

ЭФИРЫ И ПОЛИЭФИРЫ ГИДРОКИНОНА, ПИРОКАТЕХИНА И БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Григорьев А.Ю. - аспирант, Ленский М.А. – к.т.н., профессор,
Корабельников Д.В. – аспирант,
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
Бийский технологический институт (филиал) (г. Бийск)

Термостойкие полиэфиры и полиметиленэфиры борной кислоты являются предметом активных исследований в последние годы. Практическая значимость таких полимеров обуславливается их высокой адгезией к стеклу, дереву и металлам, а также необходимостью сохранения высоких прочностных характеристик материалов различного назначения при повышенных (более 200 °С) температурах. Интерес к данному классу полимеров вызван широкой областью их применения, например, в качестве самостоятельных термостойких связующих, компонентов композиционных материалов, в том числе и стеклопластиков, фрикционных материалов, наполненных минеральными наполнителями, добавок, придающих материалам повышенную термостойкость и обеспечивающих повышение физико-механических характеристик последних [1].

Особенности синтеза полиэфиров и полиметиленэфиров борной кислоты и связанные с ними необычные интересные свойства, а также их востребованность для практического использования и фундаментальных исследований определяют актуальность и необходимость синтеза новых полимеров и развития методов синтеза последних с прогнозируемым комплексом свойств.

Уже известны полиэфиры и полиметиленэфиры на основе фенола, резорцина и бисфенола А, которые уже используются [1].

Однако аналогичные соединения можно получить используя другие двухатомные фенолы, например, гидрохинон и пирокатехин.

При взаимодействии гидрохинона и борной кислоты были получены полидиэфиры (рисунок 1) и политриэфиры (рисунок 2). Кроме того, также был получен смешанный полиэфир гидрохинона и фенола схема реакции получения имеет вид (рисунок 3).

