

УДК 541.64:547.422

О ВЗАЙМОДЕЙСТВИИ ОЛИГОАРИЛЕНОВ С ГЛИЦИДНЫМ СПИРТОМ

© 2000 г. В. А. Григоровская, И. В. Ярцева

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 08.04.99 г.
Принята в печать 13.07.99 г.

На примере продукта сополиконденсации нафталина с бензолом исследовано взаимодействие олигоариленов с глицидным спиртом в присутствии ряда катализаторов. Показано, что реакция в заметной степени протекает лишь при использовании *n*-толуолсульфокислоты. С помощью ИК- и ПМР-спектроскопии, а также элементного анализа изучена структура синтезированных продуктов. Полученные результаты позволяют предположить, что в использованных условиях происходит заместительное присоединение глицидного спирта в замещенные кольца фенилнафтиленовых и нафтиленовых звеньев олигоарилена с образованием первичных и вторичных спиртовых групп в боковой цепи.

Ранее была показана возможность введения хлоргидринных групп в боковую цепь олигоариленов путем непосредственного взаимодействия последних с эпихлоргидрином [1]. Эта реакция становится возможной благодаря специфической реакционной способности олигосопряженных систем, увеличивающейся с ростом длины цепи сопряжения [2, 3]. Было также установлено, что модификация промышленных полимеров, в частности фенолформальдегидных и эпоксидных смол, синтезированных таким образом замещенными олигоариленами, приводит к существенному повышению прочностных и адгезионных свойств при повышенных температурах, а также стойкости к действию различных агрессивных сред, в том числе при повышенной температуре [4]. Кроме того, было установлено, что хлоргидринзамещенные олигоарилены проявляют заметное антифрикционное действие при введении их в композиции для твердых смазок [5]. Вместе с тем синтез замещенных олигоариленов путем взаимодействия последних с эпихлоргидрином (ЭХГ), особенно в присутствии хлористого алюминия, сопряжен с образованием значительных количеств гомополимера ЭХГ, растворимого лишь в HCl, что вызывает технологические затруднения при выделении целевого продукта [1]. Кроме того, использование хлористого алюминия нежелательно с точки зрения экологии. В этой связи представлялось интересным изучить взаимодействие олиго-

ариленов с другими эпоксидными соединениями с целью разработки технологически удобного способа введения реакционноспособных групп в боковую цепь олигоариленов.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия олигоариленов (на примере продукта сополиконденсации нафталина с бензолом, НБ) с глицидным спиртом (ГС). Известно, что последний способен взаимодействовать с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода [6]. Можно было предположить, что наличие цепи сопряжения в структуре НБ обеспечит достаточную активность атомов водорода в процессе заместительного присоединения ГС, как это имело место при взаимодействии НБ с ЭХГ [1]. С другой стороны, известно, что гомополимер ГС, который может образоваться в качестве побочного продукта в присутствии катализаторов как основного, так и кислого характера, благодаря наличию групп OH в структуре, хорошо растворим в воде, что значительно облегчает выделение целевого продукта взаимодействия НБ с ГС.

Взаимодействие проводили с использованием НБ с $M_n = 1250$ и перегнанного ГС с $T_{кип} = 163\text{--}164^\circ\text{C}$ или $67\text{--}69^\circ\text{C}$ при давлении 2.6 кПа в среде хлорбензола в инертной атмосфере (аргон). Синтез проводили при избытке ГС – 2 моля на основомоль НБ. Температура синтеза 75°C , время 6 ч. В качестве катализаторов использовали смесь три-

этиламина с пиридином (1 : 1), безводный хлористый алюминий и *n*-толуолсульфокислоту (ТСК). По окончании синтеза полимер высаждали 10-кратным объемом спирта и отфильтровывали. Осадок промывали спиртом, затем горячей дистиллированной водой и снова спиртом, после чего подсушивали на водоструйном насосе и высушивали в вакууме форвакуумного насоса до постоянной массы. Условия синтеза и выделения целевого продукта выбирали таким образом, чтобы полностью избежать примеси гомополимера, для чего предварительно проводили эталонные синтезы в отсутствие олигоариленов. ИК-спектры снимали в виде таблеток с KBr на спектрометре "Specord M-80". ПМР-спектры записывали на ЯМР-спектрометре "Bruker WH-360" с рабочей частотой 360 МГц (внутренний стандарт тетраметилсиликан) в режиме квадратурного детектирования. Величину M_n оценивали в растворе в хлороформе путем измерения тепловых эффектов конденсации.

Совокупность полученных данных показывает, что взаимодействие между олигоариленом НБ и ГС в заметной степени происходит только при использовании ТСК в качестве катализатора. Действительно, лишь в этом случае наблюдается существенное изменение элементного состава, средней ММ, а также ИК- и ПМР-спектров олигоарилена, полученного в результате взаимодействия, по сравнению с исходным НБ. Так, продукт, образующийся после синтеза при 75°C в течение 6 ч в присутствии 4% ТСК в расчете на суммарную массу (НБ + ГС), характеризовался более высоким значением M_n , по сравнению с исходным НБ (1400, вместо 1250), меньшей величиной атомного отношения С : Н (1.31, вместо 1.45) и наличием дебаланса [100 – (С + Н)] в 5% при определении элементного состава.

