

SPIS TREŚCI

Bożena BUJONEK, Maria KOPACZ, Anna KUŹNIAR: Trwałość kompleksów sulfonowych pochodnych kwercetyny i moryny z jonami niektórych metali	5
Irmína CISEK-CICIRKO: Reakcje hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego z oksiranami	13
Dorota GŁOWACZ-CZERWONKA: Reaktywne rozpuszczalniki melaminy z ketonów i formaldehydu	39
Dorota KIJOWSKA: Polieterole z melaminy i węglanów alkilenowych – otrzymywanie, budowa i właściwości	59
Beata MOSSETY-LESZCZAK: Synteza i właściwości wybranych monomerów epoksydowych z mezogenem	85
Dorota NARÓG: Katalizowana kompleksami metali przejściowych aktywacja tlenu cząsteczkowego w reakcjach utleniania wybranych związków organicznych	103
Barbara PILCH-PIŃTERA: Synteza oligomerów uretanowych jako półproduktów do otrzymywania poliuretanów o regulowanym rozkładzie mas cząsteczkowych	125
Janusz PUSZ, Bronisława NITKA, Stanisław KOPACZ: Badania nad otrzymaniem krystalicznych form niektórych flawonoidów, ich sulfonowych pochodnych oraz kompleksów z jonami metali	147
Iwona ZARZYKA-NIEMIEC: Hydroksyalkilowanie kwasu parabano- wego	163

Bożena BUJONEK**Maria KOPACZ****Anna KUŹNIAR****Politechnika Rzeszowska**

TRWAŁOŚĆ KOMPLEKSÓW SULFONOWYCH POCHODNYCH KWERCETYNY I MORYNY Z JONAMI NIEKTÓRYCH METALI

Podano przegląd prac, w których metodą potencjometryczną i spektrofotometryczną wyznaczono wartości stałych trwałości kompleksów Al(III), Ga(III), In(III), Pb(II), Cd(II), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Er(III), Dy(III) z kwasem kwercetyno-5'-sulfonowym i Al(III), Ga(III), In(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) z solą sodową kwasu moryno-5'-sulfonowego.

Kwercetyna (3,5,7,3',4'-pentahydroksyflawon) i moryna (3,5,7,2',4'-pentahydroksyflawon) należą do najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie i najczęściej badanych flawonoidów. Korzystny układ grup hydroksylowych i grupy karbonylowej w cząsteczkach kwercetyny i moryny sprawia, że związki te wykazują właściwości kompleksotwórcze w stosunku do jonów wielu metali. Kwercetyna i moryna są związkami prawie nierozpuszczalnymi w wodzie, dlatego też badania kompleksów z tymi ligandami prowadzi się w roztworach alkoholowych lub wodno-alkoholowych. Badania są utrudnione, a wyniki uzyskane przez różnych autorów są często nieporównywalne lub nawet sprzeczne.

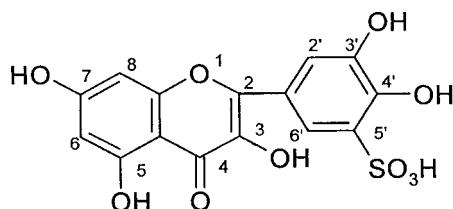
Sulfonowa pochodna kwercetyny – kwas kwercetyno-5'-sulfonowy (rys. 1.) i sulfonowa pochodna moryny – sól sodowa kwasu moryno-5'-sulfonowego (rys. 2.) rozpuszczają się w wodzie, co umożliwia prowadzenie badań tych związków w roztworach wodnych.

Przeprowadzono badania równowagi reakcji kompleksowania kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego z jonami Al(III), Ga(III), In(III), Pb(II), Cd(II), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Er(III) i Dy(III) oraz soli sodowej kwasu moryno-5'-sulfonowego z jonami Al(III), Ga(III), In(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) i Cd(II) [1-6].

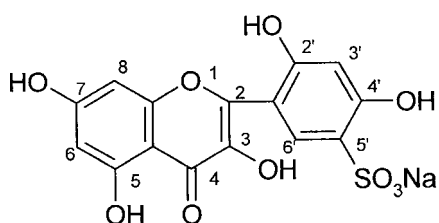
Badania prowadzono metodą potencjometryczną i spektrofotometryczną, w roztworach wodnych o stałej sile jonowej $I = 0,1$ (NaClO₄).

Jon QSA oraz jon NaMSA, o wzorze ogólnym H₃L⁻, są słabymi wieloprotowymi kwasami, które w miarę wzrostu pH roztworu odszczepiają kolejne

jony wodorowe. Do wyznaczenia wartości stałych tworzenia kompleksów jest niezbędna znajomość stałych dysocjacji liganda. Metodą miareczkowania potencjometrycznego zostały wyznaczone wartości stałych dysocjacji jonu kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego oraz jonu soli sodowej kwasu moryno-5'-sulfonowego. Dla QSA: $pK_{a1} = 7,47$, $pK_{a2} = 8,07$, $pK_{a3} = 9,59$, $pK_{a4} = 10,89$; dla NaMSA: $pK_{a1} = 4,48$, $pK_{a2} = 7,69$, $pK_{a3} = 9,47$, $pK_{a4} = 11,40$.

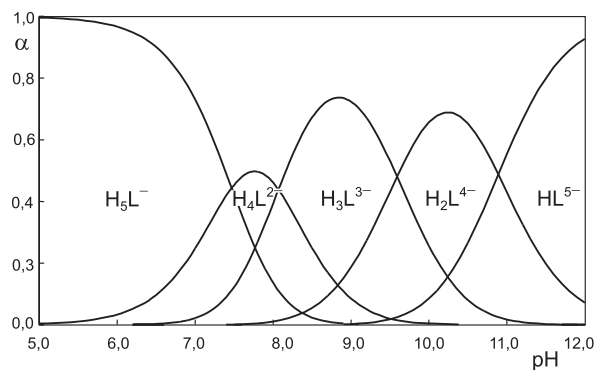


Rys. 1. Kwas kwercetyno-5'-sulfonowy (QSA)

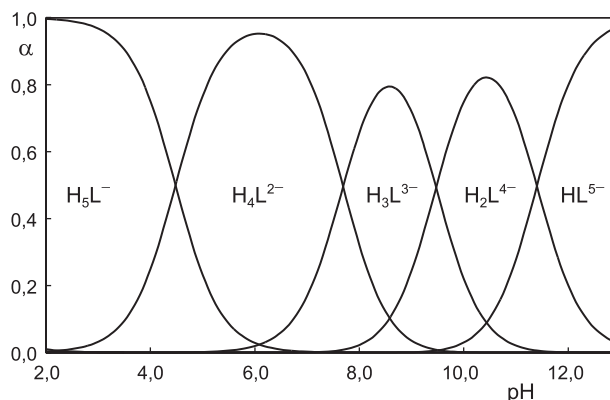


Rys. 2. Sól sodowa kwasu moryno-5'-sulfonowego (NaMSA)

Tworzenie się kompleksów sulfonowych pochodnych kwercetyny i moryny z jonami badanych metali obserwowano już w środowisku kwaśnym (pH 2-5). Z zależności ułamków molowych poszczególnych form jonowych kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego oraz soli sodowej kwasu moryno-5'-sulfonowego (rys. 3. i 4.), wykreślonych z wyznaczonych stałych dysocjacji wynika, że w tych warunkach zarówno QSA, jak i NaMSA były obecne w roztworach w postaci H_3L^- i H_4L^{2-} .

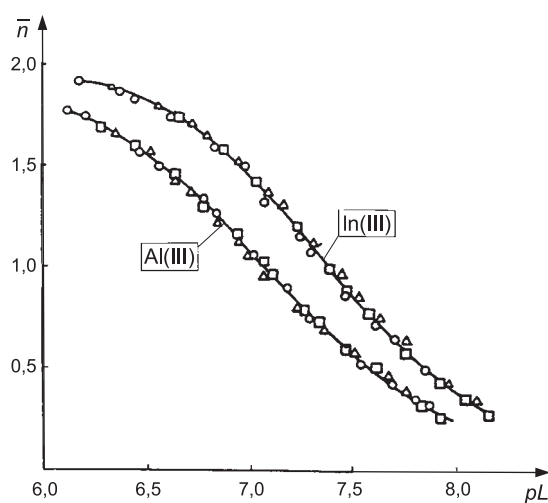


Rys. 3. Zależność poszczególnych form jonowych QSA od pH [4]

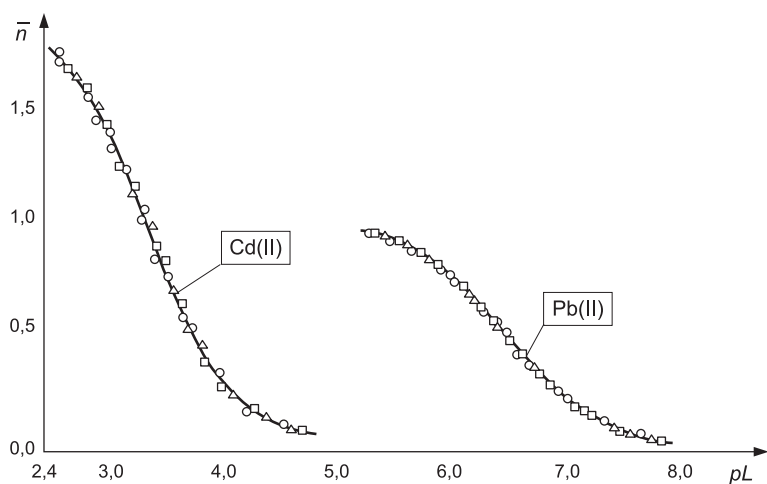


Rys. 4. Zależność poszczególnych form jonowych NaMSA od pH [5]