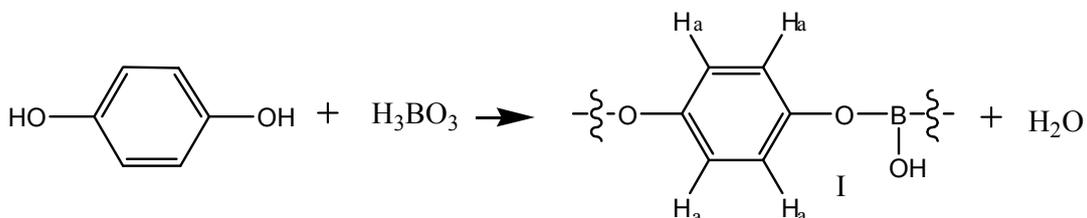


Рисунок 1 – Схема реакции получения полидиэфира гидрохинона и борной кислоты

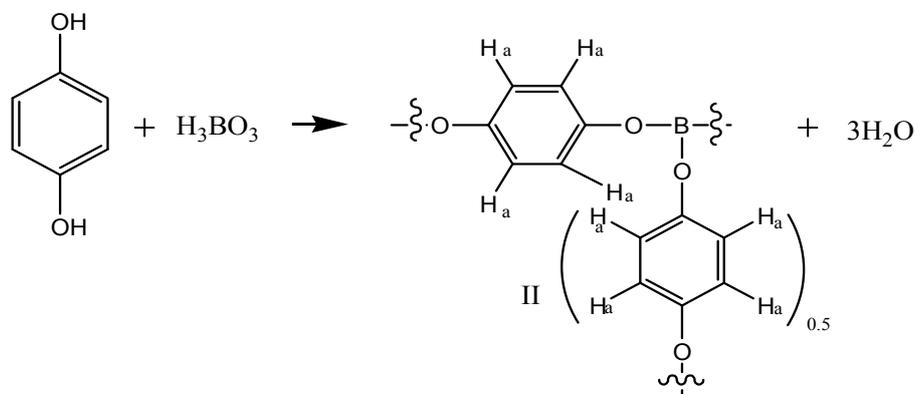


Рисунок 2 – Схема реакции получения политриэфира гидрохинона и борной кислоты

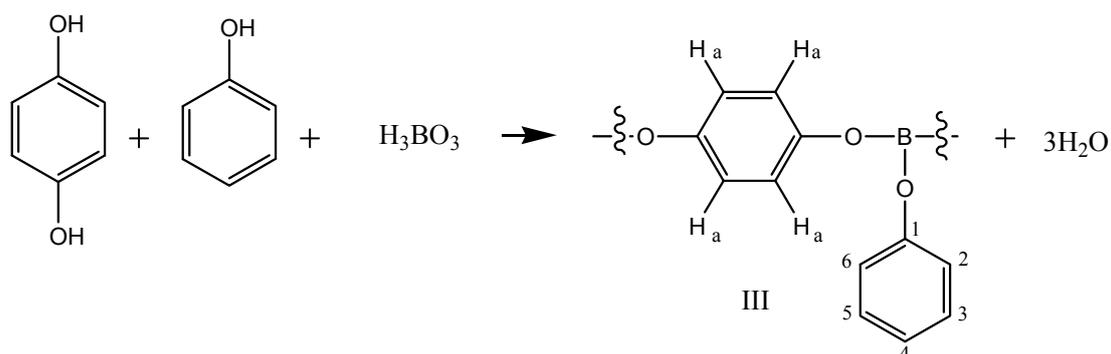


Рисунок 3 – Схема реакции получения смешанного политриэфира гидрохинона, фенола и борной кислоты

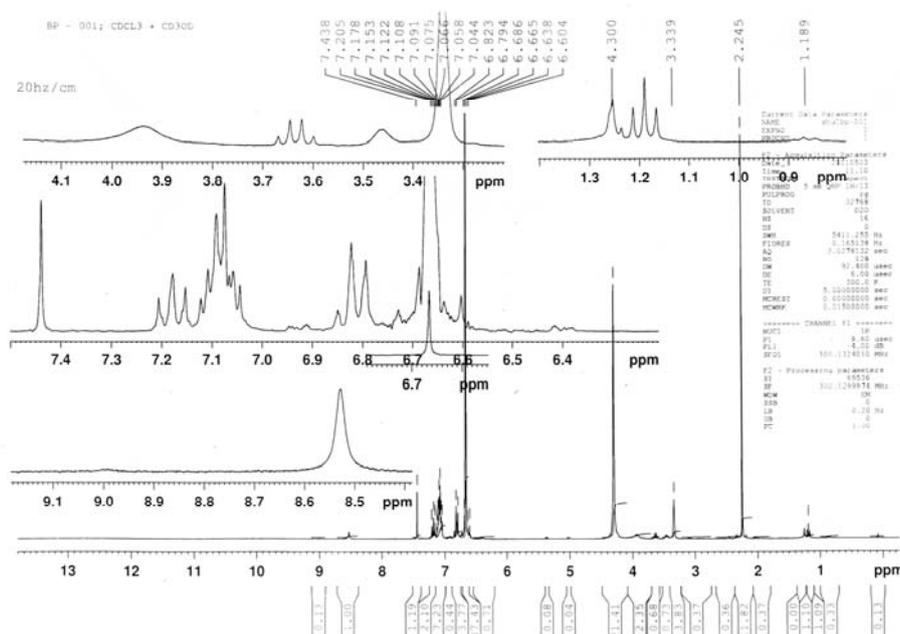


Рисунок 4 – Спектр соединения I

Структура полидиэфира следует из спектра ЯМР ^1H (рисунок 4).

В спектре продукта реакции наблюдается единственный синглетный сигнал при 6,66 м.д. характерный для протонов гидрохинона.

Структура политриэфира следует из спектра ЯМР ^1H .

Протоны гидрохинона представлены синглетом при 6,60 м.д.

В спектре соединения I, как и в спектре соединения II (рисунок 4) присутствуют примесные сигналы растворителя (о-ксилол), что на наш взгляд, вызвано сложностью удаления растворителя из полимера ввиду его чрезвычайно высокой вязкости.

Структура смешанного политриэфира гидрохинона, фенола и борной кислоты следует из спектра ЯМР ^1H (рисунок 5).

Спектр соединения III представлен синглетом при 6,69 м.д. характерным для протонов гидрохинона. Протоны фенольного кольца соединения III представлены мультиплетом с центром при 6,80 м.д. характерным для *o*- и *l*-протонов и триплетом 7,15 м.д. характерным для *m*-протонов фенольного кольца. Так как протоны фенола относятся к протонам гидрохинона как 5:4, а соотношение интегральной интенсивности полученное из спектра, составляет 1:1, то очевидно, что при соединении фенола к основному полимерному звену проходит на 80 %.

