_3), тип А; 8, 11, 13 – олигомеры 1,3-дифеноксипропан-2-ола (x_1 – x_2), тип Б

Эти результаты позволили нам предположить для олигомеров ФГЭ структуру, аналогичную найденной для систем ФГЭ – ТЭА [3, 4] и МГЭ – ДМБА [5]

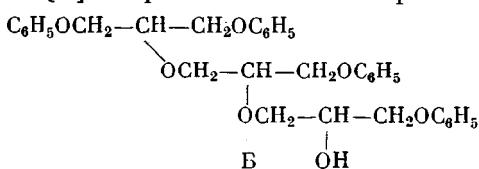


Дальнейшие хроматографические исследования позволили установить присутствие других, до сих пор не идентифицированных продуктов. Было логично предположить, что в реакционной системе образуются также продукты разложения ФГЭ в присутствии третичных аминов [6]



Действительно, нам удалось идентифицировать 1,3-дифеноксипропан-2-ол (рис. 1, пик 5). Данные газовой хроматографии и масс-спектроскопии подтверждают наши предположения.

1,3-Дифеноксипропан-2-ол, взаимодействуя с ФГЭ, вызывает реакцию олигомеризации. Олигомеры, образующиеся в результате этого процесса, были синтезированы также другим путем – взаимодействием 1,3-дифеноксипропан-2-ола и ФГЭ в присутствии $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в качестве катализатора. В присутствии $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ эпоксидные группы селективно реагируют по вторичной OH-группе [2] с образованием олигомеров типа



При сравнении синтезированных олигомеров с продуктами взаимодействия в реакционной системе ФГЭ – ДМБА удалось установить их иден-

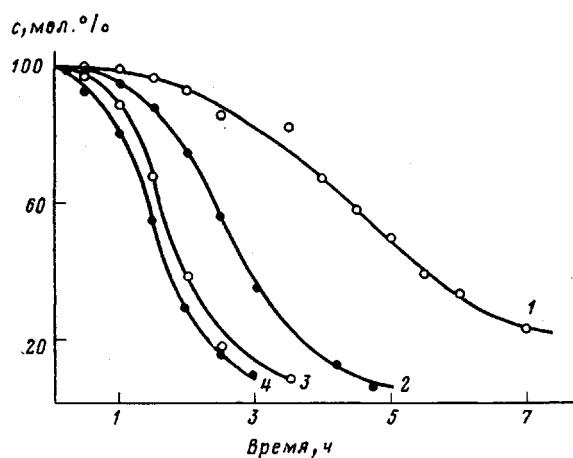
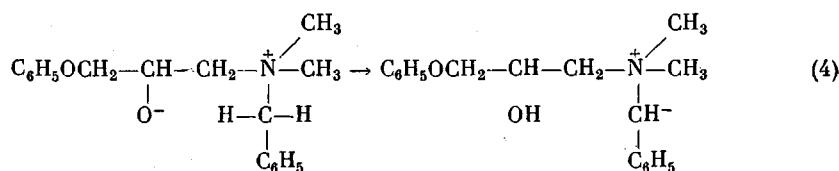
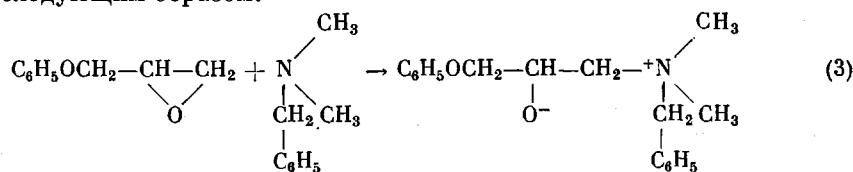


Рис. 2. Кривые расходования ФГЭ под действием ДМБА при 70 (1), 90 (2), 120 (3) и 150° (4). Мольное отношение ФГЭ : ДМБА = 1 : 0,05