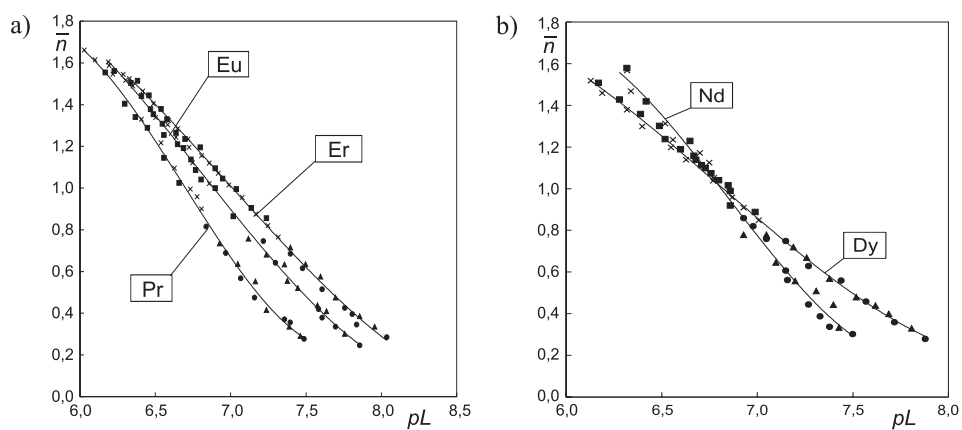
Metodą miareczkowania potencjometrycznego wyznaczono zależność średniej liczby ligandów związanych przez jon odpowiedniego metalu (\bar{n}) od ujemnego logarytmu stężenia równowagowego liganda (pL). W tym celu przeprowadzono serię miareczkowań roztworów zawierających jony odpowiedniego metalu oraz 2-3-krotny nadmiar liganda. Stężenia jonów metalu i liganda były rzędu 10^{-3} mol/dm³. Miareczkowanie prowadzono 0,1 mol/dm³ roztworem wodorotlenku sodu. Z przedstawionych krzywych tworzenia (rys. 5-9) wynika, że w warunkach prowadzonych badań QSA i NaMSA tworzą z jonami badanych metali kompleksy jednordzeniowe. Świadczy o tym taki sam przebieg krzywych tworzenia przy różnych stężeniach jonu odpowiedniego metalu (rys. 5-9).



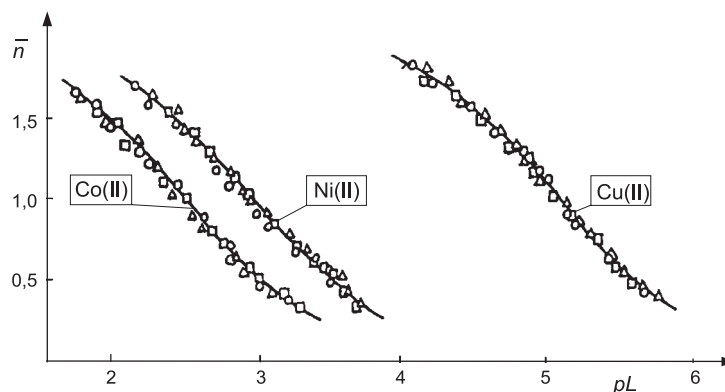
Rys. 5. Krzywe tworzenia kompleksów QSA z jonami Al(III) i In(III) przy stężeniach jonów metalu $1 \cdot 10^{-3}$ (o), $1,5 \cdot 10^{-3}$ (□) i $2 \cdot 10^{-3}$ (Δ) mol/dm³ [2]



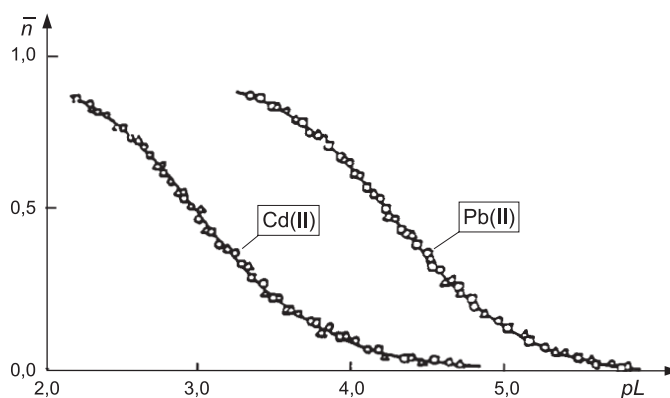
Rys. 6. Krzywe tworzenia kompleksów QSA z jonami Pb(II) i Cd(II) przy stężeniach jonów metalu $1 \cdot 10^{-3}$ (o), $1,5 \cdot 10^{-3}$ (□) i $2 \cdot 10^{-3}$ (Δ) mol/dm³ [3]



Rys. 7. Krzywe tworzenia kompleksów QSA z jonami: a) Pr(III), Er(III), Eu(III); b) Nd(III), Dy(III) przy stężeniach jonów metalu $0,7 \cdot 10^{-3}$ (▲), $0,85 \cdot 10^{-3}$ (●), $1 \cdot 10^{-3}$ (×), $1,5 \cdot 10^{-3}$ (■) mol/dm³ [4]



Rys. 8. Krzywe tworzenia kompleksów NaMSA z jonami Co(II), Ni(II) i Cu(II) przy stężeniach jonów metalu $1 \cdot 10^{-3}$ (o), $1,5 \cdot 10^{-3}$ (Δ) i $2 \cdot 10^{-3}$ (\square) mol/dm³ [5]



Rys. 9. Krzywe tworzenia kompleksów NaMSA z jonami Pb(II) i Cd(II) przy stężeniach jonów metalu $1 \cdot 10^{-3}$ (o), $1,5 \cdot 10^{-3}$ (\square) i $2 \cdot 10^{-3}$ (Δ) mol/dm³ [3]

Z uzyskanych wartości \bar{n} dla poszczególnych kompleksów wynika, że QSA z jonami Pb(II) (rys. 6.) oraz NaMSA z jonami Pb(II) i Cd(II) (rys. 9.) tworzą kompleksy typu ML. Natomiast QSA z jonami Al(III), In(III) (rys. 5.), Cd(II) (rys. 6.), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Er(III), Dy(III) (rys. 7a, b) oraz NaMSA z jonami Co(II), Ni(II) i Cu(II) (rys. 8.) tworzą kompleksy typu ML i ML₂.

Z otrzymanych doświadczalnie zbiorów \bar{n} i $[L]$ obliczono numerycznie wartości stałych tworzenia badanych kompleksów. Z danych zestawionych w tab. 1. wynika, że QSA tworzy z jonami Cd(II) słabe kompleksy, natomiast z jonami Al(III), Ga(III), In(III), Pb(II), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Er(III) i Dy(III) kompleksy średniej trwałości. NaMSA tworzy słabe kompleksy z jonami Co(II),

Ni(II), Pb(II) i Cd(II) zaś z jonami Cu(II), Al(III), Ga(III) i In(III) kompleksy średniej trwałości.

Tabela 1. Wartości stałych tworzenia kompleksów kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego (QSA) i soli sodowej kwasu moryno-5'-sulfonowego (NaMSA) z jonami niektórych metali

Ligand	Jon metalu	Stałe tworzenia		Lit.	Temp. [K]	Metoda	
		$\log \beta_1$	$\log \beta_2$				
QSA	Al(III)	7,56	-	1.	293	spektrofotometryczna	
	Ga(III)	9,46	-				
	In(III)	7,73	-				
	Al(III)	7,45	14,08	2.		295	potencjometryczna
	In(III)	7,68	14,72				
	Pb(II)	6,49	-	3.			
	Cd(II)	3,48	6,60				
	Pr(III)	7,01	13,40	4.			
	Nd(III)	7,15	13,60				
	Eu(III)	7,34	13,78				
	Er(III)	7,59	14,00				
	Dy(III)	7,47	13,68				
NaMSA	Co(II)	2,88	4,96	5.	293		potencjometryczna
	Ni(II)	3,35	5,90				
	Cu(II)	5,37	10,14				
	Pb(II)	4,25	-	3.		spektrofotometryczna	
	Cd(II)	2,94	-				
	Al(III)	5,11	-	6.			
	Ga(III)	6,53	-				
	In(III)	5,58	-				

Z danych literaturowych [6] wynika, że w tworzeniu kompleksów jonów metali z QSA biorą prawdopodobnie udział grupy 3OH i 4CO, a w tworzeniu kompleksów z NaMSA grupy 2'OH i 3OH lub 3OH i 4CO. Z danych wartości stałych trwałości (tab. 1.) wynika, że mniej trwale są kompleksy z NaMSA niż z QSA, należy więc sądzić, że metal w tych kompleksach jest wiązany przez grupy 2'OH i 3OH liganda.

Literatura

1. Kopacz M., Terpiłowski J., Mańczyk R., Complexes of Al(III), Ga(III) and In(III) ions with quercetin-5'-sulfonic acid (QSA) in aqueous solutions. *Roczniki Chem.*, **50**, 3 (1976).
2. Bujonek B., Kopacz M., Potentiometric studies on complexes of Al(III), Ga(III) and In(III) with quercetin-5'-sulfonic acid (QSA). *Polish J. Chem.*, **65**, 845 (1991).
3. Bujonek B., Kopacz M., Nowak D., Kompleksy jonów svintsa (II) i kadmiya (II) s kvercetin-5'-sul'fonovoi kislotoi i natrievoi sol'yu morin-5'-sul'fonovoi kisloty. *Zh. Obshch. Khimii*, **66**, 1064 (1996).
4. Kopacz M., Bujonek B., Nowak D., Kopacz S., Studies of the equilibria of complexes of Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III) and Er(III) with quercetin-5'-sulfonic acid (QSA) in aqueous solutions. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **46**, 621 (2001).
5. Bujonek B., Potentiometric determination of dissociation constants for sodium salt of morin-5'-sulfonic acid (NaMSA) and stability constants for complexes Co(II), Ni(II) and Cu(II) with NaMSA. *Polish J. Chem.*, **67**, 1339 (1993).
6. Kopacz M., Kompleksy niektórych jonów metali p- i d-elektronowych z kwercetyną i moryną oraz ich sulfonowymi pochodnymi. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej*, **55**, Chemia, z. 4, Rzeszów 1989.

THE STABILITY OF COMPLEXES OF SOME METAL IONS WITH SULFONIC DERIVATIVES OF QUERCETIN AND MORIN

Summary

The potentiometric and the spectrophotometric method was used to determine the stability constants for complexes of Al(III), Ga(III), In(III), Pb(II), Cd(II), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Er(III), Dy(III) with quercetin-5'-sulfonic acid and of Al(III), Ga(III), In(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) with sodium salt of morin-5'-sulfonic acid. Investigations were carried out in aqueous solutions at a constant ionic strength $I = 0,1$ (NaClO₄).

Złożono w Oficynie Wydawniczej w maju 2004 r.

