

© 1992 г. В. А. ГРИГОРОВСКАЯ, Н. М. МОРДВИНОВА,
Б. А. БЕГУН, И. В. ЯРЦЕВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОЛИГОАРИЛЕНОВ С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

На примере продукта сополиконденсации нафтилина с бензолом изучено взаимодействие олигоариленов с эпихлоргидрином в присутствии безводного хлористого алюминия. На основании данных элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также функционального анализа сделано заключение, что в указанных условиях основным процессом является заместительное присоединение эпихлоргидрина в замещенные кольца нафтиленовых и фенилнафтиленовых звеньев олигоарилена с раскрытием оксиранового цикла и образованием пропильтхлоргидринных групп. С помощью ГПХ установлено, что с увеличением средней молекулярной массы олигоарилена степень его замещения хлоргидринными группами увеличивается.

Представители полимеров с системой сопряжения – карбоолигоарилены – вызывают значительный интерес прежде всего с точки зрения создания новых полимерных материалов, обладающих повышенной устойчивостью к термическим, термоокислительным, термохимическим и радиационно-термическим воздействиям.

В этой связи возникает вопрос о введении функциональных групп в боковую цепь олигоариленов, что становится возможным благодаря повышенной реакционной способности олигомеров с системой сопряжения, которая увеличивается с удлинением цепи [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия олигоариленов (на примере продукта сополиконденсации нафтилина с бензолом (НБ), а также полинафтилина ПН [3]) с эпихлоргидрином (ЭХГ). Известно, что последний способен реагировать с соединениями, обладающими подвижными атомами водорода, в присутствии катализаторов как кислотного, так и основного характера [4]. На этой реакции основано получение эпоксидных смол, обладающих целым рядом ценных эксплуатационных показателей, прежде всего повышенными прочностными и адгезионными свойствами. Исходя из этого продукты взаимодействия олигоариленов с ЭХГ, сочетающие высокую термостабильность с высокими адгезионно-прочностными свойствами, должны представлять несомненный практический интерес.

Эпоксидирование проводили с помощью перегнанного ЭХГ ($T_{кип} = 116^\circ$).

В качестве катализатора использовали безводный хлористый алюминий. Взаимодействие осуществляли в среде органического растворителя (бромбензола, хлорбензола, нитробензола) в инертной атмосфере (в аргоне). Синтез проводили при избытке ЭХГ ≥ 3 молей на осново-моль НБ; концентрации катализатора 0,25–1 моля на осново-моль олигомера; температура 25–100°.

По окончании синтеза олигомер высаждали 8–10-кратным объемом спирта, отфильтровывали, отмывали раствором HCl (~18%-ной концентрации), затем горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион Cl^- и, наконец, спиртом, после чего высушивали до постоянной массы в вакууме. Условия выделения и очистки выбирали таким образом, чтобы полностью избежать примеси гомополимера в целевом продукте, для чего предварительно проводили эталонные синтезы в отсутствие олигоариленов. Для определения структуры полученных олигомеров осуществляли элементный микроанализ. ИК-спектры снимали в виде таблиц, запрессованных с КВг, на спектрометре «Specord IR-75».

ПМР-спектры записывали на ЯМР-спектрометре «Bruker WH-360» с рабочей частотой 360 МГц (внутренний стандарт — тетраметилсиликан) в режиме квадратурного детектирования. Величину \bar{M}^n оценивали в растворе в хлороформе по измерению тепловых эффектов конденсации (ИТЭК). Фракционирование замещенных продуктов проводили путем ГПХ на колонке, заполненной гелем СДВ=П·10³ с размером частиц 0,04–0,1 мм [5]. В качестве элюента использовали ТГФ.

Как показывают данные табл. 1, для двух различных образцов НБ

Таблица 1

Свойства продуктов взаимодействия НБ с ЭХГ

Условия синтеза				Характеристики синтезированных продуктов					
число молей на моль НБ	T°	время, ч	\bar{M}_n	элементный состав, %			X *, %	$I_{разм}^{гч}$ (по данным ТМА)	гель-фракция **, %
				C	H	Cl			
эталонный синтез	90	6	1450	92,88	5,02	1,17	—	234	27,1
3 1	90	6	1680	86,65	5,32	5,34	2,0	255	65,0
8,5 1	90	6	2090	75,96	5,15	12,3	6,7	170	49,5
эталонный синтез	70	2,5	1660	92,65	5,16	1,45	0	264	52,1
3,0 0,5	70	2,5	1850	86,43	5,20	5,58	2,1	255	69,5
8,5 0,5	70	2,5	2350	76,07	5,12	11,47	6,8	160	23,5

* Среднее число хлоргидридных групп на осново-моль НБ рассчитано по формуле

$$X = \frac{y \cdot \bar{M}_n \text{НБ}}{35,5 - 92,5 \cdot y},$$

где y — содержание Cl, % в продукте взаимодействия, по данным элементного анализа.