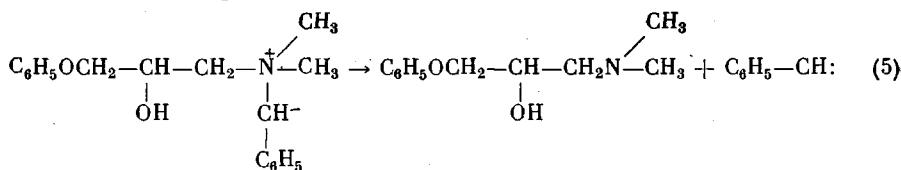
тичность с олигомерами серии x (x_1 и x_2). Пик 8 на рис. 1 соответствует димеру, а пик 11 — тримеру. Второй продукт — акролеин был также выделен и идентифицирован с помощью масс-спектроскопического анализа.

В результате наших исследований впервые было установлено наряду с наличием олигомеров типа А существование олигомеров типа Б.

В качестве механизма, объясняющего образование аминоспирта, предлагаем N-илидный механизм [2, 5]. В нашем случае он может быть представлен следующим образом:



Образующийся илид распадается с образованием аминоспирта и карбена



Карбен стабилизируется, димеризуясь в транс-стильбен



Исследование продуктов реакции не позволяет, однако, создать полную картину процесса, поэтому были проведены дополнительные исследования по олигомеризации ФГЭ.

Олигомеризацию ФГЭ осуществляли в присутствии катализитических количеств ДМБА при 70, 90, 120 и 150°. Полученные результаты представлены на рис. 2. S-образный характер этих кривых позволяет предположить автокатализический характер реакции. Во время индукционного периода, наблюдаемого в начале реакции, может происходить образование активных центров реакции.

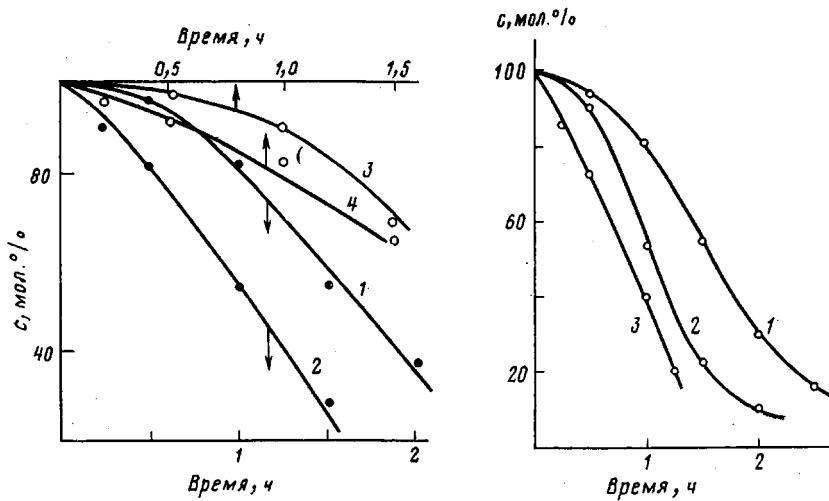


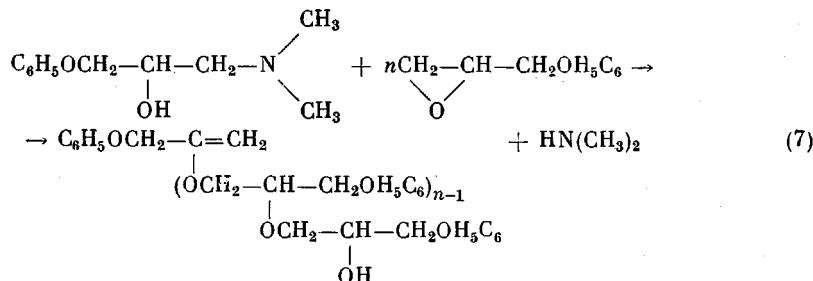
Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Кривые расходования ФГЭ под действием ДМБА (1, 3) и 1-диметиламино-3-феноксипропан-2-ола (2, 4) при 150 (1, 2) и 120° (3, 4). Мольное отношение ФГЭ : ДМБА (1-диметиламино-3-феноксипропан-2-ол)=1 : 0,05

