

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАРБАЗОЛИЛТИИРАНА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Н.М. Ровкина, Л.М. Батырова, Н.Д. Горбатенко, Н.В. Иванкова, Д.Н. Мустафаев

Томский политехнический университет
E-mail: rovkin@ms.tusur.ru

Изучено взаимодействие карбазолилтиирана с карбоновыми (уксусной, акриловой, метакриловой) и дикарбоновыми (адипиновой, себациновой, фталевой) кислотами. Показано, что основными продуктами взаимодействия являются олигомеры. С избытком уксусной кислоты, наряду с олигомером, выделен также продукт присоединения уксусной кислоты к карбазолилтиирану, идентифицированный как 2-меркапто-3-(9'-карбазолил)-1-ацетокси-пропан. Найдены условия получения всех олигомерных продуктов, изучены их свойства, показаны возможности применения.

Ключевые слова:

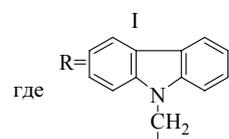
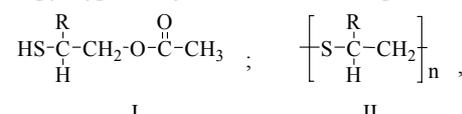
Карбазолилтииран, карбоновые кислоты, взаимодействие, олигомеры, плёнки, изучение свойств.

Реакции тиранов с минеральными кислотами явились предметом многочисленных исследований, направленных на определение механизма раскрытия тиранового цикла этими агентами и идентификацию продуктов реакции [1]. Известно, что тираны при взаимодействии с кислотами образуют либо продукты присоединения, либо олигомерные продукты. Сведения о взаимодействии карбазолилтиирана (КТ) с минеральными, карбоновыми и дикарбоновыми кислотами в литературе отсутствуют [2].

Нами установлено, что КТ взаимодействует с концентрированной и разбавленной соляной кислотой, разбавленной серной кислотой при 80 и 100 °С с образованием олигомерных продуктов. Полимеризацией КТ в этаноле (10 мл/г) при 80 °С в присутствии 7,5 мас. % H₂SO₄ и H₃PO₄ получены поликарбазолилтиираны (ПКТ) с выходом 50 и 100 % и молекулярными массами 800 и 2500 соответственно. Результатами испытаний установлена высокая фоточувствительность ПКТ, полученных при катализе H₃PO₄ [3].

Результаты и их обсуждение

В результате исследований установлено, что при температуре кипения в ледяной уксусной кислоте КТ образует с ней два продукта. Один из них, выход которого составил 14 мас.%, идентифицирован нами с помощью элементного анализа (С: найдено 68,29 %, вычислено 68,22 %; Н: найдено 5,89 %, вычислено 5,69 %; N: найдено 4,35 %, вычислено 4,68 %; S: найдено 11,07 %, вычислено 10,70 %) и ИК-спектра (полосы с максимумами поглощения: 730, 760, 1460, 1520 см⁻¹ — незамещенное карбазольное кольцо; 2380 см⁻¹ — SH-связь; 1750, 2960 см⁻¹ — связи C=O и CH₃, соответственно) как 2-меркапто-3-(9'-карбазолил)-1-ацетокси-пропан (I). Основной продукт (выход 65 %) представляет собой олигомер КТ (II). Структуры полученных веществ приведены ниже:



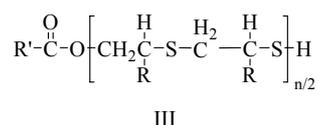
Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ: сорбент — силуфол, элюент — бензол) установлено, что процесс взаимодействия КТ с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты как катализатора, протекает через стадию образования 2-меркапто-3-(9'-карбазолил)-1-ацетокси-пропана. Однако дальнейшее нагревание реакционной смеси приводит к преимущественному образованию олигомера.

Скорость взаимодействия КТ с уксусной кислотой в среде органического растворителя мала, поэтому целесообразен избыток кислоты. Снижение температуры до 60 °С замедляет процесс, а повышение ее выше 100 °С сопровождается процессами десульфирования и сшивания. Увеличение продолжительности процесса выше 10 ч малоэффективно.

Методом ТСХ показано, что, как и в случае с уксусной кислотой, КТ взаимодействует с непредельными карбоновыми кислотами (акриловой и метакриловой) через стадию образования продуктов присоединения. Однако выделить продукты присоединения этих кислот к КТ в чистом виде не удалось, основными продуктами взаимодействия являются олигомеры.

Условия и результаты взаимодействия монокрбонновых кислот с КТ представлены в табл. 1.

