

УДК 541.64+547.562+543.544

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ЩЕБЛАНОВА, С. З. РОГОВИНА, Л. В. ВЛАДИМИРОВ,  
А. Н. ЗЕЛЕНЕЦКИЙ, М. А. МАРКЕВИЧ,  
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

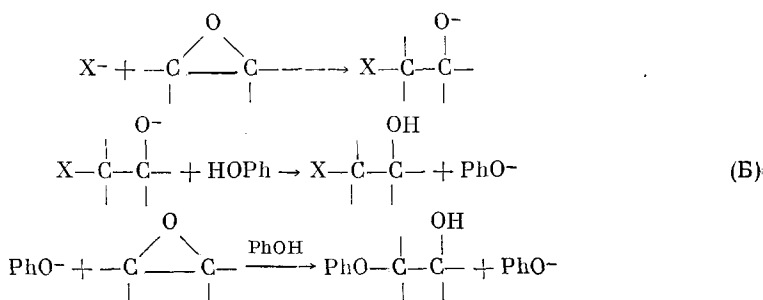
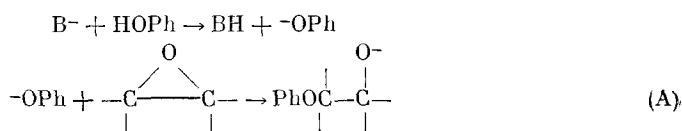
# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА И ЭПИХЛОРГИДРИНА С МОНО- И ДИФЕНОЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В БЕЗВОДНЫХ СРЕДАХ

Реакция фенолов с эпоксидными соединениями является основной реакцией при получении эпоксидных олигомеров, кроме того, она достаточно широко применяется для их отверждения. Исследованию механизма и кинетики таких реакций посвящен ряд работ (<sup>1-5</sup>).

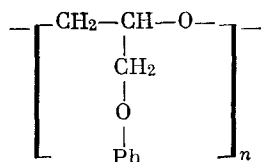
Ранее были изучены реакции фенилглицидилового эфира (ФГЭ) и эпихлоргидрина (ЭХГ) с *n*-крезолом в водно-органических средах в присутствии щелочи и показано (<sup>6, 7</sup>), что они осложняются гидролизом, а в водно-спиртовых средах также и алкоголизом эпоксисоединений, приводящих к накоплению нежелательных продуктов в системе.

В настоящей работе мы исследовали реакцию ФГЭ с моно- и дифенолами в присутствии основных катализаторов в безводных средах. Продукты реакции идентифицировали методом тонкослойной хроматографии (т.с.х.) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  III степени активности, проявляющие растворители: хлороформ, смесь хлороформ — ацетон 5 : 1 по объему).

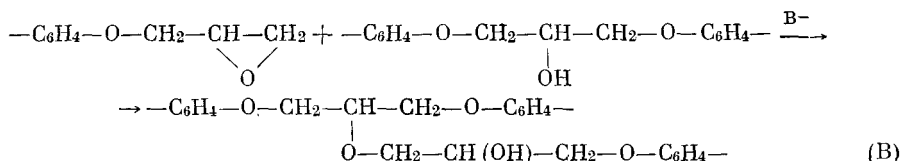
Целью данной работы было выяснение следующих вопросов: 1) каков механизм катализа реакции основанием — основной (схема (А)) или нуклеофильный (схема (Б));



2) возможность анионной полимеризации эпоксида под действием основания в присутствии фенолов с образованием полиэфира типа:



3) возможность протекания побочной реакции вторичной алифатической гидроксильной группы, образовавшейся при раскрытии эпоксидного кольца, с избытком эпоксида (схема (В)):



Реакцию ФГЭ — *n*-крезол проводили в смеси ацетон — метанол (5:1 по объему) в присутствии гидроокиси триэтилбензиламмония (ТЭБА<sup>+</sup>НО<sup>-</sup>) (10 мол. % по отношению к *n*-крезолу) при различных мольных соотношениях ФГЭ/*n*-крезол (1:1, 2:1, 1:2, температура реакции 60°).

Методом т.с.х. (проявляющий растворитель хлороформ) показано наличие лишь одного продукта реакции ( $R_f=0,35\pm0,02$ ) в случае эквивалентных количеств ФГЭ и *n*-крезола, а также в случае избытка *n*-крезола, и появление второго продукта в случае избытка ФГЭ ( $R_f=0,07\pm0,02$ ). Этот продукт был идентифицирован как монофениловый эфир глицерина, продукт гидролиза ФГЭ, путем сравнения данной хроматограммы с хроматограммой специально полученного соединения ( $R_f=0,07\pm0,02$ ).

При проведении реакции в блоке с триэтиламином (ТЭА) (6 мол.%, по отношению к *n*-крезолу, температура реакции 110°) при различных мольных соотношениях ФГЭ/*n*-крезол (1:1, 1:2) образуется только один продукт ( $R_f=0,35\pm 0,02$ ) независимо от времени реакции.