Рис. 4. Кривые расходования ФГЭ под действием ДМБА (0,05 моль) в отсутствие феноксицетона (1) и в присутствии добавок феноксицетона (2, 3) при 150°. Мольное отношение ФГЭ : феноксицетон=1 : 0,05 (2) и 1 : 1 (3)

В настоящей работе, а также в работах, проведенных ранее Федтке и сотр., было установлено образование в системах МГЭ – ДМБА и ФГЭ – ТЭА аминоспиртов [3, 4, 5, 7]. В этих работах показано также, что аминоспирты гораздо активнее соответствующих аминов. В нашем случае, как видно из рис. 3, расходование ФГЭ в присутствии катализитических количеств 1-диметиламино-3-феноксипропан-2-ола происходит сразу, без индукционного периода. Кроме того, этот рисунок демонстрирует гораздо большую активность аминоспирта по сравнению с ДМБА. Исследование продуктов реакции в системе ФГЭ – 1-диметиламино-3-феноксипропан-2-ол показало, что в данном случае в качестве главного продукта выступают олигомеры типа А. Это доказывает, что при олигомеризации ФГЭ в присутствии ДМБА при 100° активным центром является образующийся аминоспирт



Данные жидкостной хроматографии показали наличие третьего типа олигомеров – типа В. Анализ продуктов методом ГЖХ путем добавления эталонных образцов показал, что это – 1-феноксипропан-2,3-диол и его олигомеры (серия у). У 1-феноксипропан-2,3-диола две гидроксильные группы и поэтому имеется несколько возможностей для реакции с фенилглицидиловым эфиrom. Количество образовавшихся олигомеров того или иного типа зависит от структуры третичного амина. Особенно много олигомеров типа Б и В образуется в системе ФГЭ – диэтилбензиламин [2].

Значительный интерес представляло также установить возможность изомеризации ФГЭ под действием третичных аминов в кетоны. Первые сведений о возможности протекания этой реакции содержатся у Бирогель [5].

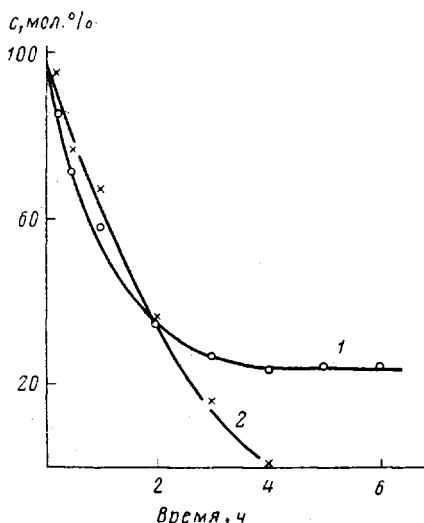


Рис. 5

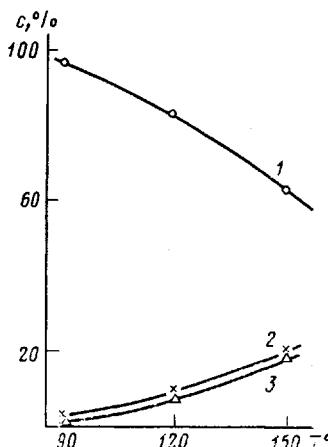


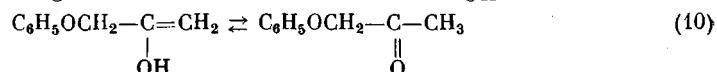
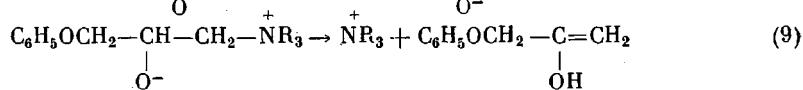
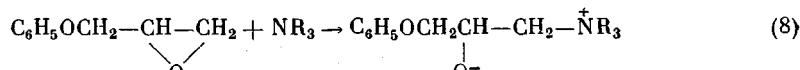
Рис. 6

