

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДА ПОЛИХЛОРОПРОЕНА С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Г. Е. ЕСАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 V 1986

Исследована реакция эпоксида полихлоропрена и 2-хлор-2-метил-3-бензилоксирана с *o*-фенилендиамином. Разработан новый способ получения полидигидрохиноксалинов и полихиноксалинов.

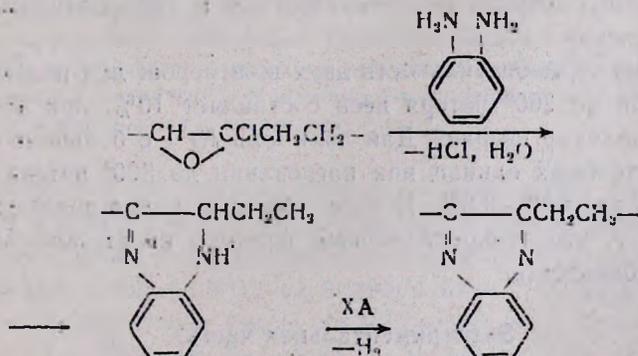
Табл. 1, Сибл. ссылок 6.

Известно, что полихиноксалины являются термостабильными соединениями [1]. Они получают в основном поликонденсацией *бис-α*-дикетонов с *бис-α*-(*O*)-диаминами [1—3]. Поликонденсацию проводят сначала при температуре от -10 до 250° , а затем в вакууме при 375 — 400° . Получение полихиноксалинов является трудоемким процессом, а исходные вещества труднодоступны.

В данной работе впервые исследовано взаимодействие *o*-фенилендиамина (представителя α -(*O*)-диаминов) с такими хлороксиранами, как эпоксид полихлоропрена (ЭПХП) и 2-хлор-2-метил-3-бензилоксиран.

При взаимодействии ЭПХП с *o*-фенилендиамином в инертной атмосфере (азот, аргон) хлороксирановые группы превращаются в дигидрохиноксалиновые единицы.

При проведении реакции в воздушной атмосфере или при нагревании полимера, полученного в инертной атмосфере с хлоранилом (ХА) содержащиеся в нем дигидрохиноксалиновые единицы превращаются в хиноксалиновые.

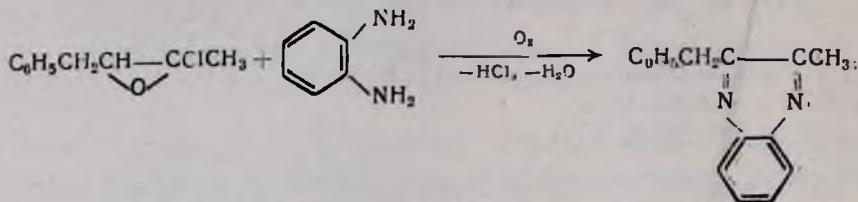


Для проведения реакции используют полимеры, содержащие от 20 до 97 мол. % хлороксирановых единиц.

В ИК спектрах полимеров, полученных взаимодействием ЭПХП с *o*-фенилендиамином, имеются поглощения ароматической C—N связи,

ароматического кольца (3060—3070, 1600—1625, 1490—1500), алифатической С—Н связи (2880, 2930—2970), а также слабые поглощения при 1660—1670 и 760—770 см^{-1} . В спектре полимера, полученного в инертной атмосфере, кроме вышеуказанных поглощений, наблюдаются также слабое поглощение N—H связи при 3200—3700 и более сильное поглощение при 1660—1670 см^{-1} , вероятно, С=N группировки.

С целью подтверждения получения хиноксалинового кольца нами исследовано взаимодействие 2-хлор-2-метил-3-бензилоксирана с *o*-фенилендиамином в атмосфере воздуха и получен известный в литературе 2-метил-3-бензилхиноксалин [4].



