

СИНТЕЗ ГЛИЦИДИЛОВЫХ И ТИОГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

М.И. Шатинова, Т.М. Наибова

Махруза Исмаил кызы Шатинова *

Лаборатория «гетероциклических соединений», Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, ул. С. Вургуна, 124, Сумгайыт, Азербайджан, AZ5004

E-mail: mshatirova@mail.ru *

Тамилла Мухтар кызы Наибова

Кафедра «Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений», Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр. Азадлыг, 20, Баку, Азербайджан, AZ1010

E-mail: t.naibova@mail.ru

Показано, что хлорсодержащие несопряженные ениновые спирты реагируют с эпихлоргидрином в присутствии эфира трехфтористого бора с образованием хлоргидринов, которые в дальнейшем без их выделения, под действием едкого кали дегидрохлорируются с образованием соответствующих глицидиловых эфиров. При действии спиртового раствора едкого калия при температуре 75-80 °С на синтезированные хлорсодержащие эфиры протекает реакция дегидрохлорирования по двойной С=С связи и образуются глицидиловые эфиры 1,4-диенового ряда. Выявлено, что синтезированные глицидиловые эфиры являются весьма реакционноспособными соединениями. В частности, показано, что эфиры 1,4-диенового ряда с участием оксиранового кольца вступают в реакцию с тиомочевинной в среде метанола при 30-35 °С, образуя соответствующие тираны. Приведены данные ИК- и ПМР- спектров полученных соединений и выявлены их модифицирующие свойства по отношению к фенолоформальдегидным олигомерам в кислой и щелочной средах. Полученные модифицированные олигомеры представляют собой продукты жидко-вязкой консистенции, растворимые в ацетоне, тетрагидрофуране, диметилформамиде и диоксане. Результатами проведенных анализов доказано, что полученные модифицированные глицидиловым и тиоглицидиловым эфирами диацетиленового ряда фенолформальдегидные олигомеры (ФФО) не являются механическими смесями фенола, формальдегида и модификатора. Также на основе полученных результатов выявлен механизм образования модифицированных резольных и новолачных ФФО. Установлено, что физико-химические и физико-механические показатели полученных фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных модификаторами, предложенными нами, по сравнению с немодифицированными, улучшаются. Из предложенных глицидиловых и тиоглицидиловых эфиров для модификации ФФО наилучшие результаты по всем показателям достигнуты при модификации тиоглицидиловым эфиром диацетиленового ряда.

Ключевые слова: несопряженные ениновые спирты, глицидиловые эфиры, диацетиленовый ряд, тираны, фенолоформальдегидные олигомеры

SYNTHESIS OF GLYCIDYL AND THIOGLYCIDYL ETHERS OF DIACETYLENE SERIES AND THEIR USE AS A MODIFIER OF PHENOL-FORMALDEHYDE OLIGOMERS

M.I. Shatirova, T.M. Naibova

Makhruza I. Shatirova *

Laboratory of «Heterocyclic compounds», Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, S. Vurgun st., 124, Sumgait, AZ5004, Azerbaijan
E-mail: mshattirova@mail.ru *

Tamilla M. Naibova

Department of Technology of Organic Substances and High-Molecular Compounds, Azerbaijan State University of Oil and Industry», Azadliq ave., 20, Baku, AZ1010, Azerbaijan
E-mail: t.naibova@mail.ru

It has been shown that the chlorine-containing unconjugated enyne alcohols react with epichlorohydrin in the presence of boron trifluoride etherate with formation of chlorohydrines, which further without their isolation, under the action of potassium hydrochloride are dehydrochlorinated with formation of the corresponding glycidyl ethers. Under the action of an alcoholic solution of potassium hydroxide at temperature of 75-80 °C on synthesized chlorine-containing ethers the dehydrochlorination reaction on double C=C bond proceeds and glycidyl ethers of 1,4-diine series are formed. It has been revealed that the synthesized glycidyl ethers are the very reactive compounds. In particular, it has been shown that the ethers of 1,4-diine series with the participation of oxirane ring undergo the reaction with thiurea medium of methanol at 30-35 °C, forming the corresponding tyrants. The data of IR- and NMR-spectra of the prepared compounds have been presented and their modifying properties in relation to phenol-formaldehyde oligomers in acidic and alkaline media have been revealed. The prepared modified oligomers are the products of liquid-viscous consistency, soluble in acetone, tetrahydrofuran, dimethyl formamide and dioxane. It has been proved by the carried out analyses that the prepared PhFOs, modified by glycidyl and thiglycidyl ethers of diacetylene series are not mechanical mixtures of phenol, formaldehyde and modifier. On the basis of obtained results the formation mechanism of modified resol and novolac PhFO has been also revealed. It has been established that the physical-chemical and physical-mechanical parameters of the prepared phenol-formaldehyde oligomers modified by modifiers proposed by us, in comparison with unmodified ones, are improved. From the proposed diglycidyl and thiodiglycidyl ethers for the modification of PhFO the best results on all parameters are achieved at modification with thio glycidyl ether of diacetylene series.

Key words: unconjugated enyne alcohols, glycidyl ethers, diacetylene series, thiiranes, phenol-formaldehyde oligomers

Для цитирования:

Шатирова М. И., Наибова Т. М. Синтез глицидиловых и тиоглицидиловых эфиров диацетиленового ряда и использование их в качестве модификатора фенолоформальдегидных олигомеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 61–69

For citation:

Shatirova M.I., Naibova T.M. Synthesis of glycidyl and thio glycidyl ethers of diacetylene series and their use as a modifier of phenol-formaldehyde oligomers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 61–69

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные и разнообразные исследования в области химии диацетилена, ведущиеся в настоящее время, побуждаются не только теоретическими, но и практическими потребностями [1-9]. Однако, эти исследования в основном базируются на диацетилене, получаемом из бутиндиола. Следует отметить, что химия диацетилена нача-

ла бурно развиваться в 50-е годы прошлого века в связи с обнаружением полиинов в ряде природных веществ, среди продуктов электрокрекинга и окислительного пиролиза метана [10, 11]. Изучение химии функциональных производных диацетилена имеет большое значение в исследованиях биогенеза природных полиинов, а также представляет и самостоятельный интерес. Благодаря высокой реакционной способности эти соедине-

ния являются удобными исходными веществами в синтезах практически полезных продуктов и полупродуктов, а также могут использоваться в качестве модификаторов различных полимерных материалов [12-20].