Рис. 5. Кривые расходования феноксиацетона (1) и ФГЭ (2) в присутствии ДМБА при 90°. Мольное отношение ФГЭ : феноксиацетон : ДМБА = 1 : 0 : 0,05

Рис. 6. Изменение содержания олигомеров различного типа в реакционной системе при олигомеризации ФГЭ (1 моль) под действием ДМБА (0,05 моль) в зависимости от температуры. Кривые 1–3 – олигомеры типа А (1), Б (2) и В (3)

Розенберг с сотр. [8] также предполагают образование в системе ФГЭ – ДМБА феноксиацетона в енольной форме, который затем в виде тетраалкилалюминия аммония вызывает олигомеризацию глицидилового эфира.

При анализе реакционной системы ФГЭ – ДМБА с помощью газовой и жидкостной хроматографии, а также масс-спектроскопии удалось выделить феноксиацетон. Его образование может протекать через возникающие в процессе реакции соли четвертичного аммония и енольную форму феноксиацетона



Было установлено, что добавка феноксиацетона в реакционную систему ФГЭ – ДМБА при 150° значительно ускоряют реакцию (рис. 4). Еще большее ускорение наблюдается при 70 и 90°.

С целью выяснения роли феноксиацетона в ходе реакции, а также для обсуждения механизма реакции с участием феноксиацетона, предложенного в работе [8], нами был проанализирован состав продуктов реакции в системе ФГЭ – ДМБА – феноксиацетон (мольное соотношение 1 : 0,05 : 1) при 150°. Оказалось, что при этом образуется лишь небольшое количество олигомеров типа А. Основную массу продукта составили 1,3-дифенокси propane-2-ол и его олигомеры [2].

Аналогичный эксперимент при 90° приводит к образованию только олигомеров типа Б, а олигомеры типа А не образуются. Тем более неожиданным был факт образования олигомеров типа В.

Таким образом, установлено, что добавки феноксиацетона в реакционную систему ФГЭ – ДМБА способствуют протеканию реакции распада ФГЭ, которую исследовали Федтке и Домарациус [6].

Для пояснения механизма реакции важно было проследить изменение концентрации ФГЭ и феноксиацетона во времени.

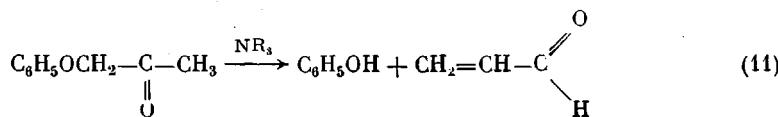
Учитывая, что при 150° процесс протекает очень быстро и наряду с реакцией распада идет частичная олигомеризация ФГЭ, эти опыты проводили при 90° . Из рис. 5 следует, что уменьшение концентрации обоих реагентов происходит параллельно до степени превращения $\approx 70\%$. В конце реакции наблюдается расходование только ФГЭ, концентрация феноксиацетона остается постоянной ($\sim 80\%$).

Таким образом, результаты проведенных исследований расходятся с предложенным Розенбергом механизмом олигомеризации в присутствии феноксиацетона. При взаимодействии ФГЭ с феноксиацетоном в присутствии третичных аминов идет не олигомеризация ФГЭ, а реакция распада с образованием фенола, дальнейшее взаимодействие которого с ФГЭ приводит к образованию 1,3-дифеноксипропан-2-ола и его олигомеров.