Продукт реакции ФГЭ с *n*-крезолом, 1-(4-метилфенилокси)-3-фенокси-2-оксипропан, выделен на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюэнт хлороформ) и идентифицирован (продукт I, см. табл. 1). Содержание активного водорода в I

### Т а б л и ц а 1

Молекулярные веса и данные элементного анализа продуктов

| Продукт | Мол. вес                              |         | С, %    |         | Н, %    |         |
|---------|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
|         | найдено *<br>(растворитель)           | вычисл. | найдено | вычисл. | найдено | вычисл. |
| I       | 267(МЭР) **                           | 258     | 75,17   | 74,40   | 7,18    | 6,97    |
| II      | 398(МЭР)<br>392(CH <sub>3</sub> COOH) | 410     | 69,45   | 70,2    | 6,39    | 6,39    |
| III     | 400(CH <sub>3</sub> COOH)             | 410     | 70,78   | 70,2    | 6,33    | 6,39    |
| IV      | 233(CH <sub>3</sub> COOH)             | 260     |         | 69,25   |         | 6,15    |

\* Молекулярный вес измерен методом и.т.э.к., вследствие сильной ассоциации продуктов III и IV предельный минимальный молекулярный вес получили в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

\*\* МЭК — метилэтилкетон.

по методу Чугаева — Церевитинова 0,36 при теоретическом содержании 0,39.

Известно, что константа диссоциации второго фенольного гидроксила у одноядерных дифенолов значительно ниже константы диссоциации первой фенольной гидроксильной группы <sup>(8)</sup>, что, возможно, увеличивает вероятность побочной реакции. Реакция ФГЭ с резорцином позволяет моделировать реакцию дифенолов с соответствующими глицидиловыми эфирами, приводящую к образованию различных феноксиполимеров. В качестве катализаторов для этой реакции использовали: ТЭА (6 мол. % от веса резорцина); NaOH (2 мол. %); LiCl (0,01 вес. %), применяемые при синтезе феноксиполимеров <sup>(9, 10)</sup>. Реакцию проводили в растворителе наиболее употребительном при синтезе указанных полимеров и смол — МЭК и в блоке (температура реакции 110—180°).

Во всех случаях метод т.с.х. (проявляющий растворитель — смесь хлороформ — ацетон) показывал наличие нескольких продуктов реакции.

Образование трех продуктов реакции (продукты II, III и IV соответственно по возрастанию  $R_f$ ) при катализе ТЭА в избытке резорцина по отношению к ФГЭ (соотношение по молям 2:1) и двух продуктов (II и III) ( $R_f=0,26\pm0,02$  и  $0,40\pm0,04$ ) при реакции с избытком ФГЭ позволяет предположить, что первый продукт является 1,3-ди-(3-фенокси-2-оксипропил-окси)-бензолом, а третий — продукт моноприсоединения, 3-(3-фенокси-2-оксипропилокси)-фенол ( $R_f=0,67\pm0,04$ ). При реакции избытка ФГЭ с ре-

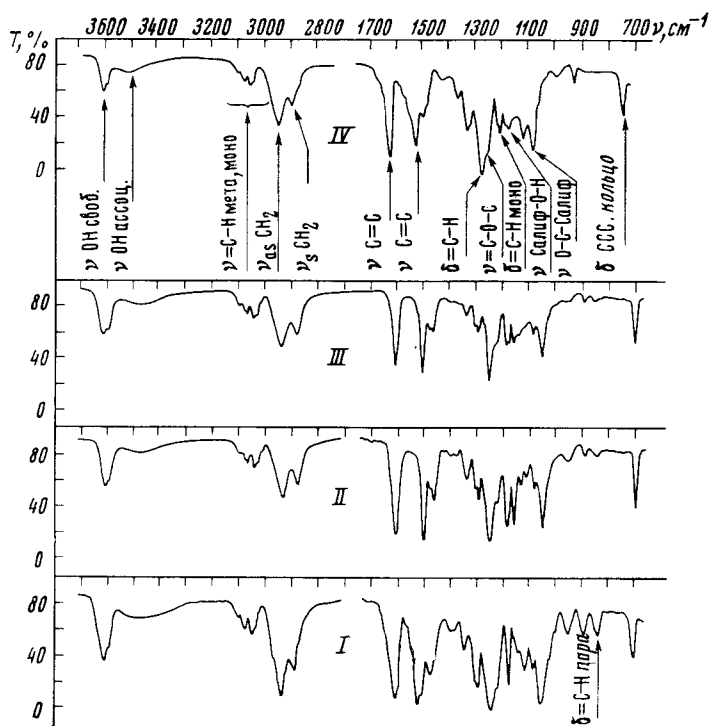


Рис. 1. И.-к. спектры растворов в  $\text{CCl}_4$  продуктов I — IV. I — концентрация 0,3 мол/л; II — концентрация 0,2; III — концентрация 0,15; IV — концентрация 0,15 мол/л

зорцином в блоке продукт с  $R_f=0,67\pm0,04$  появляется и исчезает в ходе реакции. Отсутствие продукта монозамещения при катализе NaOH и LiCl объясняется в первом случае большой основностью катализатора, в присутствии которого способны диссоциировать обе гидроксильные группы резорцина, во втором — высокой температурой синтеза.