В ИК-спектрах олигомеров, полученных при взаимодействии КТ с непредельными карбоновыми кислотами, наблюдаются полосы с максимумами поглощения в области 729, 760, 1490 см⁻¹, свидетельствующие о наличии незамещенного карбазольного ядра, и в области 1680, 1715 см⁻¹, свидетельствующие о наличии сопряженной с C=O двойной C=C связи (III):



III

где R' = CH₂=CH- или CH₂=C(CH₃)-

Известно, что полимерные материалы, полученные при взаимодействии эпоксикарбазолилпропана с дикарбоновыми кислотами, обладают полупроводниковыми свойствами и могут быть использованы для бессеребряных процессов записи ин-

формации [4], а введение в полимерную цепь серы придает устойчивость к действию окислителей [5].

Таблица 1. Условия и результаты взаимодействия монокарбоновых кислот с КТ

	Загрузка реагентов				Температура синтеза, °С	Свойства олигомера	
	Кислота, мл	КТ, г	Ксилол, мл	H ₂ SO ₄ , мас. % от КТ		Молекулярная масса	Температура размягчения, °С
Уксусная	70	10	-	-	100	800	205...230
	1,2	5	40	15	100	970	195...235
	12	5	-	15	100	900	220...245
	12	1	-	1	80	600	120...130
	10	1	-	2	60	600	105...120
	10	1	-	3	80	620	120...130
	10	1	-	5	80	820	120...125
	10	1	-	7	80	650	115...125
Акриловая	1,42	5	40	15	100	1200	195...235
	14,2	5	-	-	100	1000	98...100
	14,2	5	40	15	100	1800	205...235
	5,0	5	-	11	80	920	145...150
Метакриловая	1,36	5	40	15	100	1000	195...225
	13,6	5	-	-	100	1900	230...270
	13,6	5	40	15	100	1500	210...230
	5,0	5	-	-	80	800	170...185

С целью получения полупроводниковых материалов, пригодных для многократной оптической записи информации, нами изучено взаимодействие КТ с дикарбоновыми кислотами (ДКК). Попытка провести поликонденсацию КТ с дикарбоновыми кислотами в расплаве не привела к успеху, т. к. при температуре выше 140 °С КТ частично разлагается до карбазола. Это привело к необходимости поиска подходящей среды для проведения реакции. Установлено, что этот процесс следует проводить в среде органического растворителя.

Таблица 2. Условия и результаты взаимодействия КТ с ДКК

Кислота	Растворитель, мл/г КТ	Продолжительность, ч	Выход, мас. %	Температура размягчения, °С	Молекулярная масса
Себациновая	Хлорбензол, 25	88	62	146...150	1500-2000
Себациновая	о-Ксилол, 25	88	50	161...137	1500-2000
Себациновая	Декалин, 25	25	22	120...124	-
Фталева	Декалин, 25	22	13	121...126	-
Адипиновая	Декалин, 25	22	86	155...161	-
Себациновая	Декалин, 25	52	26	156...163	1400-1600
Адипиновая+5 % п-Толуол-сульфоксилоты	Декалин, 25	6	66	165...170	-
Адипиновая	о-Ксилол, 10	24	51	87...93	950-1000
Себациновая	о-Ксилол, 10	24	44	83...89	880-950
Фталева	о-Ксилол, 10	24	40	99...108	980-1000

Все опыты проводились при непрерывном перемешивании, постоянной температуре (140±0,5 °С) и мольном соотношении КТ:ДКК = 1:1. Полноту расходования реагентов контролируют по кислотному числу (КЧ), а чистоту веществ -методом ТСХ. Условия и результаты синтезов приведены в табл. 2.

Как показали эксперименты, наиболее благоприятными растворителями для проведения процесса являются декалин и о-ксилол, однако ДКК лучше растворяются в о-ксилоле. Предварительное растворение кислот в о-ксилоле сокращает продолжительность поликонденсации и повышает выход олигомеров. Использование в качестве катализатора п-толуолсульфоксилоты позволяет сократить продолжительность процесса и получить более высокоплавкие олигомеры.

На рисунке представлена зависимость изменения кислотного числа от продолжительности взаимодействия КТ с адипиновой и себациновой кислотами.

На основании кинетических данных рассчитаны константы скоростей процесса взаимодействия КТ с адипиновой ($k_1=2,42 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$) и себациновой ($k_2=2,99 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$) кислотами.

Скорость процесса поликонденсации КТ с дикарбоновыми кислотами можно рассчитать по уравнению:

$$w = k \cdot [C_{КТ}] \cdot [C_{ДКК}],$$

где $[C_{КТ}]$ и $[C_{ДКК}]$ – концентрации КТ и ДКК, моль/л.