Настоящая работа является продолжением исследований, посвященных поиску новых функциональных производных диацетиленов, обладающих высокоэффективными модифицирующими свойствами по отношению к полимерным материалам [21, 22]. С этой целью нами исследован синтез глицидиловых и тиоглицидиловых эфиров диацетиленового ряда и изучены их модифицирующие свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений снимали на ИК-Фурье спектрофотометре ALPHA FT-IR (фирма BRUKER Германия) на кристалле ZnSe в диапазоне волновых чисел 600-4000 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре «Bruker AFR-300» (300,13 МГц). В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан, растворитель – CCl₄ и дейтериоацетон.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 1-3.

1-Гидрокси-5-хлор-5-гексен-2-ин 1. В трехгорлую колбу помещали 100 мл диметилформамида, 1,5 г K₂CO₃, 7,2 г CuBr, 0,5 мл триэтиламина и перемешивали при нагревании в токе азота при 50 °С. Через 15-20 мин к смеси добавляли 2,8 г (0,05 моль) пропаргилового спирта. После 2 ч перемешивания по каплям добавляли 11,1 г (0,1 моль) 2,3-дихлорпропена и продолжали перемешивание еще 8 ч при 50-55 °С. Затем охлажден-

ную смесь промывали водой и экстрагировали эфиром. Эфирный слой сушили над MgSO₄. После выпаривания растворителя в вакууме получали целевые продукты **1**.

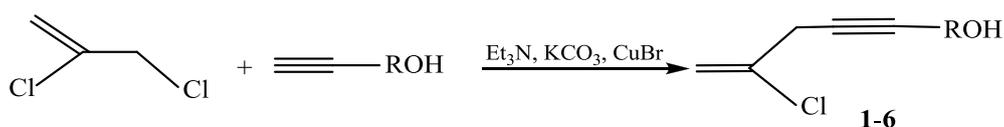
Аналогично из соответствующих спиртов синтезировали новые спирты **2-6**.

1-(5-Хлор-5-гексен-2-инилокси)-2,3-эпоксипропан 7. К 19,6 г (0,15 моль) соединений **1**, содержащих 0,2 мл эфирата трехфтористого бора, при перемешивании и охлаждении (0-5 °С) прибавляли 6 г (0,065 моль) эпихлоргидрина. Реакционную смесь перемешивали 5 ч при 22-25 °С. Затем удаляли из реакционной смеси легкокипящие вещества и остаток по каплям вводили в колбу, содержащую раствор диэтилового эфира и 25 г тонкоизмельченного едкого калия. После подачи остатка реакционную смесь перемешивали еще 5 ч при 13-15 °С. Затем удаляли растворитель и перегонкой в вакууме выделяли соединение **7**.

Аналогично из соответствующих спиртов **2-6** синтезировали глицидиловые эфиры **8-12** (схема 1).

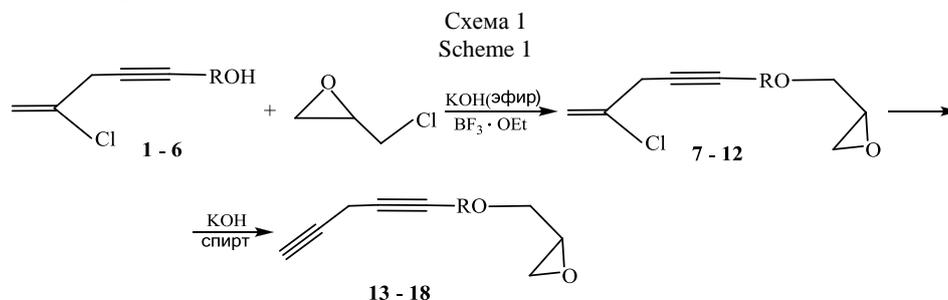
1-(Гекса-2,5-диинилокси)-2,3-эпоксипропан 13. К смеси 35 мл абсолютного этилового спирта и 2 г KOH при интенсивном перемешивании в течение 30 мин добавляли 9 г (0,048 моль) соединения **7**. После кипячения в течение 6 ч реакционную смесь обрабатывали водой и эфиром, эфирный слой высушивали безводным сульфатом магния. После перегонки выделяли **13**.

Аналогично из соответствующих эфиров **8-12** синтезировали диацетиленовые эфиры **14-18** (схема 2):



R=CH₂ (**1**), C(CH₃)₂ (**2**), CH₂OCH₂CH₂ (**3**), C(CH₃)₂OCH₂CH₂ (**4**), CH₂C(CH₃)₂ (**5**), CH₂C(CH₃)₂OCH₂CH₂ (**6**)

Схема 1
Scheme 1



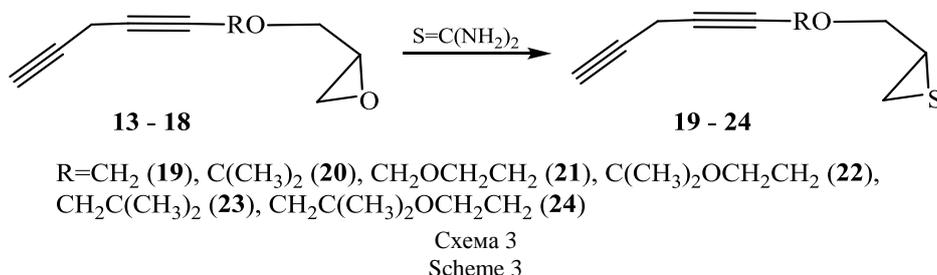
R=CH₂ (**7**, **13**), C(CH₃)₂ (**8**, **14**), CH₂OCH₂CH₂ (**9**, **15**), C(CH₃)₂OCH₂CH₂ (**10**, **16**), CH₂C(CH₃)₂ (**11**, **17**), CH₂C(CH₃)₂OCH₂CH₂ (**12**, **18**)