Данные ИК-спектров (рис. 1а, 1б) показали, что наиболее заметные изменения наблюдаются в продукте синтеза в присутствии ТСК в области, характерной для деформационных колебаний OH и валентных колебаний C–O первичных и вторичных спиртов. В спектре продукта взаимодействия появляются полосы поглощения 1084 и 1116 см⁻¹, отсутствующие в спектре исходного НБ; эти полосы с большой степенью вероятности можно отнести к колебаниям соответственно первичных и вторичных спиртовых групп продукта замещения [7]. Поглощение в области 1300 см⁻¹, характерное для спиртовых групп, также присутствует в ИК-спектре продукта взаимодействия. Кроме того, отмечено некоторое увеличение интенсивности поглощения в области ~2850–3000 см⁻¹, что можно отнести за счет алифатических групп CH₂. Анализ изменения относительной интенсивности погло-

щения в области внеплоскостных деформационных колебаний (по отношению к полосе 748 см⁻¹, характерной для атомов водорода незамещенного кольца нафтиленовых и фенилнафтиленовых звеньев НБ, обладающих наименьшей реакционной способностью) показал, что наиболее значительное уменьшение интенсивности поглощения, по сравнению с исходным НБ, наблюдается для полосы 890 см⁻¹, характерной для изолированных атомов водорода фенилнафтиленовых структурных единиц НБ.

Последнее свидетельствует о том, что замещение происходит в первую очередь именно в этих звеньях молекул НБ. Это подтверждается также некоторым уменьшением относительной интенсивности полосы поглощения 700 см⁻¹, в которую может вносить вклад, наряду с другими типами замещения, также поглощение изолированных атомов водорода ароматической структуры [8]. Вместе с тем замещение может происходить также в 1,4-дизамещенные нафтиленовые звенья, на что указывает некоторое уменьшение относительной интенсивности полосы поглощения 816–818 см⁻¹, ответственной за 1,4-замещение ароматических звеньев. Изменения в ИК-спектрах продуктов взаимодействия, полученных в присутствии ТСК, сохраняют свою тенденцию также при изменении условий реакции, в частности времени синтеза и количества катализатора.

В ПМР-спектрах продуктов, полученных в присутствии ТСК, помимо сигналов, свойственных ароматическим протонам исходного олигоарилена, появляется мультиплетный сигнал в области 3.66–3.68 м.д. (рис. 1в, 1г). Последний характерен для алифатических протонов, находящихся по соседству с группой OH, а также для протонов самой группы OH [9].

Совокупность полученных данных позволяет предположить, что при взаимодействии олигоарилена НБ с ГС в присутствии ТСК происходит заместительное присоединение ГС в замещенные кольца фенилнафтиленовых и нафтиленовых звеньев НБ путем раскрытия оксиранового цикла ГС и миграции атомов водорода ароматических звеньев к атомам кислорода с образованием первичных и вторичных спиртовых групп в боковой цепи олигоарилена. Об отсутствии заметного количества эпоксидных групп в структуре образующихся олигомеров свидетельствует отсутствие полосы поглощения 1250 см⁻¹, а также характер изменения интенсивности полосы 820 см⁻¹ в ИК-спект-