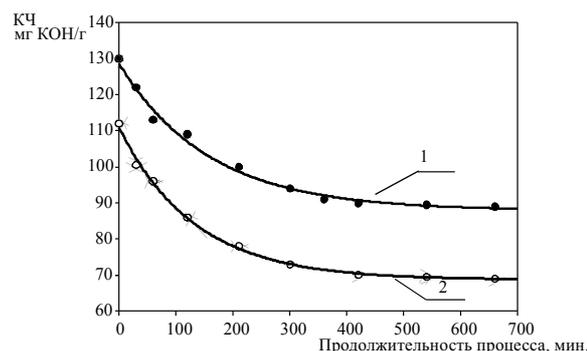
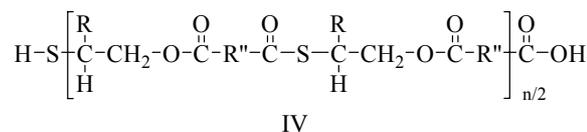


Рисунок. Зависимость изменения КЧ от продолжительности процесса взаимодействия КТ с ДКК: 1) с адипиновой, 2) с себациновой

Строение продуктов взаимодействия КТ с ДКК подтверждено ИК-спектрами, элементным и функциональным (КЧ) анализами, определена их молекулярная масса и температура размягчения.

Полученные кинетические закономерности процесса взаимодействия КТ с ДКК свидетельствуют о ступенчатом характере протекания и позволяют считать его бимолекулярной реакцией второго порядка [6].

Продукты взаимодействия КТ с ДКК представляют собой олигомеры, имеющие структуру сложных олигоэфигов (ОТЭ, IV):



где R^{*} = -(CH₂)₄-, -(CH₂)₈- или

По данным термогравиметрического анализа (дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи, атмосфера – воздух, интервал температур 25...250 °С, скорость повышения температуры 10 °С/мин, навеска 0,05 г) ОТЭ можно считать термостойкими. Результаты термогравиметрического анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты термогравиметрического анализа ОТЭ

Состав ОТЭ	Температура начала потери массы, °С	Температура потери 10 % массы, °С	Температура максимальной потери массы, °С	Максимальная потеря массы, %
КТ+адипиновая кислота	220	265	290	50 при 420 °С
КТ+себацಿನовая кислота	225	270	290	44 при 460 °С
КТ+фталеваая кислота	180	250	285	54 при 500 °С

Для полученных ОТЭ проведены испытания их светочувствительных свойств. Для этого приготовили растворы из 50 мг ОТЭ в 2 мл толуола. Методом полива из раствора на тщательно отполированные и обезжиренные латунные подложки размером 20×30 мм получили плёнки, которые после нанесения подсушивали при 20 °С в течение 24 ч. Подложку с пленкой заряжали в темноте коронным разрядом при напряжении 6 кВ и измеряли потенциал зарядки, продолжительность спада начального потенциала наполовину (полупада) в темноте, а также время полупада начального потенциала после освещения образцов полихроматическим светом (источник света – лампа накаливания с вольфрамовой нитью, освещенность – 500 лк). В табл. 4 приведены светочувствительные свойства пленок сложных ОТЭ.

Таблица 4. Светочувствительные свойства пленок

Исходный олигоэфир	Потенциал зарядки пленки, В	Время полупада заряда, с	
		В темноте	На свету
Адипиновая кислота + карбазолилтиран	400	180	36
Себацಿನовая кислота + карбазолилтиран	420	180	26
Фталеваая кислота + карбазолилтиран	460	180	29

Приведенные в табл. 4 данные свидетельствуют о способности пленок заряжаться в коронном разряде, удерживать заряд некоторое время в темноте и быстро разряжаться при освещении. Это позволяет предположить возможность применения олигомеров для получения материалов с фоточувствительными свойствами [7, 8].

Олигомеры, полученные при взаимодействии КТ как с монокарбоновыми, так и дикарбоновыми кислотами, хорошо растворяются в органических растворителях и образуют из растворов прозрачные блестящие пленки с хорошей адгезией к стеклу, латуню и алюминию.

Для определения адгезии пленок и их защитных свойств использовали метод решетчатого надреза [9]. Для этого приготовили 10% растворы из полученных олигомеров в толуоле и методом полива на обезжиренные и высушенные стеклянные подложки размером 25×75 мм нанесли плёнки. Плёнки вместе с подложками выдержали при 20 °С в течение 24 ч, после чего определили адгезию пленок в обычных условиях, а также после выдерживания пленок вместе с подложками при 20 °С в течение 24 ч в воде, бензине, минеральном масле, 10 % H₂SO₄ и 10 % растворе Na₂CO₃. Оценку эластичности пленок проводили по шкале гибкости [10]. Для этого на обезжиренные полоски из алюминиевой фольги размером 11×110 мм методом окунания в 10 % растворы олигомеров в толуоле наносили пленки. Пластины фольги с пленками высушивали при 20 °С в течение 24 ч, после чего проводили испытания.