Взаимодействие ЭПХП с *o*-фенилендиамином проведено в бензоле или в смеси бензола с хлороформом (табл.). Из данных таблицы следует, что в течение 28 ч и более процент превращения хлороксирановых единиц в хиноксалиновые не зависит от среды, а скорость реакции по истечении 28 ч нагревания сильно уменьшается. При проведении реакции в бензоле в присутствии фенола скорость реакции увеличивается.

Интересно отметить, что при проведении реакции ЭПХП с *o*-фенилендиамином в присутствии бензойной кислоты скорость реакции увеличивается и 9-часовое нагревание достаточно для 100% превращения хлороксирановых единиц в хиноксалиновую, т. е. имеет место кислотный катализ. Низкий выход полихиноксалина в этом случае обусловлен методом выделения полимера.

Процент превращения хлороксирированных единиц в хиноксалиновые рассчитан на основе данных процента эпоксирирования полихлоропрена и содержания азота в полимере. При этом допускается, что все оксирановые единицы, не превращенные в хиноксалиновые, остаются без изменения.

Определена термостабильность двух полимеров: для полимера № 3 при нагревании до 200° потеря веса составляет 10%, при 480°—50%, а выше 510° полимер сгорает. Для полимера № 1 с большим содержанием хиноксалиновых единиц при нагревании до 300° потеря веса составляет 10%, при 650°—50%. В этом случае сгорание полимера не наблюдается, т. е. этот хиноксалиновый полимер имеет довольно высокую термостабильность.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20. Термостабильность определена на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), системы «Паулик-Паулик-Эрдей» на воздухе. Скорость повышения температуры 5°/мин., навеска образца 150—200 мг.

Взаимодействие ЭПХП с о-фенилендиамином: а) в воздушной атмосфере. В колбу, содержащую бензольный или хлороформный раствор ЭПХП помещают о-фенилендиамин и бензол. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 2 дня, затем кипятят на водяной бане с обратным холодильником в атмосфере воздуха. Из реакционной смеси хиноксалиновый полимер осаждают эфиром, затем растворяют в ДМФА, осаждают 5% раствором соды, фильтруют, фильтр промывают водой до нейтральной реакции (по лакмусу). Полимер пересаждают из раствора в ДМФА эфиром, высушивают при 50° и 1,3 кПа до постоянного веса. Продукт не растворяется в бензоле, эфире, хлороформе, растворяется в ДМФА (количественные данные приведены в таблице);

Таблица

Данные взаимодействия ЭПХП с о-фенилендиамином в атмосфере воздуха

№ полимера	ЭПХП				о-Фенилендиамин, моль $\times 10^3$	Бензол, мл	Нагревание, ч	Выход, г	Найдено, %				% превращения эпоксицированных единиц	[η] при 25° в ДМФА, дл/г
	% эпоксицирования методом бромирования ^е	количество, г	молл оксирановых ед. $\times 10^3$	раствор, мл					С	Н	Cl	N		
1	97 ^d	2	1,9	10 ^b	3,4	3,3	13	2,2	74,6	6,2		16,4	90	0,2
2	97	2	1,9	10 ^b	3,4	3	13	2,6				13,6	70	
3	92	2,1	1,9	10 ^b	3,8	3	28	3,0	74,1	6,0	4,9	15,8	88	
4	92	2,4	2,1	17 ^c	4,4	6,9	10	3,0				14,6	80	
5	90	3,0	2,6	14 ^c	5,6	9	50	3,5			4,8	15,1	85	
6	62	2	1,6	13 ^c	3,4	6	50	2,3			12,5	11,7	85	0,2
7	30	2	0,6	13 ^c	1,9	6	50	2,0	64,1	5,5	23,6	7,7	100	0,16
8	20	3	0,75	18 ^c	1,9	3	50	3,3	61,9	5,5	26,9	6,0	100	0,1
9	95 ^d	1	0,9	5 ^c	1,9	3	9	0,8				16,8	100	

^a Прибавлено 1,6 г фенола.

^b Бензольный раствор.