При этом необходимо отметить, что все полученные полимеры, на основе гидрохинона, гидролизуются водой. Для устранения данного недостатка, на наш взгляд, необходимо провести их реакцию с триоксаном.

ЭФИРЫ И ПОЛИЭФИРЫ ГИДРОКИНОНА, ПИРОКАТЕХИНА И БОРНОЙ КИСЛОТЫ

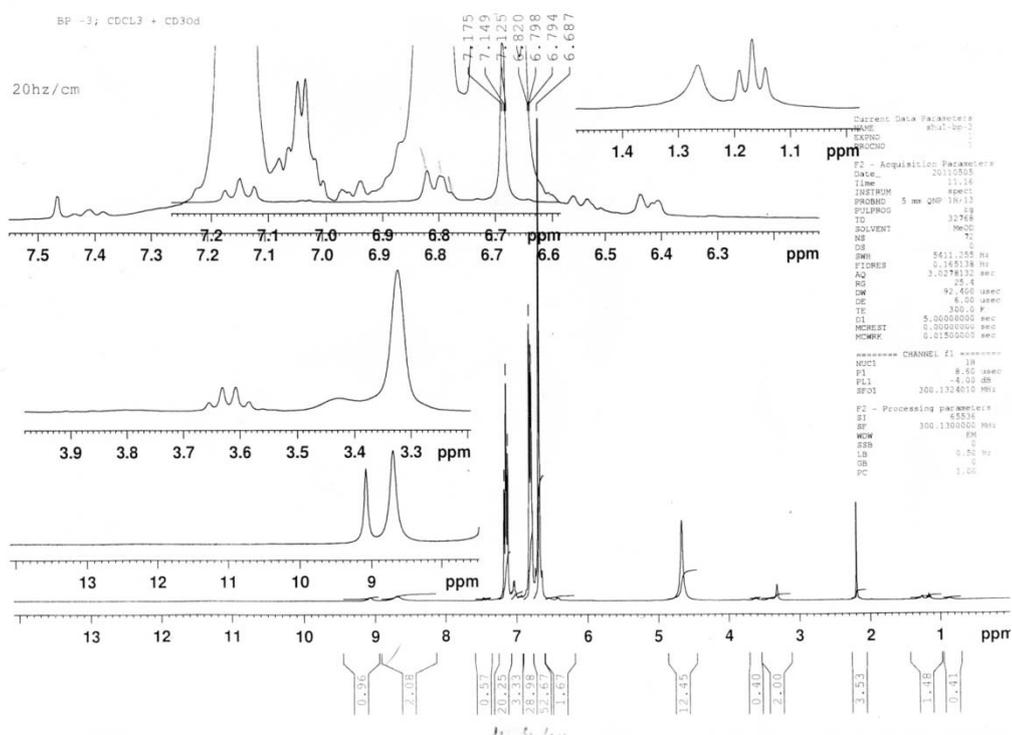


Рисунок 5 – Спектр соединения III

При взаимодействии пирокатехина и борной кислоты наблюдается образование мономерных продуктов, как и описано в литературе [2].

При этом соединение IV (рисунок 6) является продуктом не полной этерификации. Соединение IV очищали перекристаллизацией в ксилоле. Плавление соединения IV, как и его перегонка приводит к соединению V с дегидратацией при 140 °С (рисунок 6).

Структура соединения IV следует из данных спектра ЯМР ¹H (рисунок 7).

o-Протоны представлены мультиплетом с центром при 6,69 м.д., m-протоны представ-

лены мультиплетом с центром при 6,80 м.д. Соотношение интегральной интенсивности соответствует структуре соединения IV.

Соединение V очищали перегонкой в вакууме, в токе аргона при 260 °С и 1 мм рт. ст. Структура соединения V следует из данных спектра ЯМР ¹H.

o-Протоны представлены мультиплетом с центром при 6,69 м.д., m-протоны представлены мультиплетом с центром при 6,75 м.д. Соотношение интегральной интенсивности соответствует структуре V.