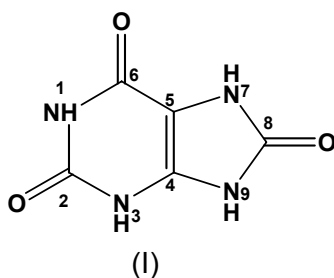
Irmina CISEK-CICIRKO
Politechnika Rzeszowska

REAKCJE HYDROKSYMETYLOWYCH POCHODNYCH KWASU MOCZOWEGO Z OKSIRANAMI*

Celem badań było opracowanie warunków otrzymywania nieopisanych dotychczas w literaturze polieteroli z pierścieniem purynowym w reakcjach hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego z oksiranami, określenie przebiegu reakcji, struktury i właściwości produktów oraz możliwości ich zastosowania do otrzymywania spienionych tworzyw poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej. Zaletą opracowanej metody w stosunku do dotychczas znanych sposobów otrzymywania polieteroli zawierających w swej strukturze pierścień heterocykliczny jest to, że nie wymaga ona stosowania rozpuszczalników organicznych, zachodzi bowiem praktycznie w środowisku oksiranu.

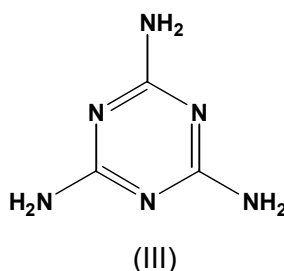
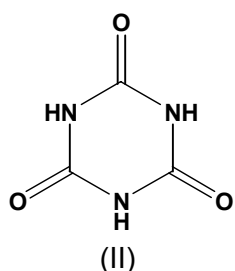
Wprowadzenie

Kwas moczowy (KM), związek o wzorze (I):



zawiera w swej strukturze pierścień purynowy charakteryzujący się dużą odpornością termiczną. Podobną, ale nieco mniejszą odpornością termiczną odznacza się pierścień *s*-triazynowy występujący w strukturze kwasu izocyjanurowego (II) i melaminy (III):

* Autoreferat pracy doktorskiej przedstawiony Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej podczas obrony publicznej w dniu 21.05.2003 r.



Te dwa związki znalazły zastosowanie w reakcjach z nadmiarem oksiranów do otrzymywania polieteroli [1-5], a te z kolei zmieszane z izocyjanianami i wodą dawały pianki poliuretanowe o zwiększonej odporności termicznej [4, 6, 7]. Z danych literaturowych wiadomo, że melamina rozkłada się w temp. 350°C, a kwas izocyjanurowy w 360°C [8], podczas gdy kwas moczowy zaczyna rozkładać się dopiero w temp. 400°C [9]. Przypuszczano więc, że polieterole, a następnie pianki poliuretanowe zawierające pierścień purynowy, powinny odznaczać się jeszcze większą odpornością termiczną niż pianki z pierścieniem s-triazynowym. Niestety, kwas moczowy nie może być bezpośrednio użyty do otrzymywania polieteroli w reakcjach z oksiranami, gdyż właściwie nie rozpuszcza się on w żadnym z rozpuszczalników organicznych ani w wodzie. Problem rozpuszczalności kwasu rozwiązano w inny sposób, otrzymując rozpuszczalne hydroksymetylowe pochodne tego kwasu [10].

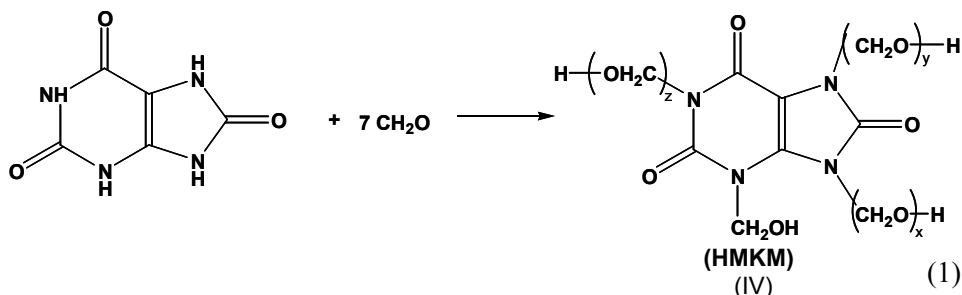
Celem pracy były badania nad opracowaniem warunków syntezy polieteroli z pierścieniem purynowym w reakcjach hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego z oksiranami, nad określeniem przebiegu reakcji, struktury i właściwości produktów oraz możliwości ich wykorzystania do otrzymywania spienionych tworzyw poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej.

Zakres pracy obejmował:

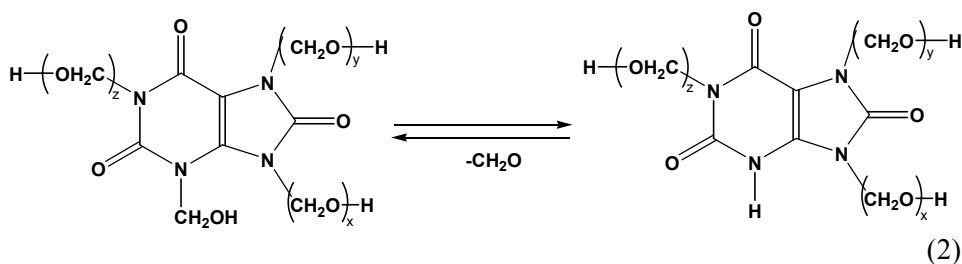
- 1) przegląd literatury;
- 2) opracowanie warunków otrzymywania polieteroli z hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego oraz tlenku etylenu i tlenku propylenu;
- 3) badanie przebiegu reakcji metodami analitycznymi, instrumentalnymi i kinetycznymi oraz zaproponowanie mechanizmów reakcji;
- 4) określenie budowy i właściwości otrzymanych produktów;
- 5) stwierdzenie możliwości zastosowania uzyskanych polieteroli do otrzymywania pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej.

Analiza i omówienie wyników

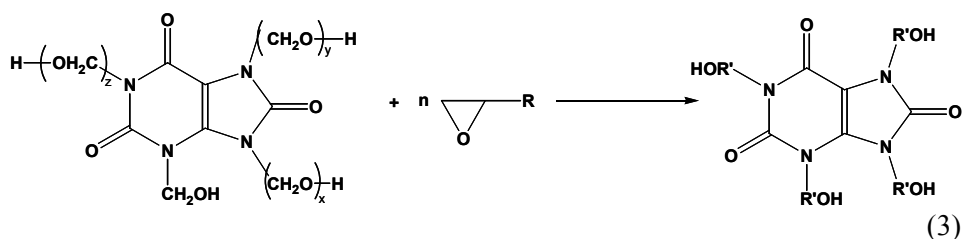
Przeprowadzono reakcje 1 mola kwasu moczowego z 7 molami formaldehydu, otrzymując hydroksymetylowe pochodne tego kwasu (HMKM) o wzorze (IV):



Otrzymany produkt jest stałą żywicą, dobrze mieszającą się z wodą. W roztworach wodnych wykazuje on charakter słabo kwaśny, co świadczy o możliwości odszczepiania formaldehydu w wodzie (reakcja 2.), a oznaczona zawartość formaldehydu potwierdza taki skład produktu, w którym stosunek molowy KM:CH₂O = 1:7.



Dodanie do otrzymanego produktu 5% wag. wody powoduje, że układ staje się w temperaturze pokojowej półstałą żywicą (w temp. 50°C ciekłą). Jeszcze lepsze rezultaty daje wprowadzenie do tak otrzymanego układu katalizatora reakcji z oksiranami, np. trietyloaminy; staje się on bowiem ciekły w temp. pokojowej i jest wygodny do wymieszania z oksiranami, takimi jak tlenek etylenu (TE) i tlenek propylenu (TP). Stwierdzono, że reakcje otrzymywania polieteroli:



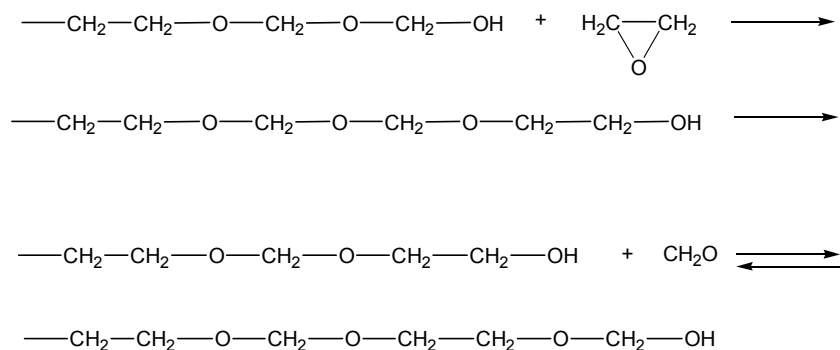
najlepiej prowadzić w temp. 65-70°C, a czas reakcji zależy od wyjściowego stosunku molowego reagentów i mieści się w zakresie 20-65 godz. (tab. 1.) [11-13].

W następnym etapie pracy podjęto próby wyjaśnienia przebiegu reakcji HMKM z tlenkiem etylenu i tlenkiem propylenu przy różnym stosunku molowym reagentów [14, 15]. W tym celu w kolejnych produktach reakcji oznaczano zawartość nietrwale związanego formaldehydu i liczbę kwasową (tab. 2.).

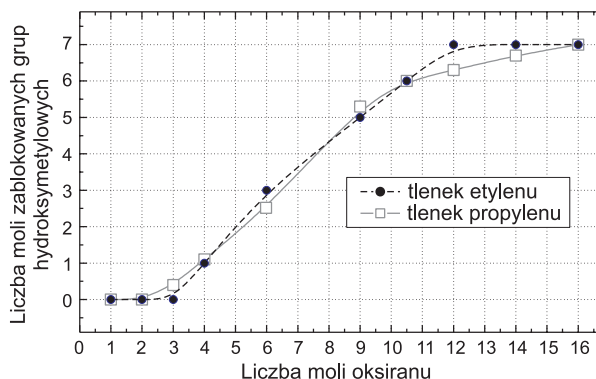
Z przeprowadzonych oznaczeń zawartości formaldehydu wynika, że:

- po reakcji jednego i dwóch moli każdego z oksiranów oraz trzech moli tlenku etylenu z HMKM zawartość nietrwale związanego formaldehydu w mieszaninie poreakcyjnej pozostaje taka sama jak przed rozpoczęciem reakcji – dalsze zwiększanie liczby moli oksiranu w układzie powoduje sukcesywne zmniejszanie zawartości formaldehydu, przy czym tlenek propylenu blokuje nieco mniej formaldehydu niż tlenek etylenu, stąd do całkowitego zablokowania formaldehydu potrzeba większej liczby moli tego oksiranu (rys. 1.);
- całkowite zablokowanie formaldehydu następuje dopiero w wyniku reakcji 1 mola HMKM z 12 molami TE lub 16 molami TP. Uzyskane wyniki pozwalają doszukać się następujących zależności dotyczących przebiegu analizowanych reakcji. Pierwsze trzy mole reagującego oksiranu nie blokują lub blokują w sposób nietrwały pierwsze trzy mole grup N-hydroksymetylowych. Dopiero czwarty mol oksiranu blokuje trwale grupę N-hydroksymetylową; dlatego formaldehyd pozostały po reakcji 4 moli oksiranu występuje na końcu utworzonych czterech grup etoksylowych w postaci mostków oksymetylenowych, czyli jako $-(CH_2-O)_x-$, przy czym $0 \leq x \leq 2$ (rys. 1.).