Схема 2
Scheme 2

1-(Гекса-2,5-диинилокси)-2,3-эпитиопропан 19. В колбу емкостью 250 мл загружали 3,6 г (0,024 моль) соединения **13**, 6,5 г (0,086 моль) тиомочевины и 50 мл абсолютного метилового спирта. Содержимое колбы перемешивали при температуре (60-65 °С) в течение 24 ч, затем обра-

батывали водой, экстрагировали эфиром и сушили над $MgSO_4$. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме и выделяли соединение **19**.

Аналогично из соответствующих диацетиленовых эфиров **14-18** синтезировали тираны **20-24** (схема 3):



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что при взаимодействии 2,3-дихлорпропена с монозамещенными ацетиленовыми спиртами в присутствии каталитического комплекса, состоящего из триэтиламина (ТЭА), карбоната калия и бромида меди в среде диметилформамида образуются хлорсодержащие несопряженные ениновые спирты **1-6** по схеме 1.

Здесь и далее индивидуальность синтезированных соединений определена на основе данных анализов ГЖХ и ТСХ. Структура этих соединений установлена с помощью ИК- и ПМР-спектров (табл. 1).

В ИК спектрах спиртов **1-6** обнаружены полосы поглощения в области 3400-3450, 2240-2250, 1620-1650, 600-750 cm^{-1} , характерные для связей O-H, $C\equiv C$, $C=C$ и C-Cl соответственно.

Синтезированные хлорсодержащие несопряженные ениновые спирты являются весьма реакционноспособными соединениями. В частности, показано, что ениновые спирты **1-6** реагируют с эпихлоргидрином в присутствии эфирата трехфтористого бора с образованием хлоргидринов, которые в дальнейшем без их выделения дегидрохлорируются в щелочной среде с образованием соответствующих глицидиловых эфиров **7-12**. При действии спиртового раствора едкого калия (при 75-80 °С) на соединения **7-12** протекает реакция дегидрохлорирования, и образуются соответствующие несопряженные диацетиленовые эфиры **13-18** по схеме 2.

В ИК спектрах полученных эфиров **7-18** присутствие в молекуле оксиранового кольца подтверждено наличием полос поглощения при 3065,

1250 и 1180 cm^{-1} . В ПМР спектрах соединений **7-18** идентифицированы следующие сигналы, характерные для оксиранового кольца; δ , м.д.: 2,45-2,70 м (2H, CH_2), 2,80-3,00 м (1H, CH-O), а также 3,25-3,35 м (2H, OCH_2).

С целью получения новых полифункциональных производных диацетилена с практически полезными свойствами было изучено химическое поведение глицидиловых эфиров **13-18**. Показано, что глицидиловые эфиры диацетиленового ряда **13-18** с участием оксиранового кольца вступают в реакцию с тиомочевинной (в среде метанола при 30-35 °С) и образуются соответствующие тираны **19-24**.

В спектрах ИК тиранов **19-24** отсутствуют полосы поглощения, характерные для оксиранового кольца, но при этом обнаружено колебание при 3000 cm^{-1} , характерное для тиранового цикла. В спектре ПМР соединений **19-24** имеется сигнал в виде мультиплета при $\delta = 3,08$ м.д., свойственный (1H, CH) протонам фрагмента $C\equiv CH$, дублеты дублетов с центрами при 2,25 и 2,55 м.д. – собственные *цис*- и *транс*- (CH_2) протонам в тирановом цикле.

Модификация фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО) синтезированными соединениями **18**, **23** проводилась в кислой (рН 1-3) и щелочной (рН 8-9) средах по известной методике [23, 24]. Синтез модифицированного ФФО осуществлялся в лабораторном реакторе. В лабораторный реактор загружается рассчитанное количество фенола и формальдегида и при температуре 50 °С реакционная масса перемешивается 20 мин. После чего рН реакционной массы доводится до значения 1-3 при помощи HCl (или 8-9 при помо-

щи NH_4OH) и по частям добавляется рассчитанное количество модификатора. Температура реакционной массы при перемешивании доводится до 90-95 °С, через определенное время реакционная масса мутнеет и разделяется на два слоя: верхний

– водный и нижний – олигомерный. Эти два слоя отделяются, полученная олигомерная масса промывается горячей водой до нейтральной реакции и сушится в вакуум-сушилке при 50 °С до постоянной массы.

Таблица 1.

ЯМР ^1H и ИК спектры синтезированных соединений 3-6, 9-12, 15-24*
Table 1. NMR ^1H and IR-spectra of the synthesized compounds 3-6, 9-12, 15-24*