^c Хлороформный раствор,

^d Реакция проведена в присутствии бензойной кислоты,

^e Методом бромирования определены остаточные двойные связи [5], на основе полученных данных рассчитан % эпоксицирования, принимая, что израсходованные двойные связи превращаются в эпоксидную группу.

б) в инертной атмосфере. Смесь 5 г (0,048 моля) ЭПХП (21 мл бензольный раствор), 9,3 г (0,085 моля) о-фенилендиамина, 3,8 г (0,045 моля) фенола и 7,5 мл бензола оставляют при комнатной температуре 2 дня, затем кипятят на водяной бане с обратным холодильником 14 ч. Реакционную смесь обрабатывают вышеуказанным образом выход 6,1 г. Найдено %: С 74,1; Н 6,0; N 16,0. [η] 0,1 дл/г в ДМФА при 25°.

Взаимодействие дигидрохиноксалинового полимера с хлоранилом. Сесь 0,4 г дигидрохиноксалинового полимера, 0,7 г хлоранила и 3,2 мл бензола нагревают при 130—135° 32 ч. Затем реакционную смесь филь-

труют, осадок промывают бензолом, эфиром, растворяют в ДМФА, осаждают эфиром или водой и высушивают. Выход 0,34 г. Найдено %: С 74,2; Н 5,8; N 16,0.

2-Метил-3-бензилхиноксалин. Смесь 2,2 г (0,02 моля) *o*-фенилендиамина, 1,2 г (0,013 моля) фенола, 3 мл бензола и 1,9 г (0,01 моля) 2-хлор-2-метил-3-бензилоксирана [6] оставляют при комнатной температуре 2 дня, затем кипятят на водяной бане с обратным холодильником 13 ч. Реакционную смесь подшелачивают раствором поташа, водный слой экстрагируют эфиром и высушивают. После удаления эфира остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выход 1,1 г (41%), т. пл. 57—59° [4]. Найдено %: N 11,6. C₁₆H₁₄N₂. Вычислено %: N 12,0.

ՊՈԼԻԷՍԻՐՈՒՄՆԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԻՅՑՈՒԹՅՈՒՆԸ *o*-ՖԵՆԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Գ. Ե. ԵՍԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տարբեր աստիճանի էպօքսիդացված պոլիքլորոպրենների փոխազդեցությունը *o*-ֆենիլենդիամինի հետ և մշակված է պոլիհիդրոքսիինօքսալինների և պոլիսինօքսալինների ստացման նոր եղանակ:

Քլորոքսիրանների և ֆենիլենդիամինի փոխազդեցությունից պոլիսինօքսալինային օղակի ստացումն ապացուցելու նպատակով ուսումնասիրված է ցածրամոլեկուլային քլորոքսիրանի՝ 2-քլոր-2-մեթիլ-4-բենզիլօքսիրանի, փոխազդեցությունը *o*-ֆենիլենդիամինի հետ, որը հանգեցրել է գրականության մեջ հայտնի 3 մեթիլ-3-բենզիլսինօքսալինին:

AN INTERACTION OF POLYCHLOROPRENE EPOXIDE WITH *o*-PHENYLENDIAMINE

A. H. DURGARIAN, R. H. ARAKELIAN and G. E. YESSAYAN

An interaction of polychloroprene epoxide with *o*-phenylenediamine has been studied, and a new method of preparation of polydihydroquinoxalines and polyquinoxalines has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 82.
2. Берлин А. М. — Усп. хим., 1970, т. 39, вып. 1, с. 158.
3. Hergenrother P. M. — J. Polymer. Sci., Part A-1, 1968, vol. 6, № 11, p. 3170.
4. Moureu — С. г., Bd. 186, S. 514, Beilst., 1954, Bd. 23, II, S. 248.
5. Вайбел С. — Идентификация органических соединений. М., ИЛ, 1957, с. 286.
6. Дурдарян А. А., Титаян С. А. — Изв. АН АрмССР, сер. хим., 1960, т. 13, № 4, с. 263.