Jeśli $x = 2$, to po przyłączeniu kolejnej cząsteczki oksiranu z mostków oksymetylenowych może się uwalniać formaldehyd, który przegrupowuje się na koniec łańcucha, dając strukturę trwalszą termodynamicznie:

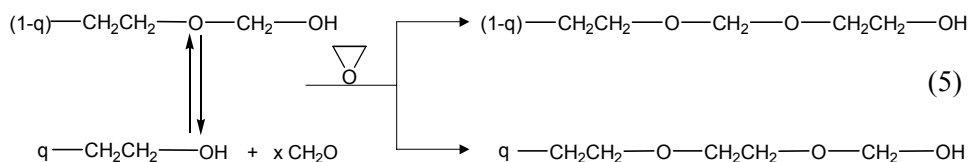


(4)

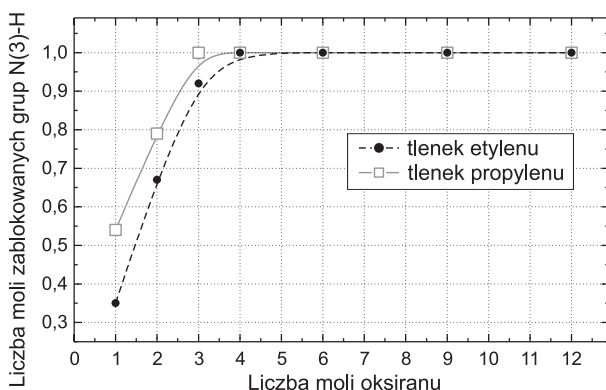


Rys. 1. Liczba moli zablokowanego formaldehydu w produktach reakcji HMKM z oksiranami

Z oznaczeń nietrwale związanego formaldehydu wynika, że po utworzeniu na końcu łańcuchów wyłącznie grup O-hydroksymetylowych, zawarty w nich formaldehyd nie jest już całkowicie blokowany przez oksiran (rys. 1.). Można to wytłumaczyć występowaniem w układzie niewielkiej ilości wody. Istnieje zatem możliwość dysocjacji formaldehydu z grup O-hydroksymetylowych, dlatego następne mole oksiranu, począwszy od piątego, blokują tylko ułamek mola grup O-hydroksymetylowych zgodnie z reakcjami:

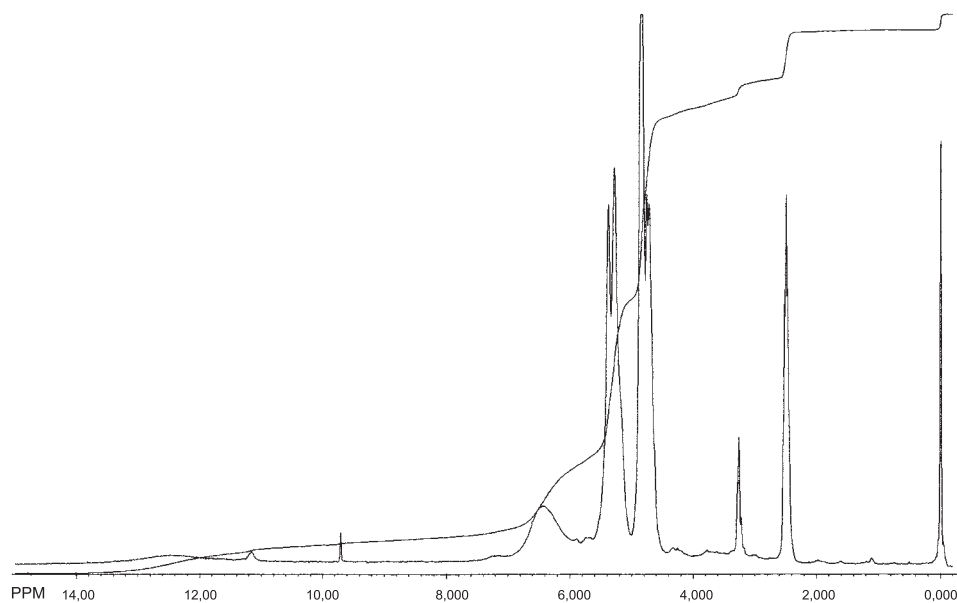


Stwierdzono, że hydroksymetylowe pochodne kwasu moczowego niezależnie od liczby moli przyłączonego formaldehydu (od 1:2 do 1:10) dają wartość liczby kwasowej większą od zera [10]. Z przeprowadzonych wcześniej badań wynika, że hydroksymetylowe pochodne kwasu moczowego, podobnie jak sam kwas, zachowują się w roztworach wodnych jak kwasy jednozasadowe, czyli że w roztworach tych musi następować odszczepianie formaldehydu tylko z jednej grupy N-hydroksymetylowej. Jeżeli przyjmie się, zgodnie z badaniami Pflaidera [16], że w cząsteczce kwasu moczowego najbardziej kwaśnym atomem wodoru jest atom przy azocie N(3), to uwolniona w ten sposób grupa N(3)-H decyduje o liczbie kwasowej pochodnych hydroksymetylowych (por. wzór I). Z przeprowadzonych oznaczeń wynika, że każdy mol tlenu propylenu blokuje nieco większą liczbę moli grup N(3)-H niż tlenek etylenu (rys. 2.). Przyczyna tkwi w nieco różnej reaktywności oksiranów. Tlenek etylenu jako bardziej reaktywny jest mniej selektywny, reaguje więc również z innymi grupami hydroksymetylowymi pochodnej kwasu moczowego, stąd jego mniejszy udział w reakcji z N(3)-H.



Rys. 2. Liczba moli zablokowanych grup N(3)-H w produktach reakcji HMKM z oksiranami

Przebieg reakcji potwierdzają widma protonowego rezonansu jądrowego i widma w podczerwieni. W widmie $^1\text{H-NMR}$ półproduktu reakcji 1 mola kwasu moczowego z 7 molami formaldehydu występują sygnały przy 6,25 ppm – pochodzące od protonów grupy hydroksylowej, w zakresie 5,0-5,3 ppm – od protonów metylenowych zawartych w ugrupowaniu $-\text{N}-\underline{\text{CH}_2}\text{OH}$ (podobnie jak ma to miejsce w hydroksymetylowych pochodnych melaminy i kwasu izocyjanurowego) [1, 17] i w zakresie 4,5-4,7 ppm – od protonów metylenowych w mostkach metylenodieterowych powstających w wyniku przyłączenia formaldehydu do grup hydroksymetylowych (rys. 3.).



Rys. 3. Widmo $^1\text{H-NMR}$ HMKM

W widmach $^1\text{H-NMR}$ kolejnych produktów reakcji HMKM z tlenkiem etylenu obserwuje się następujące zmiany w stosunku do widma czystej pochodnej.

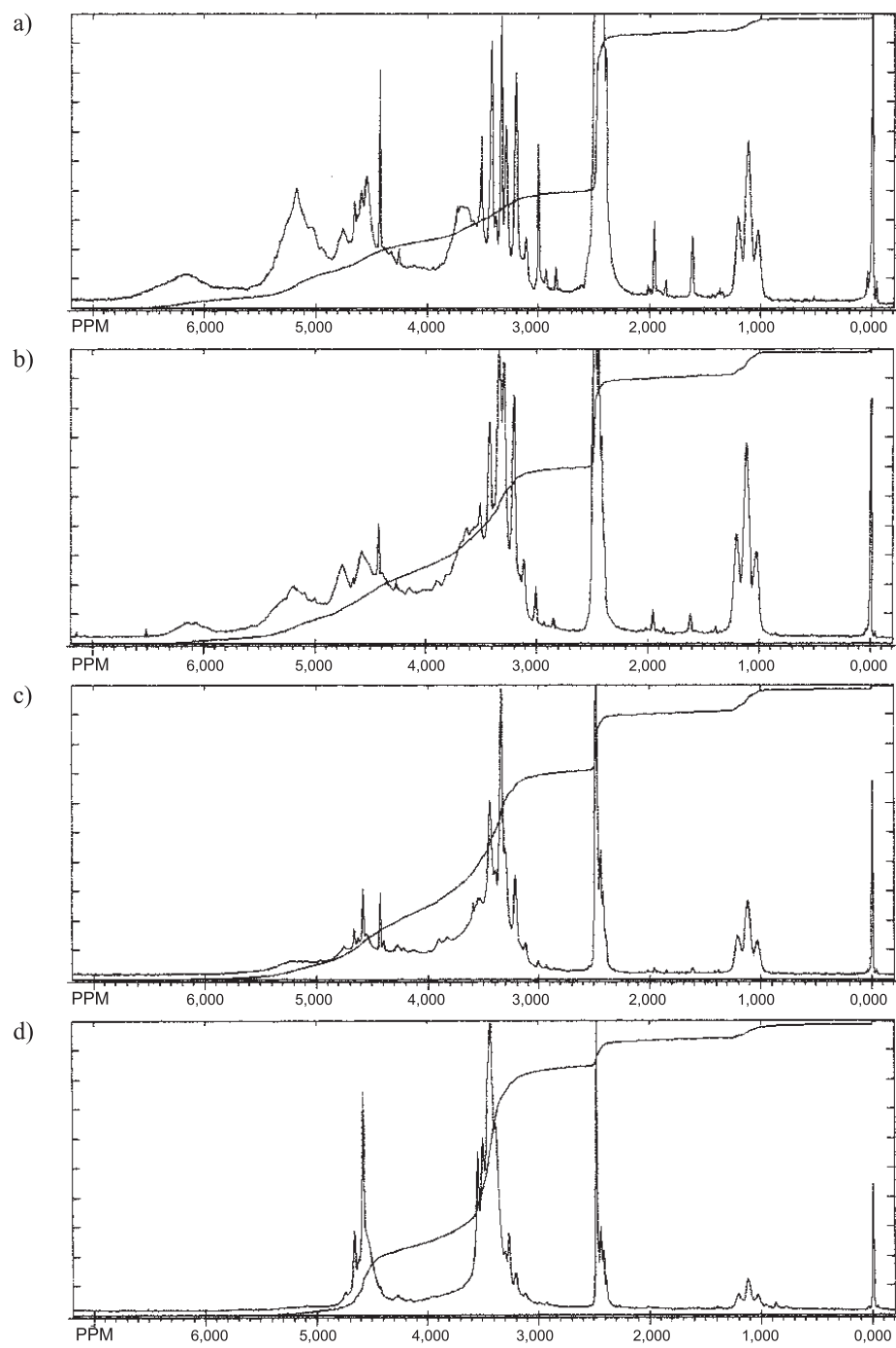
W widmach produktów HMKM : TE od 1 : 1 do 1 : 3 (rys. 4a) pojawia się sygnał przy ok. 3,5 ppm świadczący o występowaniu w cząsteczce struktur oksyetylenowych [5]. Jego natężenie wzrasta w widmach kolejnych produktów addycji. Maleje natężenie protonów metylenowych pochodzących z grup N-hydroksymetylowych, podobnie jak ma to miejsce w widmach produktów reakcji oksiranów z hydroksymetylowymi pochodnymi kwasu izocyjanurowego i melaminy [1, 5]. Wskazuje to na reakcję tych grup z tlenkiem etylenu.