Продукты выделены хроматографией на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюэнт — хлороформ) и идентифицированы (см. табл. 1), и.-к. спектры (рис. 1) подтверждают структуру полученных соединений.

Все оксифиры ассоциированы за счет водородных связей в основном димерного типа. Смещения частоты  $\Delta\nu=(\nu_{\text{св}}-\nu_{\text{ас}})$  валентных колебаний OH за счет ассоциации сравнительно малы. Преобладает димерный тип ассоциации, причем в растворах I—IV в  $\text{CCl}_4$ , возможно, присутствуют оба типа димеров — с открытой цепью  $3500\text{ см}^{-1}$  и циклические  $3590\text{ см}^{-1}$ . Наиболее ярко димерный характер выражен у IV, что неудивительно, если учесть, что в IV водородная связь устанавливается предпочтительно между фенольными и алифатическим гидроксилами,  $\Delta\nu=95\text{ см}^{-1}$ . У II и III продуктов  $\Delta\nu=115$  и  $110\text{ см}^{-1}$  соответственно.

Данные, полученные при исследовании реакции ФГЭ с *n*-крезолом, позволили интерпретировать результаты реакции ЭХГ — *n*-крезол, которую проводили в смеси ацетон — метанол в присутствии ТЭБА<sup>+</sup>НО<sup>-</sup> (10 мол. % по отношению к *n*-крезолу, температура реакции 60°). Обнаружены два продукта реакции, один из которых расходуется, а другой накапливается во времени. Первый является продуктом присоединения *n*-крезола к ЭХГ — крезилглицидиловым эфиром, его  $R_f$  ( $0,76 \pm 0,03$ ) близок  $R_f$  ФГЭ ( $0,78 \pm 0,02$ ) (проявляющий растворитель — хлороформ) и существенно отличается от  $R_f$  соответствующего ему хлоргидрина — 1-хлор-2-окси-3-феноксипропана (ХОФ) ( $0,24 \pm 0,02$ ). Второе вещество — 1,3-дикрезилловый эфир глицерина, что подтверждается близостью  $R_f$  ( $0,34 \pm 0,03$ ) этого продукта с  $R_f$  1,3-фенилкрезиллового эфира глицерина ( $0,35 \pm 0,02$ ). Наличие метильной группы, как известно, не влияет существенно на хроматографическое поведение продуктов.

Полученные данные показывают, что среди продуктов реакции в пределах чувствительности метода отсутствуют феноксиды аммония или амины — продукты их распада (при катализе третичными аминами), все выделенные соединения не содержат азот по данным элементного анализа. В продуктах реакции в блоке, катализируемой NaOH, отсутствует монофениловый эфир глицерина. При реакции с LiCl не обнаружен ХОФ. Все эти продукты должны были бы образоваться при нуклеофильном катализе (<sup>11, 12</sup>).

Так как предельное определяемое содержание продуктов в смеси методом т.с.х. — 0,1 %, то во всех случаях раскрытие эпоксидного кольца при взаимодействии ФГЭ и ЭХГ с моно- и дифенолами (избыток фенолов по сравнению с катализатором) происходит на 95—99 % по механизму основного катализа.

С точностью до чувствительности метода показано, что побочные реакции (полимеризация и нуклеофильное присоединение по вторичной ОН-группе) не имеют места, поскольку продукты этих реакций отсутствуют в реакционной смеси при температурах вплоть до 120° при избытке *n*-крезола.

Отсутствие хлоргидринов в реакциях фенолов с ЭХГ при катализе ТЭБА<sup>+</sup>НО<sup>-</sup> в безводных средах, так же как и в водных средах при щелочном катализе, указывает на стационарность по промежуточным хлоргидринам при условии, что реакция протекает через раскрытие эпоксидного цикла ЭХГ (<sup>13</sup>).

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
17 IX 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Schechter, J. Wynstra, Ind. Eng. Chem., v. 48, № 1, 86 (1956).    <sup>2</sup> М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Журн. орг. хим., т. 2, 1463 (1966).    <sup>3</sup> М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, там же, т. 2, 1469 (1966).    <sup>4</sup> W. Fisch, Chimia, v. 16, № 3, 66 (1962).    <sup>5</sup> E. Fischer, Chem. Zs., B, 97, 635 (1973).    <sup>6</sup> С. З. Роговина, О. Б. Саламагина и др., ДАН, т. 217, № 4, 892 (1974).    <sup>7</sup> С. З. Роговина, О. Б. Саламагина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1742.    <sup>8</sup> Константы понижения кислот и оснований, М.—Л., «Химия», 1964.    <sup>9</sup> Пат. США, № 3379684, 1968.    <sup>10</sup> Пат. США, № 3006891, 1961.    <sup>11</sup> T. G. Pritchard, E. A. Long, J. Am. Chem. Soc., v. 79, № 10, 2365 (1957).    <sup>12</sup> R. M. Laird, R. E. Parker, J. Chem. Soc., B, № 9, 1062 (1969).    <sup>13</sup> P. Bouchet, C. Coquelet, Bull. Soc. Chim. France, № 11, 3153 (1973).