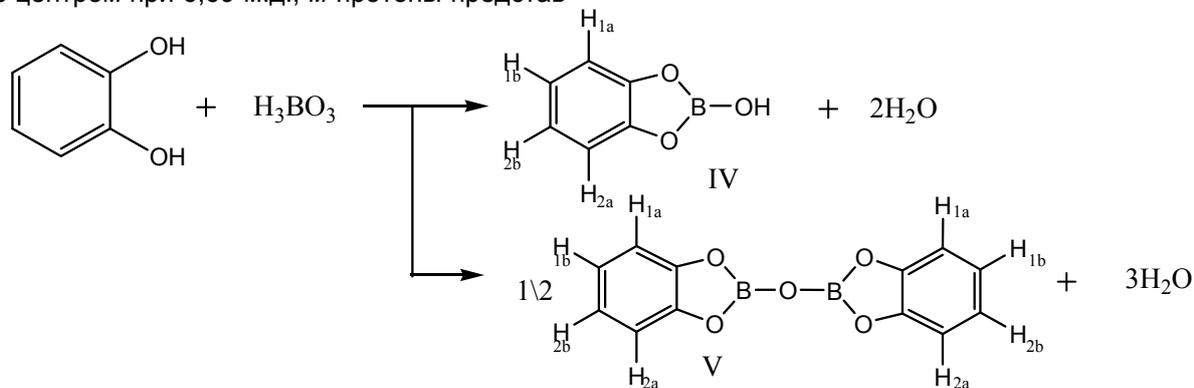


Рисунок 6 – Реакция пирокатехина и борной кислоты

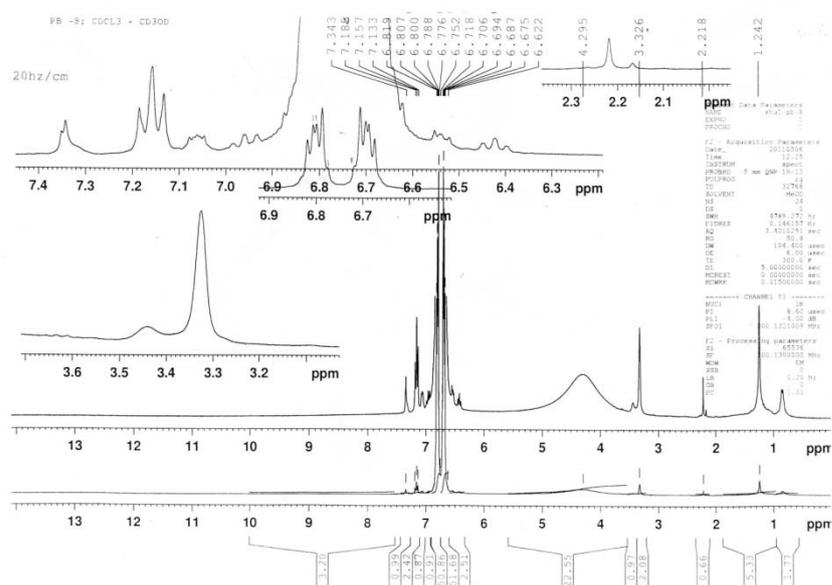


Рисунок 7 – Спектр соединения IV

Соединение I и IV не гидролизуются на воздухе в течение нескольких суток. Наличие свободных незамещённых протонов в орто положении делает их весьма перспективными в качестве мономеров для получения полиметилэфиров, при этом комбинируя различные варианты фенолов и полифенольных соединений можно добиться многообразия полимеров, с прогнозируемым комплексом свойств.

Экспериментальная часть

Для синтеза были использованы: гидрохинон, марки «ч», перекристаллизованный из воды; пирокатехин, марки «ч.д.а.», перекристаллизованный из хлороформа; хлороформ марки «ч.д.а.»; ксилол, марки «ч»; борная кислота, марки «х.ч.».

Спектры ЯМР ^1H растворов соединений в смеси растворителей CDCl_3 и CD_3OD получали на спектрометре Bruker AV-300 [рабочая частота 300,13 МГц (^1H)]. Химические сдвиги измеряли относительно остаточных сигналов растворителя: CDCl_3 (δ_{H} 7,24 м.д.) или CD_3OD (δ_{H} 3,34 м.д.).

Полидиэфир гидрохинона и борной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, насадкой Дина-Старка, обратным холодильником и

хлоркальциевой трубкой помещали 17,17 г (0,27 моль) борной кислоты, 30,55 г (0,27 моль) гидрохинона и 100 мл о-ксилола. Колбу нагревали до тех пор, пока не началось кипение реакционной массы (129,5 °С). Кипячение продолжали 2 ч, пока не выделилось 10 мл воды. о-Ксилол отгоняли в вакууме (1 мм. рт. ст.). Выход 42,9 г (90,1 %)

Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$), δ м.д.: 6,66 с (1H, H_a).