O tym, że reakcjom grup N-hydroksymetylowych z oksiranami towarzyszy przegrupowywanie się formaldehydu na koniec łańcucha świadczy pośrednio wzrost natężenia sygnałów protonów metylenowych w grupach O-hydroksymetylowych w stosunku do natężenia sygnałów protonów grup N-hydroksymetylowych w kolejnych produktach addycji.

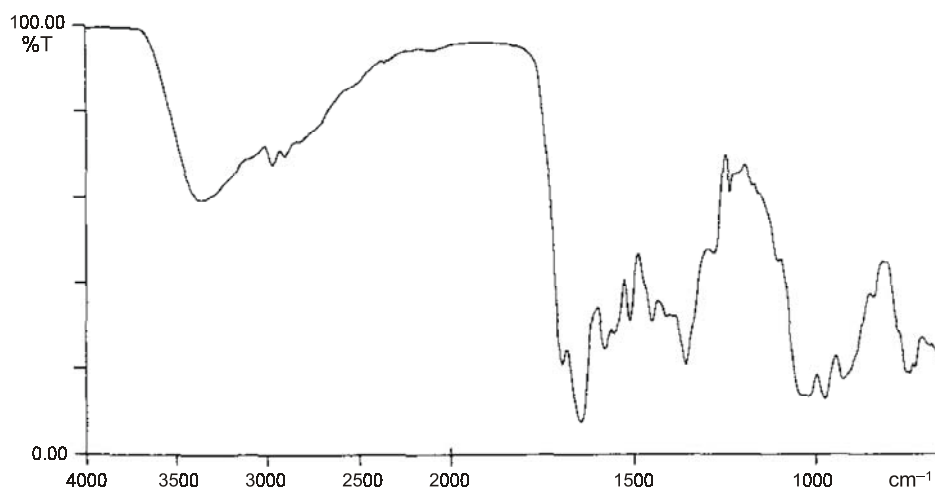
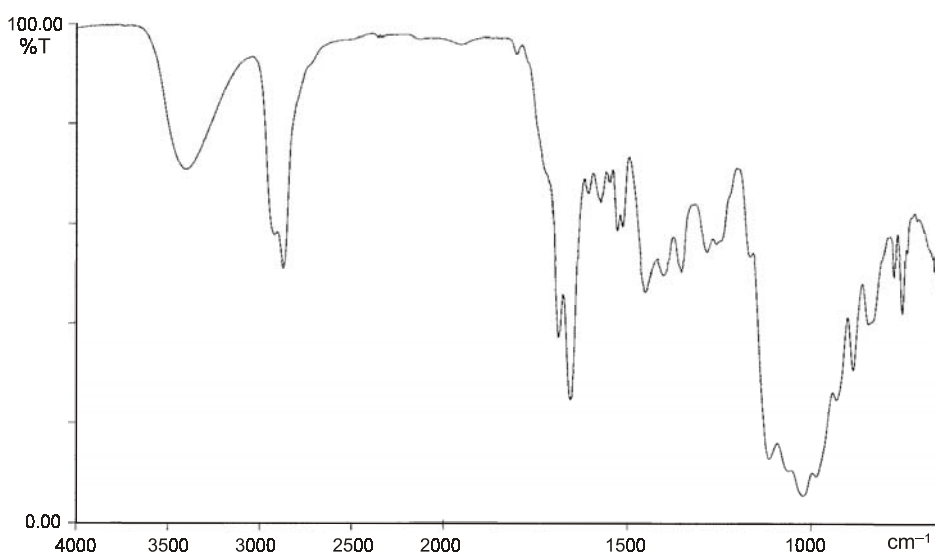
Po reakcji 4 moli tlenku etylenu z 1 molem HMKM w widmach $^1\text{H-NMR}$ produktu (rys. 4b) obserwuje się wyraźne zmniejszenie się natężenia sygnałów grup metylenowych w ugrupowaniach O-hydroksymetylowych. Świadczy to o uczestnictwie tych grup w tworzeniu łańcuchów polieteroli po zablokowaniu grup N-hydroksymetylowych przez oksiran. Należy nadmienić, że sygnały o przesunięciu chemicznym 4,5-4,7 ppm nie zanikają całkowicie podczas reakcji z nadmiarem oksiranu (9 lub 12 moli/mol HMKM) (rys. 4c i 4d). Nie oznacza to jednak, że grupy O-hydroksymetylowe pozostają nieprzereagowane. Przyczyną występowania tych sygnałów jest powstawanie w łańcuchu struktur dioksymetylenowych wskutek blokowania przez oksiran formaldehydu w grupach O-hydroksymetylowych i przegrupowywania się formaldehydu z merów oksymetylenowych na koniec łańcucha. Z analizy krzywych integracji wynika, że stosunek powierzchni sygnałów protonów metylenowych w ugrupowaniach dioksymetylenowych do powierzchni sygnałów protonów w pozostałych grupach metylenowych jest zgodny z zaproponowanym w dalszej części pracy ogólnym wzorem strukturalnym polieteroli.

Podobne zależności odnośnie do przebiegu reakcji obserwuje się w widmach produktów otrzymanych z użyciem tlenku propylenu.

Przebieg reakcji potwierdzają również widma w podczerwieni. W widmie produktu reakcji kwasu moczowego z formaldehydem 1:7 (HMKM) (rys. 5.) obserwuje się charakterystyczne rozmyte pasmo przy ok. 3356 cm^{-1} wskazujące na obecność zasocjowanych grup hydroksyloowych. Drgania deformacyjne tej grupy występują przy ok. 1000 cm^{-1} i nakładają się na drgania eterowe C-O-C. Pasma o dużym natężeniu przy 1646 cm^{-1} wskazują na to, że addycja formaldehydu biegnie do grupy -NH formy ketonowej, a nie do formy enolowej kwasu moczowego, która w tych warunkach prawdopodobnie nie występuje. W kolejnych widmach widać wyraźnie wzrost natężenia grup C-O-C przy ok. 1000 cm^{-1} , wskazujący na zachodzącą w coraz większym stopniu reakcję z oksiranem (rys. 6.).



Rys. 4. Przykładowe widma $^1\text{H-NMR}$ produktów reakcji HMKM z 2 (a); 4 (b); 6 (c) i 12 (d) molami TE

Rys. 5. Widmo IR produktu reakcji 1 mola KM z 7 molami CH₂O

Rys. 6. Widmo IR produktu reakcji 1 mola HMKM z 16 molami TE

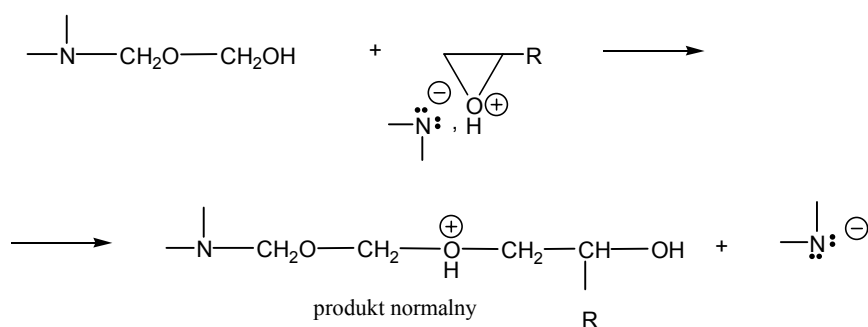
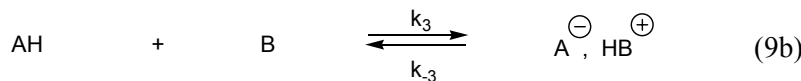
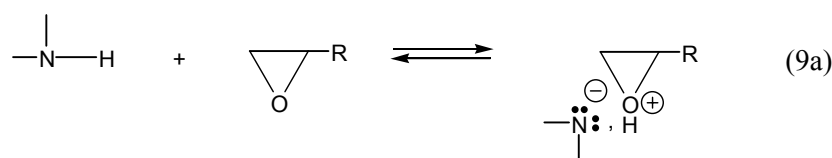
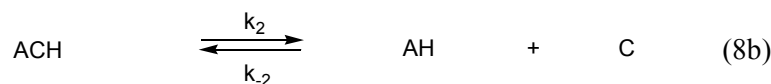
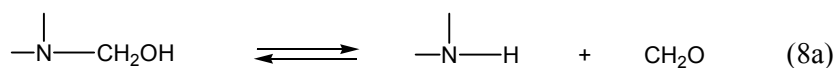
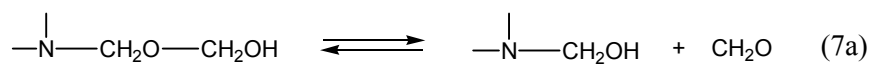
Omówione dotychczas badania przebiegu reakcji HMKM z oksiranami prowadzono w obecności TEA jako katalizatora. Stwierdzono jednak, że wspomniane reakcje przebiegają również, gdy nie ma katalizatora, pod warunkiem, że w układzie reakcyjnym znajdują się kwaśne grupy -NH- tworzące się w wyniku odszczepiania formaldehydu z grup hydroksymetylowych [18]. Badania wykazały, że kinetykę reakcji hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego

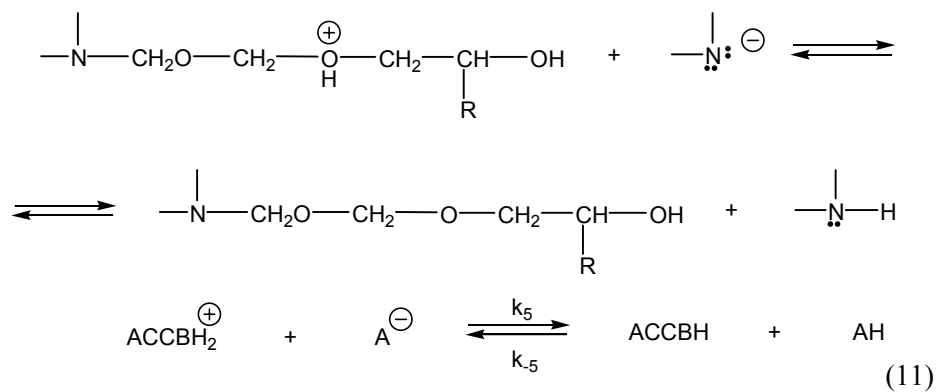
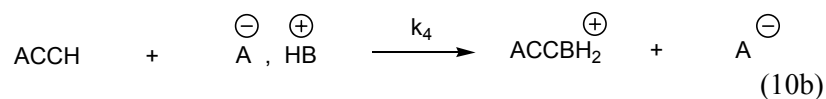
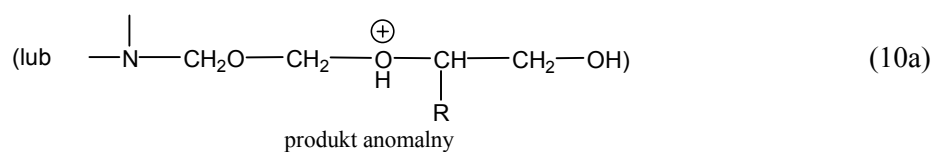
z oksiranami przy nieobecności TEA można opisać następującym równaniem kinetycznym:

$$V = k \cdot c_{\text{ACCH}}^2 \cdot c_{\text{B}} \quad (6)$$

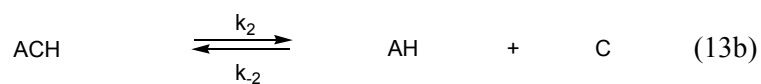
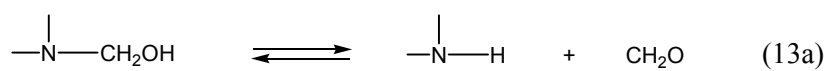
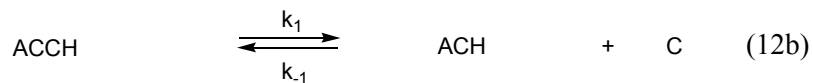
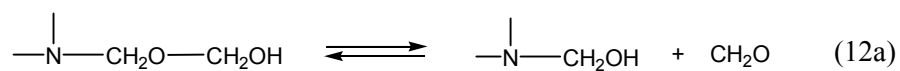
gdzie: ACCH i B oznaczają odpowiednio grupy hydroksymetylowe pochodnej kwasu moczowego i cząsteczkę oksiranu, i zaproponowano jej dwa mechanizmy.

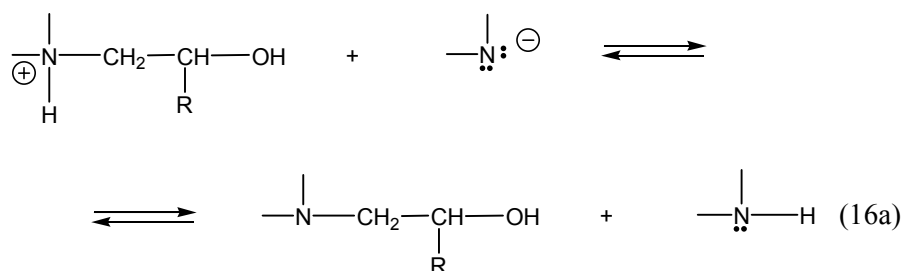
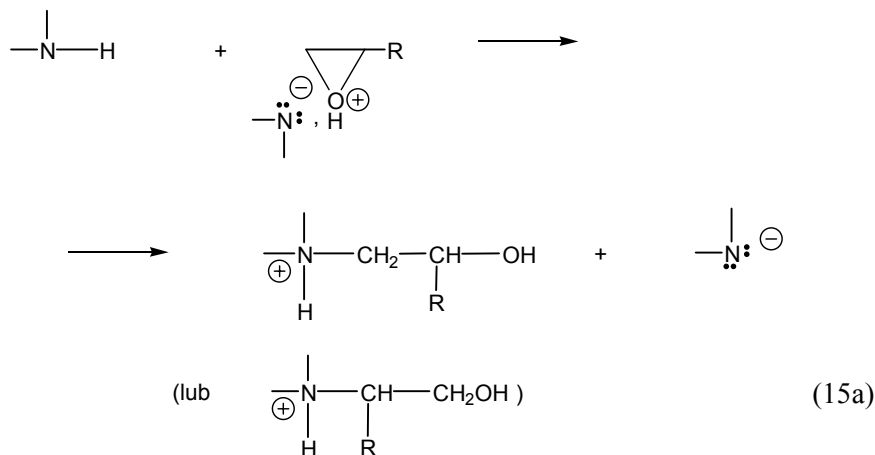
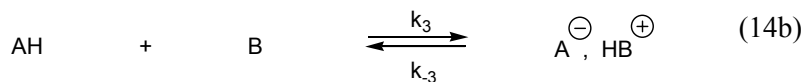
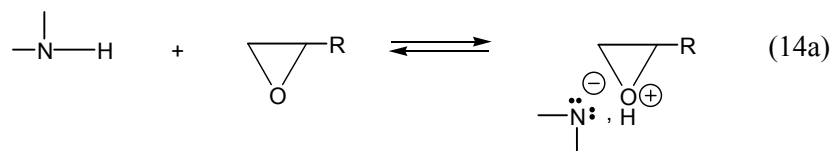
Mechanizm A





Mechanizm B





Pierwszy – mechanizm A, składa się z następujących etapów:

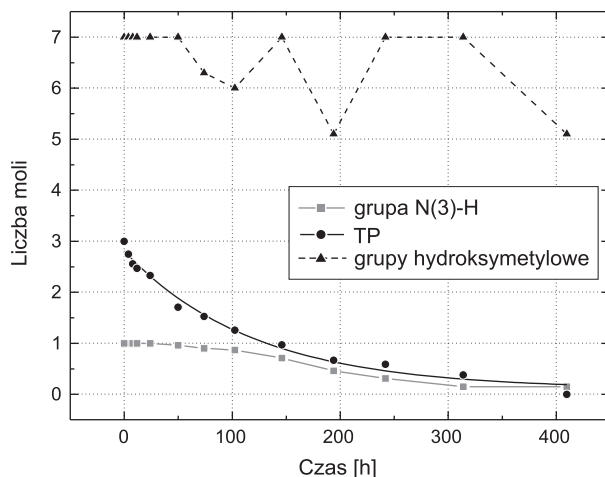
- odszczepienia formaldehydu z grupy półacetalowej z wytworzeniem grupy N-hydroksymetylowej;
- odszczepienia formaldehydu z grupy N-hydroksymetylowej z utworzeniem grupy -NH- o charakterze kwasowym;

- wytworzenia pary jonowej lub kompleksu wodorowego między oksiraniem a grupą -NH-;
- ataku grupy hydroksymetylowej cząsteczki HMKM na parę jonową *anion moczanowy–kation oksoniowy oksiranu* (kompleks wodorowy) z utworzeniem sprotonowanej cząsteczki produktu i anionu moczanowego;
- przejścia protonu przez anion moczanowy od sprotonowanej formy produktu.

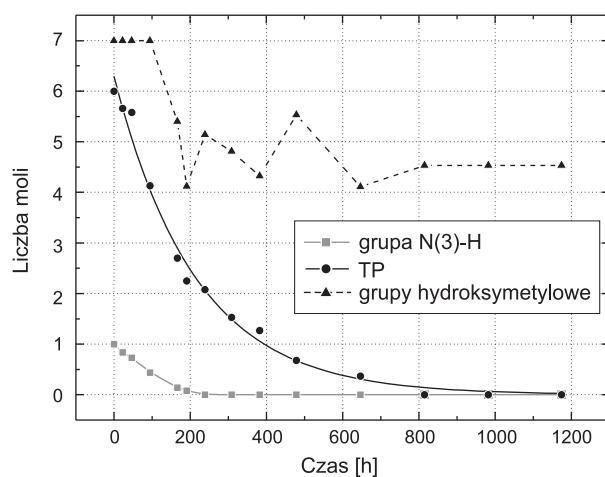
W mechanizmie B zakłada się, że trzy pierwsze reakcje elementarne są takie same jak w mechanizmie A. Różnica polega na tym, że wytworzona para jono-wa (lub kompleks wodorowy) reaguje nie z grupą O-hydroksymetylową sąsiedniej cząsteczki HMKM, ale z „kwaśną” grupą -NH, powstałą w wyniku od-szczepiania formaldehydu z innej cząsteczki HMKM. Poprawność obu mechani-zmów pod względem kinetycznym wykazano, wyprowadzając równania kine-tyczne w oparciu o zaproponowany mechanizm i uzyskano równanie zgodne z otrzymanym na drodze eksperymentalnej. Ponieważ oba mechanizmy spełniają eksperymentalne równanie kinetyczne, nasuwa się pytanie, jakie są dowody przemawiające za przyjęciem jednego z nich jako mechanizmu obowiązującego. W obu mechanizmach następuje uwalnianie się formaldehydu w trakcie przebie-gu reakcji. Analizując oba mechanizmy, można dojść do wniosku, że w mecha-nizmie A tylko część formaldehydu uwalnia się w trakcie przebiegu reakcji, natomiast pozostała część jest blokowana w reakcji z oksiraniem (por. mecha-nizm A – reakcje 7., 8. i 11., oraz mechanizm B – reakcje 12., 13. i 16.). Z ozna-czeń zawartości formaldehydu po zakończeniu reakcji (tab. 2., rys. 1.) wynika, że w wypadku przyłączenia trzech pierwszych moli oksiranu zawartość formal-dehydu po reakcji praktycznie się nie zmienia. W tym ujęciu tylko mechanizm B wyjaśnia do końca obserwowane zjawisko.