В табл. 5 приведены результаты определения адгезии, химической стойкости и эластичности пленок из олигомеров, полученных при взаимодействии КТ с карбоновыми и дикарбоновыми кислотами.

Таблица 5. Результаты определения адгезии, химической стойкости и эластичности пленок из олигомеров, полученных при взаимодействии КТ с карбоновыми кислотами

Исходный олигомер	Эластичность (число изгибов)	Адгезия, %	Адгезия после выдерживания пленок в разных средах, %				
			Вода	Бензин	Масло	10 % Na ₂ CO ₃	10 % H ₂ SO ₄
КТ + адипиновая кислота	156	98	100	98	99	64	100
	145	96	100	99	100	70	96
	150	100	100	100	98	63	99
	150	98	100	99	99	66	98
КТ + себацಿನовая кислота	217	100	100	100	100	83	98
	226	100	100	100	100	90	99
	247	100	100	100	98	72	97
	230	100	100	100	99	81	98
КТ + фталеваая кислота	180	99	100	100	96	73	99
	185	100	100	100	99	70	100
	190	98	100	98	100	69	99
	185	99	100	99	98	70	99
КТ + акриловая кислота	137	97	100	96	100	95	95
	133	100	100	99	100	100	86
	147	99	100	99	97	93	72
	139	98	100	98	99	96	81
КТ + метакриловая кислота	175	99	100	100	98	100	83
	139	99	100	97	99	96	76
	137	96	100	97	100	98	87
	140	98	100	98	99	98	82
КТ + уксусная кислота	148	100	100	99	100	100	95
	138	100	100	99	96	100	87
	146	100	100	100	100	98	89
	144	100	100	99	98	99	90

Примечание. Под чертой приведены средние значения для серии из трех измерений

Приведенные в табл. 5 результаты подтверждают высокую адгезию, эластичность, водо-, бензино- и маслостойкость пленок, а также их хорошую щелоче- и кислотостойкость.

Выводы

1. Показано, что основными продуктами при взаимодействии карбазолилтирана с монокарбоновыми кислотами (уксусной, акриловой и метакриловой) являются олигомеры.
2. Образование олигомеров протекает через присоединение карбоновой кислоты к карбазолилтирану. Продукт присоединения, полученный при взаимодействии карбазолилтирана с ледяной уксусной кислотой, выделен в чистом виде и идентифицирован как 2-меркапто-3-(9'-карбазолил)-1-ацетокси-пропан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Химия тиранов. – М.: Наука, 1978. – 343 с.
2. Joule J.A., Mills K. Heterocyclic Chemistry. – N.Y.: Wiley, 2000. – 589 p.
3. Ровкина Н.М., Батырова Л.М., Шагитова Т.Ф., Громова Н.А. Изучение полимеризации карбазолилтиранов // Химия и химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: Материалы Междунар. конфер. – Томск, 4–6 окт. 2006 г. – Т. 2. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – С. 298–300.
4. А.с. 927814 СССР. МКИ³ C08G 63/68. Сложные полиэфиры в качестве фоточувствительных материалов / Н.М. Ровкина, В.П. Лопатинский, И.П. Жеребцов, Л.П. Белянина, Л.Н. Майорова. Заявлено 23.06.1980. Опубликовано 15.05.1982, Бюл. № 18. – 1982. – 6 с.
5. Сулягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 448 с.
3. Процессы взаимодействия карбазолилтирана с дикарбоновыми кислотами (адипиновой, себациновой, фталевой) представляют собой бимолекулярные реакции второго порядка, которые протекают по ступенчатому механизму и сопровождаются образованием термостойких олиготиоэфиров.
4. Плёнки олиготиоэфиров обладают светочувствительными свойствами.
5. Полученные олигомеры хорошо растворимы в органических растворителях и образуют из растворов масло-, бензино- и водостойкие плёнки.
6. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М.: Мир, 1974. – 614 с.
7. Мыльников В.С. Фотопроводимость полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
8. Драгалина Г.А., Влад Л.А., Робу С.В., Дементьев И.В., Барба Н.А. Синтез и исследования акрилатных олигомеров для регистрации информации // Олигомеры – 2002: Тез. докл. VIII Междунар. конфер. – М.-Черноголовка: ОИХФ, 2002. – С. 30.
9. ГОСТ 15140-78*. Материалы лакокрасочные. Метод определения адгезии.
10. ГОСТ 6806-73*. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе.

Поступила 27.06.2008 г.