№ соединения	ЯМР ^1H , δ , м.д.	ИК спектры, ν , cm^{-1}
1	2	3
3	5,15с, 5,45с (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 3,05с (2H, CH_2), 4,10с (2H, CH_2O), 3,55-3,70м (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,86с (1H, OH)	3450, 2235, 1650, 1145, 650
4	5,20с, 5,55с (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 3,10с (2H, CH_2), 1,40с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 3,50-3,72м (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,90с (1H, OH)	3400, 2230, 1645, 1160, 655
5	5,14с, 5,45с (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 3,02с (2H, CH_2), 2,15-2,25м (2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 1,35с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 3,95с (1H, OH)	3460, 2240, 1650, 1145, 700
6	5,16с, 5,48с (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 3,08с (2H, CH_2), 2,16-2,27м (2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 1,38с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 3,60-3,75м (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,05с (1H, OH)	3465, 2235, 1655, 1150, 700
9	5,10с, 5,40с (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 3,10с (2H, CH_2), 4,12с (2H, CH_2O), 3,30-3,75м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, OCH_2), 2,85-3,05м (1H, CHO), 2,36-2,75с (2H, CH_2O глици.)	3450, 2230, 1645, 1155
10	5,13с, 5,45с (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 3,15с (2H, CH_2), 1,45с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 3,40-3,70м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, OCH_2), 2,75-3,00м (1H, CHO), 2,20-2,60с (2H, CH_2O глици.)	3455, 3060, 2225, 1640, 1250, 1160, 910, 830, 650
11	5,20с, 5,56с (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 3,16с (2H, CH_2), 1,40с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 3,56-3,70м (2H, OCH_2), 2,70-3,05м (1H, CHO), 2,25-2,60с (4H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$, CH_2O глици.)	3395, 3065, 2230, 1655, 1255, 1155, 920, 835, 700
12	5,13с, 5,45с (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 3,20с (2H, CH_2), 1,36с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 3,45-3,75м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, OCH_2), 2,72-3,03м (1H, CHO), 2,21-2,50м (4H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$, CH_2O глици.)	3450, 3065, 2235, 1655, 1250, 1150, 915, 830, 650
15	1,75т (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$), 4,12с (2H, CH_2O), 3,50-3,65м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, OCH_2), 2,20-2,50м (4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2O глици.), 2,75-3,05м (1H, CHO),	3460, 3300, 3060, 2240, 2125, 1250, 1155, 915, 830
16	1,82т (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$), 1,38с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 3,48-3,76м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, OCH_2), 2,75-3,00м (1H, CHO), 2,20-2,55м (4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2O глици.)	3500, 3295, 3065, 2245, 2125, 1250, 1155, 915, 830
17	1,87т (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$), 1,42с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 3,55-3,70м (2H, OCH_2), 2,76-3,02м (1H, CHO), 2,18-2,50м (6H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$, CH_2O глици.)	3500, 3300, 3065, 2240, 2130, 1250, 1145, 910, 835
18	1,85т (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$), 1,39с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 3,40-3,68м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, OCH_2), 2,74-3,00м (1H, CHO), 2,20-2,50м (6H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$, CH_2O глици.)	3490, 3285, 3060, 2290, 2120, 1255, 1150, 910, 830
19	1,78т (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$), 4,10с (2H, CH_2O), 2,25-2,55м (4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2S тиоглиц.), 2,73-2,95м (1H, CHS), 3,50-3,65м (2H, OCH_2)	3475, 3290, 3000, 2245, 2120, 1140
20	1,76т (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$), 2,23-2,50м (4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2S тиоглиц.), 1,40с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 2,75-2,90м (1H, CH S), 3,50-3,67м (2H, OCH_2)	3480, 3295, 3000, 2250, 2125, 1150
21	1,80т (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$), 4,10с (2H, CH_2O), 3,45-3,70м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, OCH_2), 2,20-2,50м (4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2S тиоглиц.), 2,80м (1H, CHS)	3500, 3300, 3000, 2245, 2120, 1160
22	1,76т (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$), 1,42с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 2,21-2,45м (4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2S тиоглиц.), 2,78-3,00м (1H, CHS), 3,45-3,70м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, OCH_2)	3490, 3290, 3000, 2240, 2125, 1150
23	1,85т (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$), 1,40с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 2,20-2,43м (6H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$, CH_2S тиоглиц.), 2,76-3,02м (1H, CHS), 3,60-3,76м (2H, OCH_2)	3495, 3285, 3000, 2230, 2120, 1130
24	1,82т (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$), 1,38с [6H, $(\text{CH}_3)_2$], 2,22-2,45м (6H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$, CH_2S тиоглиц.), 2,74-2,96м (1H, CHS), 3,50-3,76м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, OCH_2)	3500, 3300, 3000, 2235, 2125, 1140

*Данные не вошедших в табл. 1 соединений 1, 2, 7, 8, 13, 14 совпадают данными [20]

*The data not included in Table 1 of compounds 1, 2, 7, 8, 13, 14 coincide with data [20]

Полученные модифицированные олигомеры представляют собой продукт жидко-вязкой консистенции, растворимый в ацетоне, тетрагидрофуране, диметилформамиде и диоксане.

Структура и свойства полученных олигомеров были изучены с применением физико-хими-

ческих и физико-механических методов исследования (табл. 2), а также методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии. Для получения сравнительных данных в идентичных условиях синтезированы и исследованы немодифицированные ФФО.

Таблица 2

Физико-химические и физико-механические характеристики ФФО, модифицированных глицидиловым (18) и тиоглицидиловым (23) эфирами

Table 2. Physical-chemical and physical-mechanical characteristics PhFO of modified glycidyl (18) and thioglycidyl (23) ethers

Показатели	ФФО немодифицированная		ФФО модифицированная (18)		ФФО модифицированная (23)	
	pH 1-3	pH 8-9	pH 1-3	pH 8-9	pH 1-3	pH 8-9
Содержание элементов: (%)						
углерод	60,4	66,5	75,6	69,5	75,0	69,6
водород	6,2	9,6	6,0	6,3	7,6	7,3
Содержание свободного фенола, % масс.	10,6	9,7	2,3	1,65	2,6	2,4
Количество гидроксильных групп, % масс.	12,8	12,5	8,5	6,8	7,8	6,5
Количество метилольных групп, % масс.	-	11,2	-	9,6	-	9,4
Температура каплепадения по Уббеллоде, °С	56	60	85	98	86	102
Время желатинизации на плитке при 160 °С, с	185	170	150	148	155	150
Плотность, г/см ³	1,225	1,230	1,240	1,245	1,240	1,245
Степень отверждения при 140 °С, 5 ч, %	92	92,5	97,5	98,5	97,6	98,5
Адгезионная прочность, МПа	1,85	1,97	2,8	3,0	2,8	3,2
Теплостойкость по Вика, °С	110	105	155	195	165	185
Твердость по Бринеллю, МПа	215	220	230	238	235	240
Электрическая прочность, кВ/мм	18,2	18,8	30	34,5	33	36
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,62	2,68	2,6	2,75	2,68	2,82
Тангенс угла диэлектрических потерь (tg δ)	0,006	0,008	0,007	0,008	0,006	0,008