** Нерастворимая в хлороформе фракция после прогревания продукта в течение 3 ч при 250°.

в результате взаимодействия с ЭХГ увеличивается средняя молекулярная масса, существенно повышается содержание Cl, изменяется соотношение C и H, а также способность к «самозашиванию» при термообработке.

В ИК-спектрах полученных олигомеров наблюдается поглощение в области 1100 и 1270 см⁻¹, которое характерно для вторичной спиртовой группы [6]. Интенсивность этого поглощения возрастает по мере увеличения температуры и длительности реакции (рис. 1, A). ИК-спектры показывают также, что в замещении участвуют атомы H 1,4-дизамещенных, а также 1,2,4-тризамещенных нафтиленовых и фенилнафтиленовых звеньев НБ, что проявляется по мере увеличения глубины реакции в уменьшении относительной интенсивности поглощения 820 и 700 см⁻¹ (по отношению к полосе 750 см⁻¹, характерной для незамещенных колец тех же звеньев).

В ПМР-спектрах замещенных продуктов помимо поглощения, свойственного ароматическим протонам исходного олигоарилена, появляются сигналы с хим. сдвигом, характерным для алифатических протонов: 3,84; 3,71 и 3,61 м. д.; их интенсивность возрастает по мере увеличения степени замещения (рис. 1, B). Кроме того, в некоторых ПМР-спектрах удается выделить небольшой интенсивности пик 3,67 м. д. Для более точного отнесения этих сигналов были сняты ¹³C-спектры (рис. 2), после чего

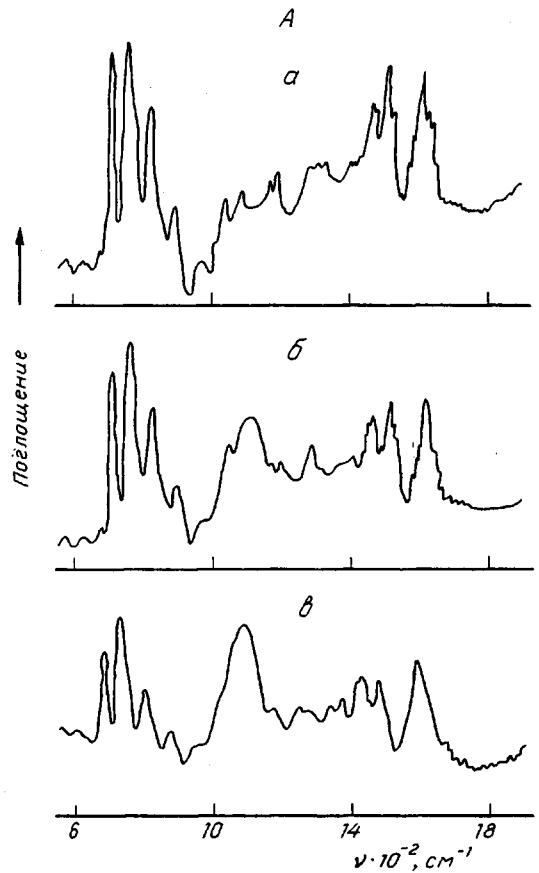
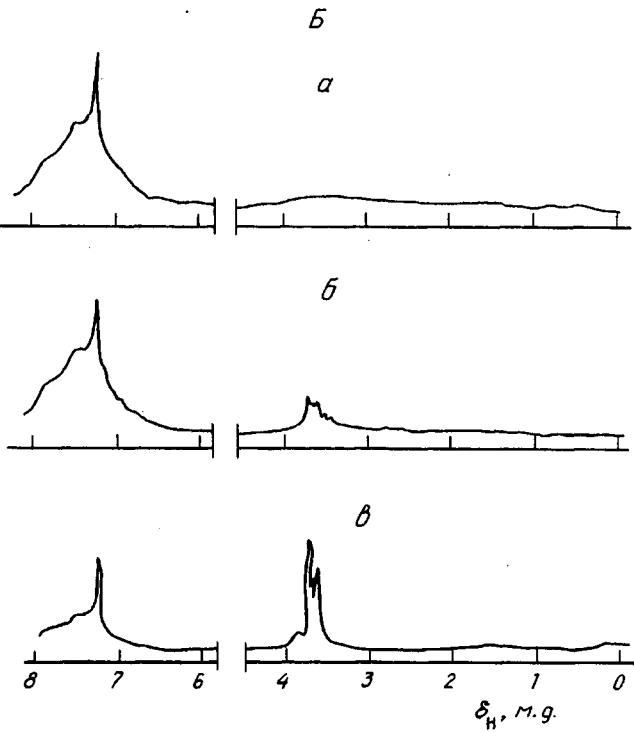