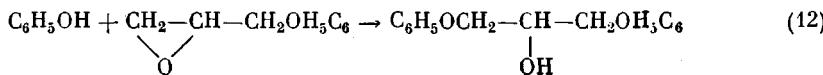
Перекрестные опыты в системе *n*-хлорфенилглицидиловый эфир — феноксиацетон — ДМБА позволили сделать вывод о том, что реакция распада ФГЭ протекает через изомеризацию его в феноксиацетон, т. е. распадается не сам ФГЭ, а его изомер — феноксиацетон, образующийся в ходе реакции [2].

Было установлено также одновременное образование 1,3-дифеноксипропан-2-ола и его олигомеров и 1-феноксипропан-2,3-диола и его олигомеров в системе ФГЭ — ДМБА (рис. 6). С повышением температуры доли олигомеров типа А уменьшается [2].

На основании изложенного можно предложить следующий механизм реакции:



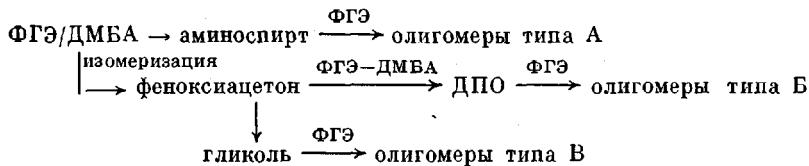
Образующийся фенол быстро реагирует с ФГЭ



Так образуется 1,3-дифеноксипропан-2-ол.

Итак, реакция олигомеризации ФГЭ в присутствии ДМБА при температурах выше 100° представляет собой сложный процесс, включающий в себя: 1) собственно олигомеризацию, роль активного центра которой играет образующийся аминоспирт; 2) реакцию изомеризации ФГЭ в феноксиацетон; 3) реакцию распада ФГЭ, протекающую через изомеризацию в феноксиацетон; 4) образование 1-феноксипропан-2,3-диола и его олигомеров.

Для системы ФГЭ — ДМБА при температурах выше 100° предлагается следующая схема:



(ДПО — 1,3-дифеноксипропан-2-ол).

ФГЭ осушали сульфатом натрия и 3 раза перегоняли до исчезновения сигналов гидроксильных групп в ИК-спектре при 3500 см^{-1} .

ДМБА сначала кипятили с KOH, затем перегоняли и снова кипятили с фенил-изоцианатом. После кипячения ДМБА перегоняли 3 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fedtke M., Domaratus F. // Wiss. Zeitschrift THLM. 1985. B. 27. S. 384.
2. Sorokin W. Dissertation. Leuna-Merseburg. THLM. 1985.
3. Fedtke M., Tarnow M., Zander R. // Plaste und Kautschuk. 1981. B. 28. № 8. S. 444.
4. Tarnow M. Dissertation. Leuna-Merseburg. THLM. 1979.
5. Bierögel K. Dissertation. Leuna-Merseburg. THLM. 1981.

6. Fedtke M., Domaratus F. // Z. Chem. 1984. B. 24. № 4. S. 148.
7. Fedtke M., Mirsoew L. // Plaste und Kautschuk. 1981. B. 28. № 7. S. 369.
8. Кущ П. П., Комаров В. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 312.

Технологический институт
им. К. Шорлемера, Мерзебург, ГДР

Поступила в редакцию
6.I.1986

**ON MECHANISM OF OLIGOMERIZATION OF GLYCIDYL ETHERS
IN THE PRESENCE OF TERTIARY AMINES AT ELEVATED
TEMPERATURES**

Fedtke M., Sorokin V. I., Tänzer W.

S u m m a r y

The interaction of tertiary amines (dimethylbenzyl amine) with phenylglycidyl ether at temperatures above 100° has been studied. Three types of oligomers are shown to be formed and their structure is explained. The mechanism of the reaction is proposed basing on preparative studies and high pressure liquid chromatography data. The general scheme of the process is presented.