Таблица 3.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений 3-6, 9-12, 15-24*

Table 3. Physical-chemical characteristics of the synthesized compounds 3-6, 9-12, 15-24*

№ соединения	Выход, %	Т _{кип} , °С (P, мм рт. ст.)	n ²⁰ _D	d ²⁰ ₄	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
					С	Н	Cl(S)		С	Н	Cl(S)
3	76,3	87-88(0,5)	1,4972	1,1135	55,18	6,20	20,42	C ₈ H ₁₁ ClO ₂	55,02	6,35	20,30
4	80,2	78-79(0,5)	1,4920	1,0671	59,09	7,58	17,33	C ₁₀ H ₁₅ ClO ₂	59,26	7,46	17,49
5	75,1	73-74(0,5)	1,4934	1,0346	62,74	7,41	20,61	C ₉ H ₁₃ ClO	62,61	7,59	20,53
6	78,6	95-96(0,5)	1,5084	1,0817	60,81	7,86	16,50	C ₁₁ H ₁₇ ClO ₂	60,96	7,91	16,36
9	73,8	170-171(1)	1,5253	1,1883	57,39	6,42	15,44	C ₁₁ H ₁₅ ClO ₃	57,27	6,55	15,37
10	75,2	189-190(1)	1,5206	1,1430	60,48	7,31	13,64	C ₁₃ H ₁₉ ClO ₃	60,34	7,40	13,70
11	76,6	184-185(0,5)	1,5214	1,1154	63,19	7,34	15,68	C ₁₂ H ₁₇ ClO ₂	63,01	7,49	15,50
12	72,8	196-197(0,5)	1,5364	1,1577	61,52	7,83	13,10	C ₁₄ H ₂₁ ClO ₃	61,64	7,76	13,00
15	70,6	106-107(1)	1,4977	1,0570	68,18	7,39	-	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	68,02	7,26	-
16	73,4	115-116(1)	1,4783	0,9979	70,05	8,30	-	C ₁₃ H ₁₈ O ₃	70,24	8,16	-
17	72,1	118-119(0,5)	1,4790	0,9616	74,80	8,56	-	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	74,96	8,39	-
18	69,2	124-125(0,5)	1,4939	1,0156	71,29	8,38	-	C ₁₄ H ₂₀ O ₃	71,15	8,53	-
19	83,3	95-96(1)	1,5074	1,0130	65,14	6,16	19,38	C ₉ H ₁₀ SO	65,02	6,06	19,29
20	80,4	101-102(2)	1,4875	0,9619	68,15	7,08	16,69	C ₁₁ H ₁₄ SO	68,00	7,26	16,50
21	79,5	117-118(1)	1,5225	1,0714	62,71	6,60	15,10	C ₁₁ H ₁₄ SO ₂	62,82	6,71	15,25
22	77,7	122-123(0,5)	1,5027	1,0180	65,32	7,78	13,32	C ₁₃ H ₁₈ SO ₂	65,51	7,61	13,45
23	78,5	114-115(1)	1,5038	0,9825	68,96	7,61	15,53	C ₁₂ H ₁₆ SO	69,19	7,74	15,39
24	75,5	119-120(0,5)	1,5188	1,0376	66,80	8,11	12,62	C ₁₄ H ₂₀ SO ₂	66,62	7,99	12,70

*Данные не вошедших в табл. 3 соединений 1, 2, 7, 8, 13, 14 совпадают данными [20]

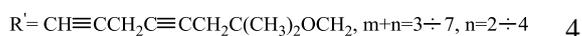
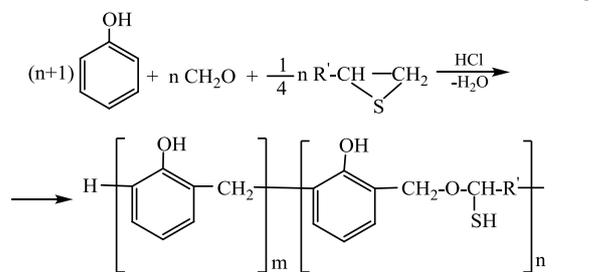
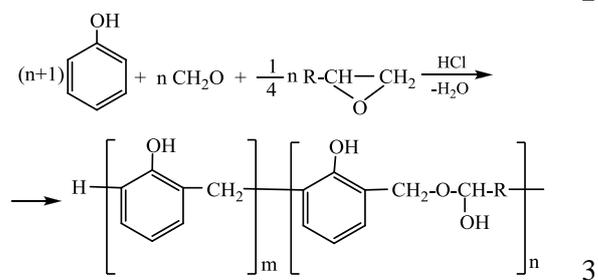
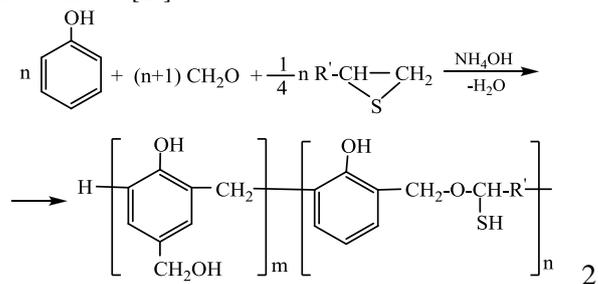
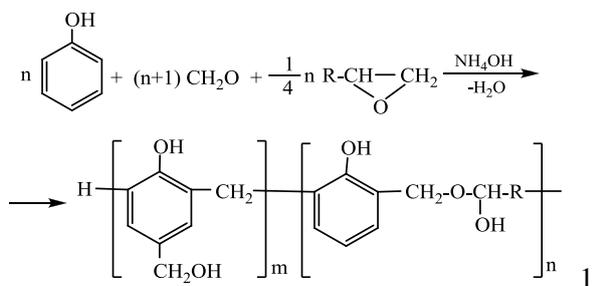
*The data not included in Table 3 of compounds 1, 2, 7, 8, 13, 14 coincide with data [20]