Рис. 1. ИК-(*A*) и ПМР-спектры (*B*) продуктов взаимодействия НБ с ЭХГ. *α* – исходный НБ; *β*, *γ* – продукты, содержащие 5,05 (*β*) и 11,47% Cl (*γ*)



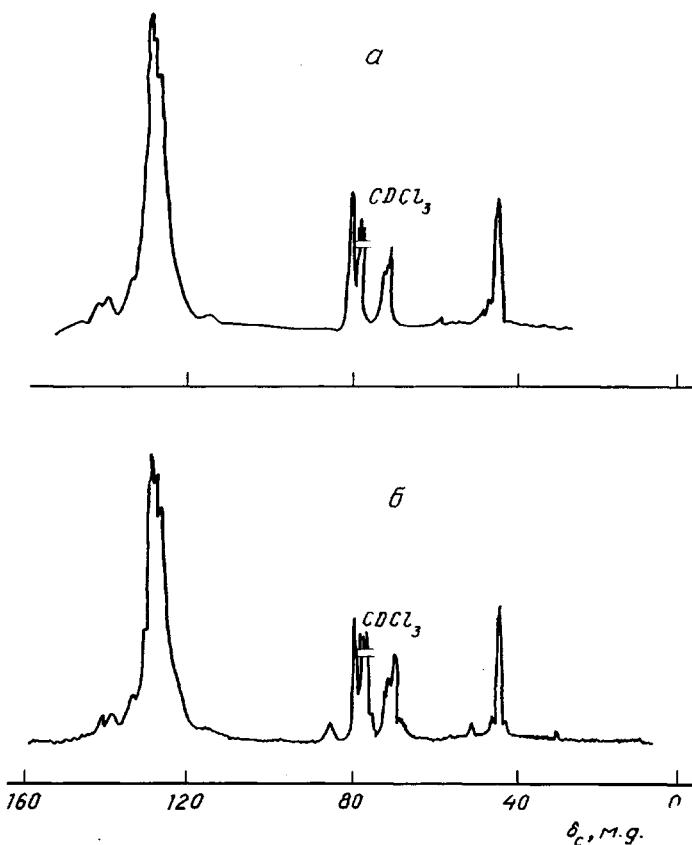


Рис. 2. ЯМР-спектры ^{13}C хлоргидриззамещенного НБ, содержащего 10,44% Cl (а) и продукта его дегидрохлорирования, содержащего 6,06% Cl (б)

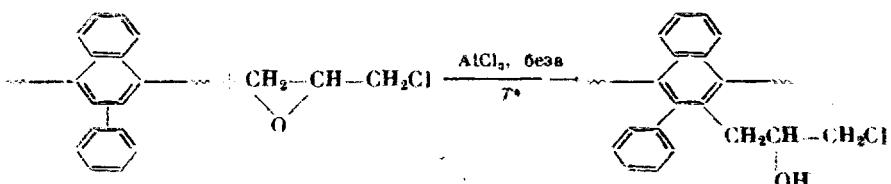
было сделано заключение, что полоса с хим. сдвигом 3,61 м. д. относится к протонам ClCH_2 -группы, 3,84 м. д.— к углеродным протонам $-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$

групп (соответствующие значения для индивидуальных соединений находятся в интервале 3,3—3,6 и 3,8 м. д. [7]).

Сигналы в области 3,67—3,71 м. д. относятся, по-видимому, к протонам $-\text{CH}_2$ -группы, соседней с ароматической цепью сопряжения. Следует отметить, что для протонов $-\text{CH}_2$ -группы соответствующих мономерных соединений характерны сигналы при 2,5—3,0 м. д. Логично предположить, что соседство $-\text{CH}_2$ -группы с развитой системой ароматического сопряжения должно существенно сдвигать сигналы протонов в сторону слабого поля. Не исключено также, что сигналы в области 3,7 м. д. могут частично относиться к OH-группе замещающих фрагментов.