Политриэфир гидрохинона и борной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, насадкой Дина-Старка, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещали 11,45 г (0,18 моль) борной кислоты, 30,55 г (0,27 моль) гидрохинона и 100 мл о-ксилола. Колбу нагревали до тех пор, пока не началось кипение реакционной массы (130 °С). Кипячение продолжали 6 ч, пока не выделилось 8,5 мл воды. о-Ксилол отгоняли в вакууме (1 мм. рт. ст.). Выход 38,64 г (90,2 %).

Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$), δ м.д.: 6,60 с (1H, H_a).

Смешанный политриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, насадкой

ЭФИРЫ И ПОЛИЭФИРЫ ГИДРОКИНОНА, ПИРОКАТЕХИНА И БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Дина-Старка, обратным холодильником и (0,18 моль) борной кислоты, 20,37 г (0,18 моль) гидрохинона, фенола 17,43 г (0,18 моль) и 100 мл *o*-ксилола. Колбу нагревали до тех пор, пока не началось кипение реакционной массы (129 °С). Кипячение продолжали 6 ч, пока не выделилось 9 мл воды.

o-Ксилол отгоняли в вакууме (1 мм. рт. ст.). Выход 54 г (91 %).

Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$), δ м.д.: 6,69с (5H, H_a); 6,8 м (3H, $\text{H}_{2,4,6}$). $J_{4-3,4-5}$ 6,6 Гц, $J_{4-6,4-2}$ 1,2 Гц, 7,15 т (2H, $\text{H}_{3,5}$, $J_{3-2,5-6}$ 7,8 Гц).

Реакция получения пирокатехенилбората

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, насадкой Дина-Старка, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещали 17,2 г (0,27 моль) борной кислоты, 30,5 г (0,27 моль) пирокатехина и 100 мл *o*-ксилола. Колбу нагревали до тех пор, пока не началось кипение реакционной массы (129,5 °С). Кипячение продолжали 30 минут, пока не выделилось 10 мл воды. *o*-Ксилол отгоняли в вакууме (1 мм. рт. ст.). Выход 42,93 г (90 %). Продукт перекристаллизовали из *o*-ксилола. Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$), δ м.д.: 6,69 м (1H, H_{1a} , H_{2a}); 6,8 м (1H, H_{1b} , H_{2b}). $J(\text{H}_{1a} - \text{H}_{2a})$ 0,56 Гц; $J(\text{H}_{1a} - \text{H}_{1b}) = J(\text{H}_{2a} - \text{H}_{2b})$ 8,20 Гц; $J(\text{H}_{1a} - \text{H}_{2b}) = J(\text{H}_{2a} - \text{H}_{1b})$ 1,31 Гц; $J(\text{H}_{1b} - \text{H}_{2b})$ 7,17 Гц.

хлоркальциевой трубкой помещали 11,45 г

Реакция получения дипирокатехенилбората

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, насадкой Дина-Старка, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещали 7,6 г (0,12 моль) борной кислоты, 13,4 г (0,12 моль) пирокатехина и 100 мл *o*-ксилола. Колбу нагревали до тех пор, пока не началось кипение реакционной массы (130 °С). Кипячение продолжали 6 ч, пока не выделилось 10 мл воды. *o*-Ксилол отгоняли в вакууме (1 мм. рт. ст.). Выход 18,9 г (90 %), т.пл. 111 – 112 °С. Продукт перегнали при 1мм рт. ст. при 260 °С

Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$), δ м.д.: 6,69 м (1H, H_{1a} , H_{2a}); 6,75 м (1H, H_{1b} , H_{2b}). $J(\text{H}_{1a} - \text{H}_{2a})$ 0,56 Гц; $J(\text{H}_{1a} - \text{H}_{1b}) = J(\text{H}_{2a} - \text{H}_{2b})$ 8,20 Гц; $J(\text{H}_{1a} - \text{H}_{2b}) = J(\text{H}_{2a} - \text{H}_{1b})$ 1,31 Гц; $J(\text{H}_{1b} - \text{H}_{2b})$ 7,17 Гц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ленский, М.А. Полиэфиры и полиметилэфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства, применение: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.06 / Ленский Максим Александрович. – Бийск, 2007. – 20 с.
2. Коршак, В.В. Борорганические полимеры / В.В. Коршак, В.А. Замятина, Н.И. Бекасова. – М.: Наука. – 1975. – 255 с.