В ИК спектрах модифицированного олигомера по сравнению с немодифицированными ФФО наблюдаются дополнительные линии поглощения при 3300-3200, 2130-2150 и 1595-1610 см⁻¹, которые следует отнести к поглощению $-C\equiv C-$, $-C\equiv C-H$ связей и ароматические кольца. В спектрах отсутствуют полосы поглощения (1250, 900-810, 840-750 см⁻¹), характерные для эпоксидных групп. При этом присутствуют полосы поглощения при 3450, 2560 и 1100 см⁻¹, свойственные для О-Н, S-Н и С-О-С связей соответственно.

В ЯМР ¹Н спектре немодифицированного олигомера в области $\delta = 6,5-7,0$ м.д. наблюдается сигнал протонов ароматического кольца. Сложный сигнал с максимумом при $\delta = 4,1$ м.д. может указывать на присутствие фрагмента дифенилметанового типа (Ar-CH₂-Ar). При модификации ФФО глицидиловым и тиоглицидиловым эфирами наблюдаются следующие группы сигналов: сложный является мультиплет при $\delta = 6,7-7,2$ м.д. сигналом ароматического кольца, который характерен для ФФО. Так же, как и в немодифицированных олигомерах, наблюдается сигнал с химическим сдвигом при $\delta = 2,1$ м.д. и $\delta = 2,95$ м.д., который может быть отнесен к протонам метиленовой группы, связанной с ароматическим кольцом. Сигналы с химическим сдвигом $\delta = 1,6-1,8$ м.д. относятся к СН₃ группе остатка ацетона в дейтерийацетоне.

Результатами структурно-химического, физико-химического и спектрального анализов доказано, что полученные модифицированные глицидиловым **18** и тиоглицидиловым **23** эфиром диацетиленового ряда ФФО не являются механическими смесями фенола, формальдегида и модификатора.

На основе вышеизложенного, механизм образования модифицированных резольных **18** (1), **23** (2) и новолачных **18** (3), **23** (4) ФФО может быть представлена в следующем виде:



Как видно из данных табл. 2, физико-химические и физико-механические показатели фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных предложенными нами модификаторами **18** и **23** по сравнению с немодифицированными улучшаются. Из предложенных глицидиловых и тиоглицидиловых **18**, **23** эфиров для модификации ФФО по всем показателям наилучшие результаты достигнуты с модификатором **23**.

ВЫВОДЫ

Дегидрохлорированием соответствующих хлорсодержащих эфиров при действии спиртового раствора едкого калия (при 75-80 °С) получены несопряженные диацетиленовые глицидиловые эфиры, которые при реакции с тиомочевинной приводят к получению соответствующих тиранов.

Синтезированные глицидиловые и тиоглицидиловые эфиры диацетиленового ряда могут служить в качестве модификатора фенолоформальдегидных олигомеров. Они повышают физико-механические показатели, улучшают перерабатываемость композиции, а также не являются механическими смесями фенола, формальдегида и модификатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кучеров В.Ф., Мавров М.В., Держинский А.Р.** Природные полиацетиленовые соединения. М.: Наука. 1972. 392 с.
2. **Коновалов Д.А.** Природные полиацетиленовые соединения. *Фармация и фармакология*. 2014. № 4. С. 23-47.
3. **Matsuo H., Okada Sh., Nakanishi H., Matsuda H., Takaragi Sh.** Solid-State Polymerization of Monomers Possessing Two Diphenylbutadiyne Moieties with Amido Groups to Form Ladder Polymers. *Polym. J.* 2002. V. 34. N 11. P. 825-834.
4. **Zhao Y., McDonald R., Tykwinski R.R.** Study of Cross-Conjugated ω -Polytriacylenes and Related Oligomers. *J. Org. Chem.* 2002. V. 67. N 9. P. 2805-2812.
5. **Joyee Das, Subhendu Sekhar Bag, Amit Basak.** Mechanistic Studies on Garratt–Braverman Cyclization: The Diradical–Cycloaddition Puzzle. *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. N 11. P. 4623-4632.
6. **Hiroyoshi Takamura, Hiroko Wada, Nan Lu, Osamu Ohno, Kiyotake Suenaga, Isao Kadota.** Total Synthesis, Structural Elucidation, and Structure–Cytotoxic Activity Relationship of (–)-Gummiferol. *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. N 6. P. 2443-2454.
7. **Akira Nakanashi, Kenji Mori.** New synthesis of the (3Z, 6Z, 9S, 10R)-isomers of 9,10-epoxy-3,6-henicosadiene and 9,10-epoxy-1,3,6-henicosatriene, pheromone components of the female fall webworm moth, *Hyphantria cunea*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2005. V. 69. N 5. P.1007-1013.
8. **Dembitsky V.M., Levitsky D.O., Glorizova T.A., Poroikov V.V.** Acetylenic aquatic anticancer agents and related compounds. *Natur. product commun.* 2006. V. 1. N 9. P. 775-812.
9. **Yang Liu, Jianping Zhao, Yang Chen, Wei Li, Bin Li, Yuqing Jian, Gulnar Sabir, Shaowu Cheng, Qinhui Tuo, Ikhlas Khan, Wei Wang.** Polyacetylenic Oleanane-Type Triterpene Saponins from the Roots of *Panax japonicas*. *J. Nat. Prod.* 2016. V. 79. N 12. P. 3079-3085.
10. **Маретина И.А.** 4,4-Диалкоксибутан-2-оны как синтоны. *Журн. орган. химии*. 2005. Т. 41. № 1. С. 9-32.
11. **Ильченко А.Я., Колотило Н.В., Радченко О.А.** Методы синтеза ацетиленовых и диацетиленовых соединений. *Укр. хим. ж.* 1989. Т. 55. № 9. С. 955-966.
12. **Min Cheol, Yang Hak, Cheol Kwon, Young-Joo Kim, Kang Ro Lee, Hyun Ok Yang.** Oploxynes A and B, Polyacetylenes from the Stems of *Oplopanax elatus*. *J. Nat. Prod.* 2010. V. 73. N 5. P. 801-805.
13. **Appendino G., Pollastro F., Verotta L., Ballero M., Romano A., Wyrembek P., Szczuraszek K., Mozrzymas J.W., Tagliatela-Scafati O.** Polyacetylenes from Sardinian *Oenanthe fistulosa*: A Molecular Clue to *risus sardonicus*. *J. Nat. Prod.* 2009. V. 72. N 5. P. 962-965.
14. **Mejia E.J., Magranet L.B., De Voogd N.J., Dyke K.T., Dayong Qiu, Young Yongchun Shen, Zhongrui Zhou, Crews P.** Structures and Cytotoxic Evaluation of New and Known Acyclic Ene-Ynes from an American Samoa *Petrosia* sp. Sponge. *J. Nat. Prod.* 2013. V. 76. N 3. P. 425-432.
15. **Jiayi Wang, Perace N.A., Chan S.T.S., Taylor R.B., Page M.J., Valentin A., Bourguet-Kondracki M.-L., Dalton J.P., Wiles S., Copp B.R.** Biologically Active Acetylenic Amino Alcohol and N-Hydroxylated 1,2,3,4-Tetrahydro- β -