Совокупность полученных данных позволяет предположить, что в указанных условиях основным процессом является заместительное присоединение ЭХГ в замещенные кольца нафтиленовых и фенилнафтиленовых звеньев олигоарилена путем раскрытия оксиранового цикла и миграции атомов водорода ароматических звеньев к атомам О с образованием пропилхлоргидридных групп. Применительно к фенилнафтиленовым

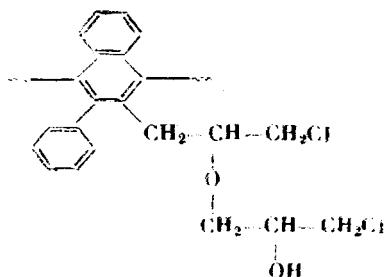
явлениям НБ этот процесс может быть изображен следующей схемой:



Данные по степени замещения, рассчитанные из соотношения интегральных интенсивностей алифатических и ароматических протонов в НМР-спектрах, совпадают в пределах $\pm 5\%$ с результатами оценки, полученными из данных элементного анализа по формуле, приведенной в табл. 1.

Результаты функционального анализа показали отсутствие эпоксидных групп (путем прямого титрования бромистым водородом, выделяющимся при реакции между хлорной кислотой и бромистым тетраэтиламмонием) и наличие OH-групп (прямым количественным анализом путем взаимодействия с литийалюминийгидридом).

Количественное содержание OH-групп, полученное из данных элементного анализа в расчете на пропиляхлоргидринные группы, а также в результате функционального анализа, практически совпадает для продуктов с низкой степенью замещения; для олигомеров с высокой степенью замещения значение, полученное при функциональном анализе, несколько ниже. Так, для олигомера, содержащего 5,3% Cl в структуре, соответствующие величины составляют 1,96 и 1,8%; для продукта, содержащего 11,5% Cl – соответственно 5,1 и 3,4%. Последние результаты трудно трактовать однозначно. Однако исходя из них, можно предположить наличие в структуре высокозамещенных олигоариленов наряду с пропиляхлоргидринными группами также некоторого количества более длинных фрагментов на основе ЭХГ, например



С целью дальнейшего уточнения строения продуктов взаимодействия (для краткости будем называть их НБХГ) проводили дегидрохлорирование в среде органического растворителя, в качестве которого был выбран диоксан. Соответствующие данные для одной из серий образцов представлены в табл. 2. Следует отметить, что в данных условиях не удалось достичь степени превращения более 50–60%. Последнее, вероятно, вызвано стерическими факторами. Вместе с тем не исключено, что понижение степень превращения связана и с наличием в структуре хлоргидринзамещенных олигоариленов некоторого количества более длинных фрагментов на основе ЭХГ. Образование эпоксидных групп при дегидрохлорировании подтверждается данными ИК-спектров и функционального анализа. Действительно, как показано в табл. 2, в результате дегидрохлорирования возрастает относительная интенсивность полос 820 и 1250 см⁻¹.

характерных для цис- эпоксидов [8]. Однако количество образовавшихся эпоксидных групп, определенное потенциометрическим титрованием бромистым водородом, оказалось в ~2–2,5 раза ниже теоретического, рассчитанного по уменьшению содержания пропильтхлоргидринных групп. Данные табл. 2 позволяют предположить, что в выбранных условиях дегидрохлорирование происходит не только внутримолекулярно, с образованием эпоксидных групп, но и межмолекулярно, что приводит к возрастанию \bar{M}_n .

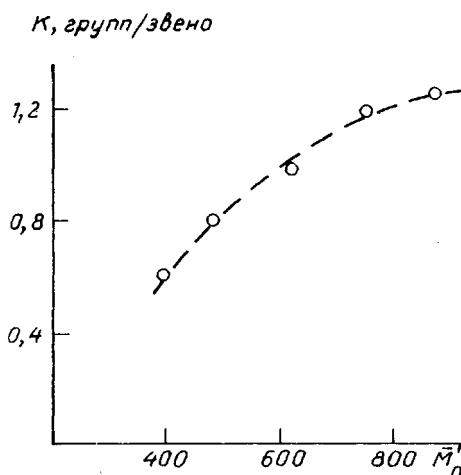


Рис. 3. Зависимость степени замещения продуктов взаимодействия полинафталина с ЭХГ от \bar{M}_n исходного олигоарилена