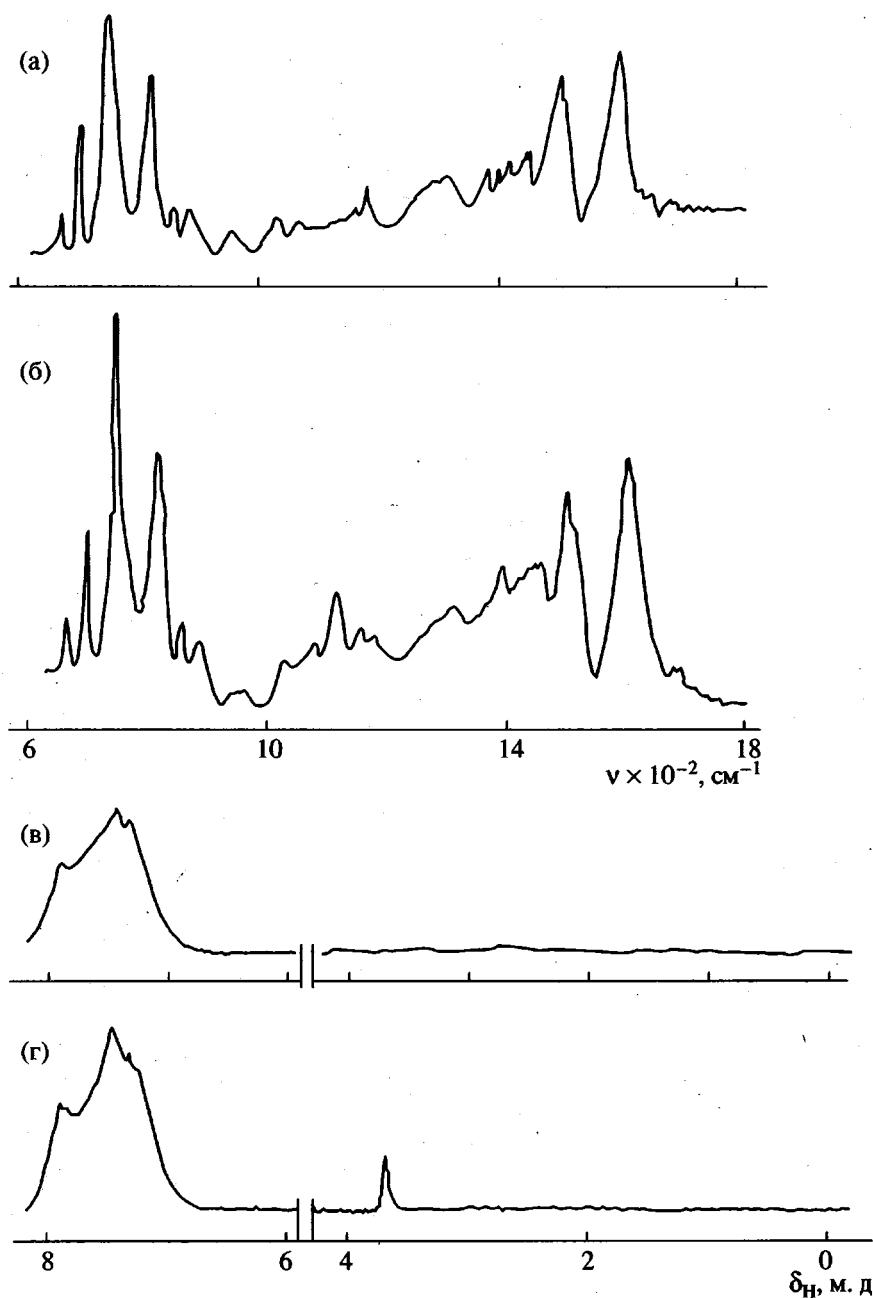
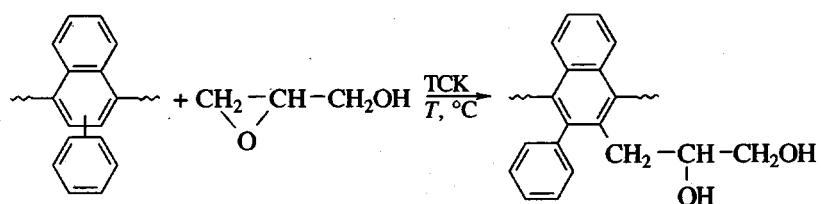


Рис. 1. ИК-(а, б) и ПМР-спектры (в, г): а, в – исходный НБ; б, г – продукт взаимодействия НБ с ГС, полученный в присутствии ТСК при 75°C в течение 6 ч.

рах продуктов взаимодействия. Таким образом, процесс взаимодействия с ГС применительно к фенилнафтиленовым звеням НБ может быть изображен схемой



Повышение температуры и длительности синтеза, по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии, способствует увеличению степени замещения олигоарилена.

Интересно еще раз подчеркнуть, что взаимодействие НБ с ГС в заметной степени не проявляется в присутствии безводного хлористого алюминия, который, напротив, проявляет себя как весьма активный катализатор при взаимодействии НБ с ЭХГ [1]. Вместе с тем, взаимодействие НБ с ЭХГ не происходит в присутствии ТСК в качестве катализатора. Такая избирательность по отношению к катализаторам скорее всего связана с особенностями комплексообразования при проведении реакции олигоариленов с ГС и ЭХГ.

Таким образом, показана возможность заместительного присоединения ГС в боковую цепь олигоарилена с раскрытием оксиранового цикла и образованием первичных и вторичных спиртовых групп – при условии использования ТСК в качестве катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григоровская В.А., Мордвинова Н.М., Бегун Б.А., Ярцева И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 3. № 9. С. 29.
2. Григоровская В.А., Давыдова Г.И., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 4. С. 315.
3. Григоровская В.А., Берлин А.А. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Алма-Ата, 1979.
4. Григоровская В.А., Мордвинова Н.М., Бегун Б.А., Ярцева И.В., Кузнецов Ю.Л. // Пласт. массы. 1993. № 6. С. 8.
5. Григоровская В.А., Лобанцова В.С., Рутман П.А. // Тез. докл. VI конф. по химии и физикохимии олигомеров. Казань, 1997.
6. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во "Высшая школа", 1971.

On the Interaction of Oligoarylenes with Glycidol

V. A. Grigorovskaya and I. V. Yarsteva

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—The interaction of oligoarylenes with glycidol in the presence of several catalysts was studied using the product of copolycondensation of naphthalene with benzene as an example. It was shown that this reaction proceeds to an appreciable extent when *p*-toluenesulfonic acid is used as the catalyst. The structure of the products was studied by IR and ¹H NMR spectroscopy and elemental analysis. The data obtained make it possible to suggest that, under the experimental conditions used, glycidol is involved in the substitutive addition to the substituted phenylnaphthylene and naphthylene units of oligoarylene to yield primary and secondary alcoholic groups in the side chains.