REFERENCES

1. **Kucherov V.F., Mavrov M.V., Derzhinskiy A.R.** Natural polyacetylene compounds. M.: Nauka. 1972. 392 p. (in Russian).
2. **Konovalev D.A.** Natural polyacetylene compounds. *Pharmacy and Pharmacology*. 2014. N 4. P. 23-47 (in Russian).
3. **Matsuo H., Okada Sh., Nakanishi H., Matsuda H., Takaragi Sh.** Solid-State Polymerization of Monomers Possessing Two Diphenylbutadiyne Moieties with Amido Groups to Form Ladder Polymers. *Polym. J.* 2002. V. 34. N 11. P. 825-834.
4. **Zhao Y., McDonald R., Tykwinski R.R.** Study of Cross-Conjugated ω -Polytriacylenes and Related Oligomers. *J. Org. Chem.* 2002. V. 67. N 9. P. 2805-2812.
5. **Joyee Das, Subhendu Sekhar Bag, Amit Basak.** Mechanistic Studies on Garratt–Braverman Cyclization: The Diradical–Cycloaddition Puzzle. *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. N 11. P. 4623-4632.
6. **Hiroyoshi Takamura, Hiroko Wada, Nan Lu, Osamu Ohno, Kiyotake Suenaga, Isao Kadota.** Total Synthesis, Structural Elucidation, and Structure–Cytotoxic Activity Relationship of (–)-Gummiferol. *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. N 6. P. 2443-2454.
7. **Akira Nakanashi, Kenji Mori.** New synthesis of the (3Z, 6Z, 9S, 10R)-isomers of 9,10-epoxy-3,6-henicosadiene and 9,10-epoxy-1,3,6-henicosatriene, pheromone components of the female fall webworm moth, *Hyphantria cunea*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2005. V. 69. N 5. P.1007-1013.
8. **Dembitsky V.M., Levitsky D.O., Glorizova T.A., Poroikov V.V.** Acetylenic aquatic anticancer agents and related compounds. *Natur. product commun.* 2006. V. 1. N 9. P. 775-812.
9. **Yang Liu, Jianping Zhao, Yang Chen, Wei Li, Bin Li, Yuqing Jian, Gulnar Sabir, Shaowu Cheng, Qinhui Tuo, Ikhlas Khan, Wei Wang.** Polyacetylenic Oleanane-Type Triterpene Saponins from the Roots of *Panax japonicas*. *J. Nat. Prod.* 2016. V. 79. N 12. P. 3079-3085.
10. **Maretina I.A.** 4,4-Dialkoxybutan-2-ones as synthons. *Zhurn. Org. Khim.* 2005. V.41. N 1. P. 9-32 (in Russian).
11. **Ichenko A.Ya., Kolotilo N.V., Radchenko O.A.** Methods of synthesis of acetylene and diacetylene compounds. *Ukr. Khim. Zhurn.* 1989. V.55. N 9. P. 955-966 (in Russian).
12. **Min Cheol, Yang Hak, Cheol Kwon, Young-Joo Kim, Kang Ro Lee, Hyun Ok Yang.** Oploxynes A and B, Polyacetylenes from the Stems of *Oplopanax elatus*. *J. Nat. Prod.* 2010. V. 73. N 5. P. 801-805.
13. **Appendino G., Pollastro F., Verotta L., Ballero M., Romano A., Wyrembek P., Szczuraszek K., Mozrzymas J.W., Tagliatela-Scafati O.** Polyacetylenes from Sardinian *Oenanthe fistulosa*: A Molecular Clue to *risus sardonicus*. *J. Nat. Prod.* 2009. V. 72. N 5. P. 962-965.
14. **Mejia E.J., Magranet L.B., De Voogd N.J., Dyke K.T., Dayong Qiu, Young Yongchun Shen, Zhongrui Zhou, Crews P.** Structures and Cytotoxic Evaluation of New and Known Acyclic Ene-Ynes from an American Samoa *Petrosia* sp. Sponge. *J. Nat. Prod.* 2013. V. 76. N 3. P. 425-432.
15. **Jiayi Wang, Perace N.A., Chan S.T.S., Taylor R.B., Page M.J., Valentin A., Bourguet-Kondracki M.-L., Dalton J.P., Wiles S., Copp B.R.** Biologically Active Acetylenic Amino Alcohol and N-Hydroxylated 1,2,3,4-Tetrahydro- β -