Пропильтхлоргидринные фрагменты по цепям олигоариленов. В качестве объекта был выбран олигоарилен с наиболее «чистой» структурой – полинафталин. Продукт его взаимодействия с ЭХГ, содержащий 9,6% Cl, был разделен на фракции с помощью ГПХ, после чего определен элементный состав, сняты спектры ПМР и измерены значения \bar{M}_n фракций хлоргидринзамещенного полинафталина. Совокупность полученных данных показала, что степень замещения (в расчете на звено) увеличивается по мере возрастания \bar{M}_n – средней молекулярной массы исходной фракции полинафталина (рис. 3). При этом среднюю степень замещения K рассчитыва-

ется по формуле, приведенной в табл. 1.

При этом $K = \frac{D_{1100}}{D_{750}}$

В ИК-спектрах фракций хлоргидринзамещенного полинафталина появляются три новые полосы, самая интенсивная из которых (~85,5 м. д.) соответствует простым эфирным связям, что также подтверждает сделанное выше предположение. Обнаруженная специфика процесса дегидрохлорирования хлоргидринзамещенных олигоариленов связана, по-видимому, прежде всего со стерическими факторами, в частности с взаимным расположением олигомерных цепей и их подвижностью.

Представляло интерес определить, каким образом распределены

степени замещения (в расчете на звено) в цепях олигоариленов. В качестве

Таблица 2
Результаты дегидрохлорирования продуктов взаимодействия ИБ с ЭХГ (НБХГ)

Образец	Содержание			M_n	Данные ИК-спектров (отношение оптической плотности полос)			
	Cl, %	хлоридных групп *, моль/осново-моль	гель-фракции **, %		D_{850} D_{750}	D_{1000} D_{750}	D_{1100} D_{750}	D_{1500} D_{750}
ИБ (исходный)	1,21	–	20,2	1350	0,456	0,124	–	–
НБХГ	10,44	4,8	16,5	1770	0,348	0,129	1,08	1,19
Продукт дегидрохлорирования НБХГ	6,06	2,2 ***	56,5	2520	0,614	0,166	0,72	0,301

* Рассчитано по формуле, приведенной в табл. 1.

** После 3 ч при 250°

*** Продукт содержал 2,10% эпоксидных групп (1,23 моля на молекулу олигомера).

ли из данных ПМР по формуле

$$K = \frac{I_{\text{алиф}}(6-K)}{I_{\text{аром}} \cdot 6},$$

где $I_{\text{алиф}}$ и $I_{\text{аром}}$ – интегральная интенсивность сигналов алифатических и ароматических протонов соответственно. Среднюю молекулярную массу \bar{M}'_n исходных фракций полинафталина рассчитывали по формуле $\bar{M}'_n = 126n + 127 \cdot 2 = 126 \cdot n + 254$, где n – степень поликонденсации (количество звеньев в олигомере, кроме концевых), определяемая по формуле

$$n = \frac{\bar{M}_n - 2 \cdot [(127 - K) + 93,5 \cdot K]}{(126 - K) + 93,5 \cdot K}$$

где \bar{M}_n – средняя молекулярная масса фракции замещенного полинафталина, определенная методом ИТЭК.

Как следует из рис. 3, хлоргидринные группы распределены по цепям олигомера неравномерно: по мере увеличения молекулярной массы исходной фракции полинафталина степень замещения хлоргидринными группами увеличивается, что находится в соответствии с выявленной ранее для других процессов спецификой реакционной способности олигосопряженных систем [1, 2]. Необходимо отметить, что при фракционировании не было выделено гомополимера ЭХГ, как и незамещенных фракций полинафталина.

Таким образом, в результате исследования взаимодействия олигоариленов с ЭХГ в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса установлено, что в этих условиях происходит присоединение ЭХГ в боковую цепь олигоарилена с раскрытием оксиранового цикла и образованием главным образом пропилхлоргидринных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григоровская В. А., Давыдова Г. И., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 4. С. 315.
2. Григоровская В. А., Берлин А. А. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Алма-Ата, 1979. С. 123.
3. Берлин А. А., Григоровская В. А., Парини В. П., Белова Г. В., Черникова Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 6. С. 423.
4. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962.
5. Асеева Р. М., Котова А. В., Белова Г. В., Козаков М. Е., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1092.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
7. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971.
8. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., 1961.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию
09.11.91