- carboline Constituents of the New Zealand Ascidian Pseudostoma opacum. *J. Nat. Prod.* 2016. V. 79. N 3. P. 607-610.
16. **Danilkina N.A., Kulyashova A.E., Khlebnikov A.F., Bräse S., Balova I.A.** Electrophilic Cyclization of Aryldiacetylenes in the Synthesis of Functionalized Eneidyne Fused to a Heterocyclic Core. *J. Org. Chem.* 2014. V. 79. N 19. P. 9018-9045.
 17. **Gabriele B., Veltri L., Plastina P., Mancuso R., Vetere M.V., Maltese V.** Copper-Catalyzed Synthesis of Substituted Furans and Pyrroles by Heterocyclodehydration and Tandem Heterocyclodehydration-Hydration of 3-Yne-1,2-diols and 1-Amino-3-yn-2-ol Derivatives. *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. N 10. P. 4919-4928.
 18. **Маретина И.А., Трофимов Б.А.** Эндиновые антибиотики и их модели: новые возможности химии ацетилена. *Усп. хим.* 2006. Т. 75. № 9. С. 913-935.
 19. **Грудинин А.Л., Кошкина И.М., Домнин И.Н.** Синтез новых амфифильных диацетиленовых амидов высших жирных кислот. *Журн. орган. хим.* 1993. Т. 29. № 2. С. 408-409.
 20. **Шатинова М.И.** Синтез и изучение химических свойств метиленазделенных диацетиленовых спиртов. *Азерб. хим. журн.* 2011. № 4. С. 87-91.
 21. **Велиев М.Г., Шатинова М.И., Ищенко Н.Я., Чалабиева А.З.** Модификация эпоксидиановой смолы тетрачлорбициклическими соединениями, содержащими дикарбонильные мостики. *Пластич. массы.* 2007. № 6. С. 23-24.
 22. **Велиев М.Г., Ищенко Н.Я., Шатинова М.И., Гусейнова З.Н., Ибрагимова А.И.** Синтез и модификация эпоксидиановой смолы ЭД-20 некоторыми высоконепредельными сложными эфирами. *Журн. приклад. хим.* 2008. Т. 81. № 6. С. 976-980.
 23. **Наибова Т.М., Велиев М.Г., Билалов Я.М.** Модификация фенолоформальдегидных олигомеров непредельными эпоксидными соединениями алифатического ряда. *Пластич. массы.* 2001. № 1. С. 23-25.
 24. **Наибова Т.М., Абдуллаева И.Г., Алиева З.Н.** Синтез фенолоформальдегидных олигомеров с низким содержанием свободного фенола. *Журн. науч. публик. аспиранта и доктор.* 2011. № 7-8. С. 98-100.
 16. **Danilkina N.A., Kulyashova A.E., Khlebnikov A.F., Bräse S., Balova I.A.** Electrophilic Cyclization of Aryldiacetylenes in the Synthesis of Functionalized Eneidyne Fused to a Heterocyclic Core. *J. Org. Chem.* 2014. V. 79. N 19. P. 9018-9045.
 17. **Gabriele B., Veltri L., Plastina P., Mancuso R., Vetere M.V., Maltese V.** Copper-Catalyzed Synthesis of Substituted Furans and Pyrroles by Heterocyclodehydration and Tandem Heterocyclodehydration-Hydration of 3-Yne-1,2-diols and 1-Amino-3-yn-2-ol Derivatives. *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. N 10. P. 4919-4928.
 18. **Maretina I.A., Trofimov B.A.** Endiine antibiotics and their models: new possibilities of chemistry of acetylene. *Russ. Chem. Rev.* 2006. V. 75. N 9. P. 825-845.
 19. **Grudin A.L., Koshkina I.M., Domnin I.N.** Synthesis of new amphiphilous diacetylene amides of the highest fatty acids. *Zhurn. Org. Khim.* 1993. V. 29. N 2. P. 408-409 (in Russian).
 20. **Shatirova M.I.** Synthesis and study of chemical properties of methylene divided diacetylene alcohols. *Azerb. Khim. Zhurn.* 2011. N 4. P. 87-91 (in Russian).
 21. **Veliyev M.G., Shatirova M.I., Ishchenko N.Ya., Chala-biyeva A.Z.** Modification of epoxy diene resin by tetrachlorobicyclic compounds containing dicarbonyl bridges. *Plastich. Massy.* 2007. N 6. P. 23-24 (in Russian).
 22. **Veliyev M.G., Ishchenko N.Ya., Shatirova M.I., Guseinova Z.N., Ibragimova A.I.** Synthesis and modification of epoxy diene resin ED-20 by some high-unsaturated esters. *Zhurn. Priklad. Khim.* 2008. V. 81. N 6. P. 1015-1018 (in Russian).
 23. **Naibova T.M., Veliyev M.G., Bilalov Ya.M.** Modification of phenolformaldehyde oligomers by unsaturated epoxide compounds of aliphatic series. *Plastich. Massy.* 2001. N 1. P. 23-25 (in Russian).
 24. **Naibova T.M., Abdullayeva I.G., Aliyeva Z.N.** Synthesis of phenolformaldehyde oligomers with low content of free phenol. *Zhurn. Nauch. Publik. Aspir. i Doktor.* 2011. N 7-8. P. 98-100 (in Russian).

Поступила в редакцию 15.01.2018
Принята к опубликованию 24.09.2018

Received 15.01.2018
Accepted 24.09.2018