Z podobnych badań prowadzonych w innych pracach na hydroksymetylo-wych pochodnych kwasu izocyjanurowego i melaminy [1, 19] wynika, że for-maldehyd zablokowany przez jedną cząsteczkę oksiranu może przegrupowywać się na koniec łańcucha eterolowego i występować w postaci grupy O-hydro-ksymetylowej. W celu sprawdzenia, czy takie zjawisko ma miejsce, zbadano przebieg reakcji 1 mola HMKM z 3 i 6 molami TP, oznaczając jednocześnie zmianę liczby kwasowej, zawartości grup hydroksymetylowych i epoksydowych w układzie reakcyjnym (rys. 7., 8.). Zaobserwowano typowe zmiany stężenia grup N(3)-H i grup epoksydowych w układzie podczas przebiegu reakcji oraz fluktuacje stężenia formaldehydu, zarówno przy wyjściowym stosunku molo-wym reagentów 1:3, jak i 1:6, co oznacza, że w tym ostatnim wypadku formal-dehyd zablokowany przez oksiran w postaci merów $-(CH_2-O)_x$ - może również przemieszczać się na koniec łańcucha. W tym ujęciu przebieg reakcji tłumaczy dobrze mechanizm A. Śledząc dokładniej zmiany zawartości formaldehydu w trakcie przebiegu reakcji (por. rys. 7. i 8.), można zauważyć, że fluktuacje stężenia formaldehydu występują podczas reakcji drugiego i następnych moli

oksyranu z 1 molem HMKM, natomiast podczas przyłączenia 1 mola HMKM do 1 mola oksyranu zawartość formaldehydu w układzie pozostaje stała. W tym ujęciu oba zaproponowane mechanizmy są poprawne, z tym że mechanizm B tłumaczy przebieg reakcji 1 mola HMKM z pierwszym molem oksyranu, natomiast mechanizm A – z następnymi molami oksyranu, dopóki w układzie występują niezablokowane przez oksyran grupy -NH.



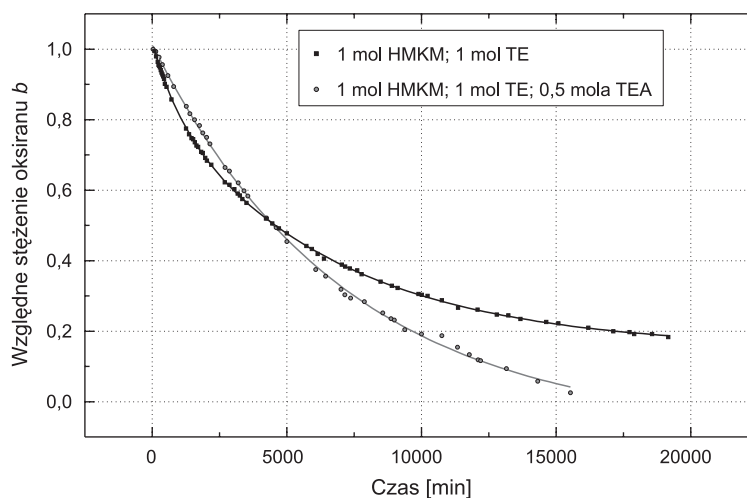
Rys. 7. Badanie przebiegu reakcji 1 mola HMKM z 3 molami TP w temperaturze 40°C przy stężeniu TEA 0,5 mola/dm³



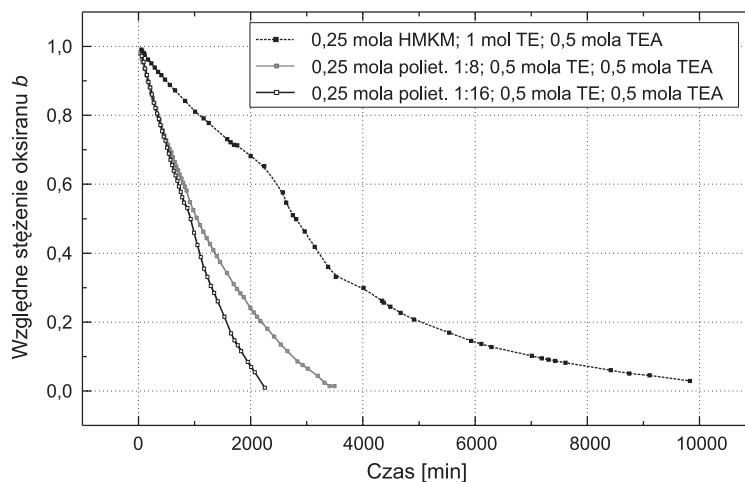
Rys. 8. Badanie przebiegu reakcji 1 mola HMKM z 6 molami TP w temperaturze 40°C przy stężeniu TEA 0,5 mola/dm³

Dalsze badania kinetyki dotyczyły wpływu katalizatora na przebieg reakcji, zarówno w początkowym etapie przebiegu reakcji, tj. gdy w układzie występują kwaśne grupy -NH, powstające w wyniku odszczepiania formaldehydu z grup N-hydroksymetylowych, jak i w następnych etapach, tj. tworzenia oligoeteroli, gdy z oksyranami reagują nietrwale grupy O-hydroksymetylowe, powstające

w wyniku dysocjacji i przegrupowywania się formaldehydu na koniec łańcucha, a także grupy O-hydroksyalkilowe po całkowitym zablokowaniu formaldehydu [20, 21]. Stwierdzono, że w obecności kwaśnych grup -NH- praktycznie nie obserwuje się katalicznego wpływu TEA, a jej wpływ kataliczny ujawnia się w momencie zablokowania tych grup przez oksiran i pojawienia się w układzie grup hydroksyalkilowych (rys. 9., 10.).



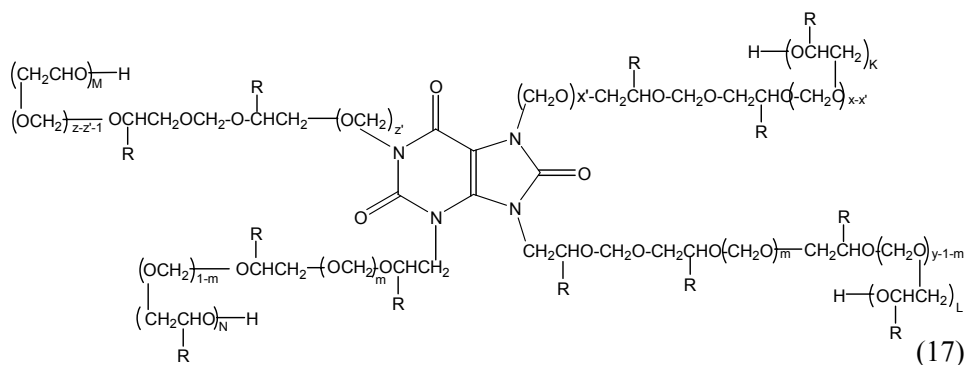
Rys. 9. Zależność względnego stężenia oksiranu w funkcji czasu w reakcji 1 mola TE z 1 molem HMKM z udziałem i bez udziału TEA



Rys. 10. Zależność względnego stężenia oksiranu w funkcji czasu w reakcji TE z HMKM, polieterolem z niezablokowanymi grupami O-hydroksymetylowymi i polieterolem z zablokowanymi grupami O-hydroksymetylowymi w obecności TEA

Reasumując przeprowadzone badania kinetyczne pod kątem ich przydatności do przewidywania warunków otrzymywania polieteroli w skali przemysłowej należy nadmienić, że katalizator lepiej wprowadzać na początku reakcji do mieszaniny reakcyjnej niż przerywać proces, w momencie gdy HMKM spełni swoją rolę katalityczną i dodawać wówczas TEA, zwłaszcza że wpływ inhibujący TEA na reakcję TE z HMKM jest niewielki.

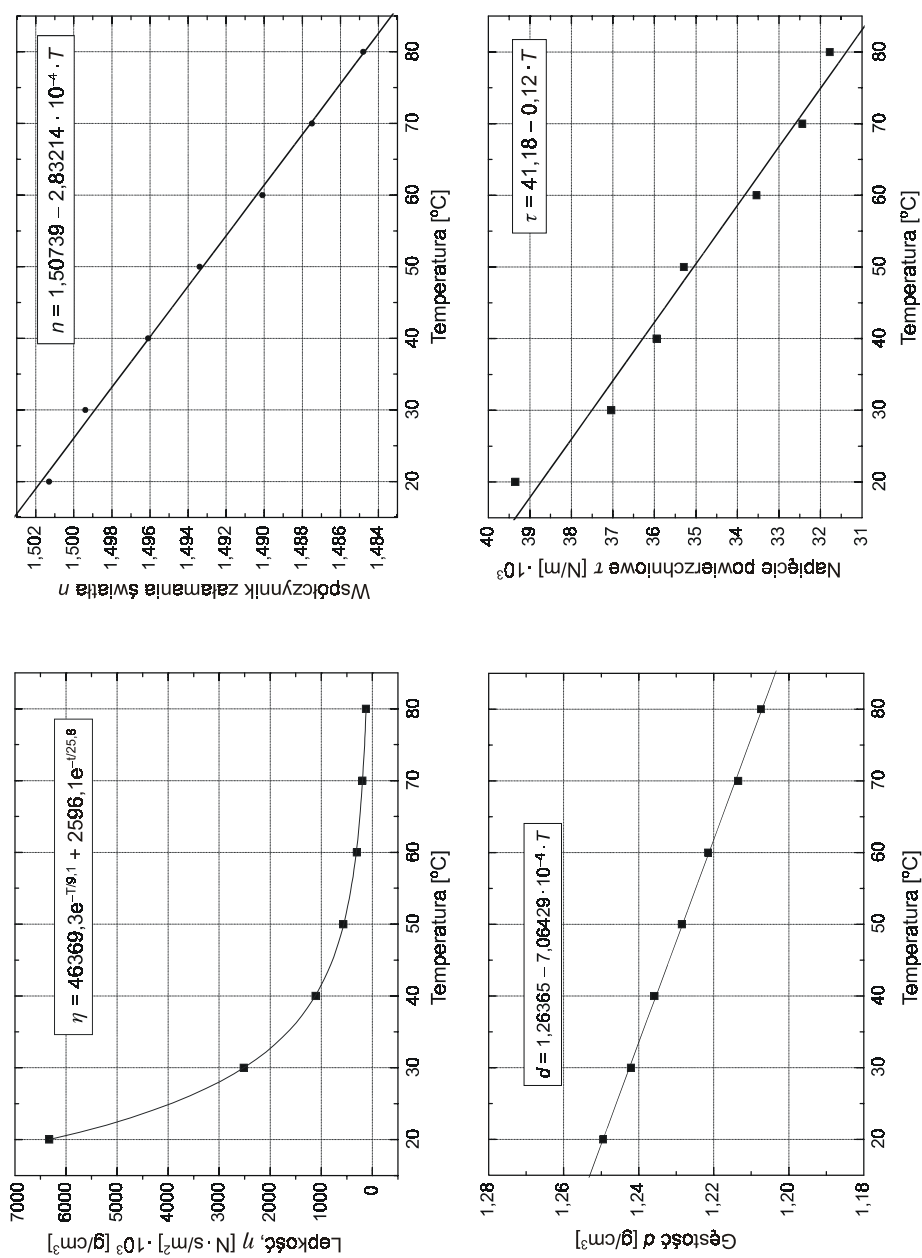
Na podstawie przeprowadzonych badań końcową strukturę produktu można przedstawić następującym przybliżonym wzorem [14]:



gdzie: $K + L + M + N = n - 9$,
 n – liczba moli przyłączonego oksiranu,
 $n \geq 12$ dla TE,
 $n \geq 16$ dla TP,
 $x + y + z = 6$,
 $x' = 0$, gdy $0 < z' \leq 1$,
 $0 < x' \leq 1$, gdy $z' = 0$.

Zbadano niektóre właściwości fizyczne otrzymanych polieteroli w funkcji temperatury (rys. 11.). Zaobserwowano zmniejszanie się lepkości, gęstości i napięcia powierzchniowego polieteroli w miarę zwiększania się liczby moli przyłączonego oksiranu w mieszaninie reakcyjnej oraz typowe zmiany tych wielkości w funkcji temperatury. Otrzymane wyniki wskazywały, że niektóre polieterole mogą być przydatne do otrzymywania pianek poliuretanowych. Przy wstępnej ocenie brano pod uwagę ich napięcie powierzchniowe oraz lepkość i stwierdzono, że właściwości te są porównywalne z właściwościami polieteroli stosowanych w produkcji klasycznych pianek poliuretanowych [22].

Informacji o odporności termicznej polieteroli, a zwłaszcza o możliwości eliminacji formaldehydu z produktów dostarcza analiza termiczna. Trwałość termiczna polieteroli zależy w dużym stopniu od wyjściowego stosunku molowego hydroksymetylowej pochodnej kwasu moczowego do oksiranu. Na wykresach analizy termicznej produktów otrzymanych przy stosunku molowym



Rys. 11. Przykładowe zmiany właściwości fizycznych w funkcji temperatury

hydroksymetylowej pochodnej do oksiranu 1 : 8 do 1 : 16 obserwuje się jeden pik endotermiczny w zakresie 285-400°C lub dwa piki endotermiczne, jeden w temp. ok. 240-280°C pochodzący z rozkładu grup O-hydroksymetylowych, drugi w temp. 320-340°C pochodzący z rozkładu pierścienia purynowego (tab. 3.). Natężenie tego pierwszego piku maleje w miarę przyłączania kolejnych moli oksiranu do hydroksymetylowej pochodnej kwasu moczowego. Analiza termiczna pomogła w wyborze polieteroli nadających się do otrzymywania pianek poliuretanowych. Były nimi produkty addycji, w których formaldehyd został całkowicie lub prawie całkowicie zablokowany przez oksiran, tj. produkty reakcji hydroksymetylowej pochodnej z oksiraniem w stosunku molowym 1:12 i 1:16.

Tabela 3. Wyniki oznaczeń odporności termicznej polieteroli

Związek	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	DTG _{max} I [°C]	DTG _{max} II [°C]
K M	390	400	-	410
HMKM:TE = 1:12	170	200	285	340
HMKM:TE = 1:16	170	195	295	340
HMKM:TP = 1:8	120	140	240	320
HMKM:TP = 1:12	140	180	-	285
HMKM:TP = 1:16	190	220	-	320

gdzie: T_{5%} – temperatura, w której ubytek masy wynosi 5%;
T_{10%} – temperatura, w której ubytek masy wynosi 10%.

W następnym etapie pracy przeprowadzono próby wykorzystania polieteroli do otrzymywania pianek poliuretanowych, prowadząc spienianie w małej skali laboratoryjnej z użyciem diizocyjanianu difenylometanu i trietyloaminy jako katalizatora [23-25]. Otrzymano pianki o zwiększonej odporności termicznej. Badania tej odporności prowadzono w temp. 150, 175 i 200°C, mierząc ubytek masy i oceniając wstępnie właściwości mechaniczne pianek. Pianki były wygrzewane przez miesiąc. Należy nadmienić, że wszystkie badane pianki po wygrzewaniu uzyskiwały większą sztywność i znacznie większą odporność na ściskanie po ekspozycji w temp. 175°C. Wygrzewane przez miesiąc w temp. 200°C na ogół nieznacznie zmniejszyły swoją wytrzymałość na ściskanie (tab. 4.). Najmniejszymi ubytkami masy charakteryzowały się pianki otrzymywane z polieterolu, w którym stosunek molowy kwasu moczowego do oksiranu wynosił 1:16, tzn. z polieterolu, w którym formaldehyd był całkowicie zablokowany przez oksiran. Inne właściwości fizyczne otrzymanych pianek mieściły się w zakresie właściwości typowych sztywnych pianek poliuretanowych (tab. 5.).

Tabela 5. Niektóre właściwości otrzymanych pianek

Polieterol	Nr kompozycji*	Gęstość pozorna [kg/m ³]	Chłonność wody [% wag.]	Skurcz liniowy [% liniowy]
HMKM:TP = 1:12	1	51,0	4,2	4,4
HMKM:TP = 1:16	2	60,7	2,2	4,4
	3	50,0	1,6	0,0
HMKM:TE = 1:12	4	89,1	0,7	4,1
	5	57,3	2,9	1,1
	6	83,4	8,4	0,0
HMKM:TE = 1:16	7	54,6	1,3	4,3

* numer kompozycji zgodny z numerem podanym w tab. 4.

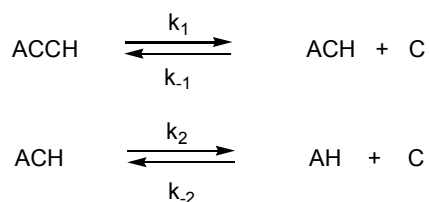
Podsumowanie

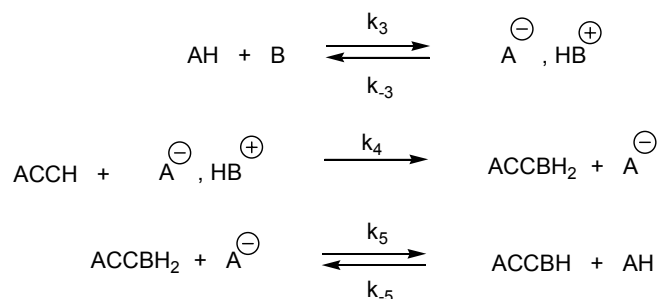
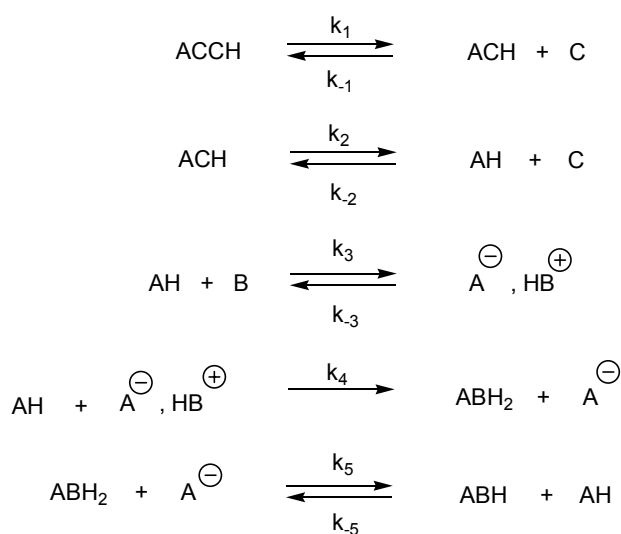
1. W reakcjach hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego (HMKM) otrzymanych przy wyjściowym stosunku molowym kwasu moczowego do formaldehydu 1:7 z nadmiarem oksiranów, tj. tlenek etylenu lub tlenek propylenu, otrzymuje się polieterole zawierające w swej strukturze pierścień purynowy.
2. Pierwsze trzy mole tlenku etylenu i dwa mole tlenku propylenu blokują w sposób nietrwały formaldehyd zawarty w grupach N- i O-hydroksymetylowych, a kolejne mole oksiranów blokują część lub cały mol grup hydroksymetylowych. Całkowite zablokowanie formaldehydu następuje po reakcjach ponad 12 moli tlenku etylenu lub 16 moli tlenku propylenu z 1 molem pochodnej HMKM otrzymanej przy stosunku molowym kwasu moczowego do formaldehydu 1:7.
3. Reakcje HMKM z oksiranami przebiegają początkowo bez udziału katalizatora, bowiem funkcję autokatalityczną pełnią kwaśne grupy –NH, powstające w wyniku dysocjacji formaldehydu z grup hydroksymetylowych pochodnej kwasu. Przebieg omawianych reakcji opisuje równanie kinetyczne postaci:

$$V = k \cdot c_{\text{ACCH}}^2 \cdot c_{\text{B}}$$

Równaniu temu odpowiadają następujące mechanizmy:

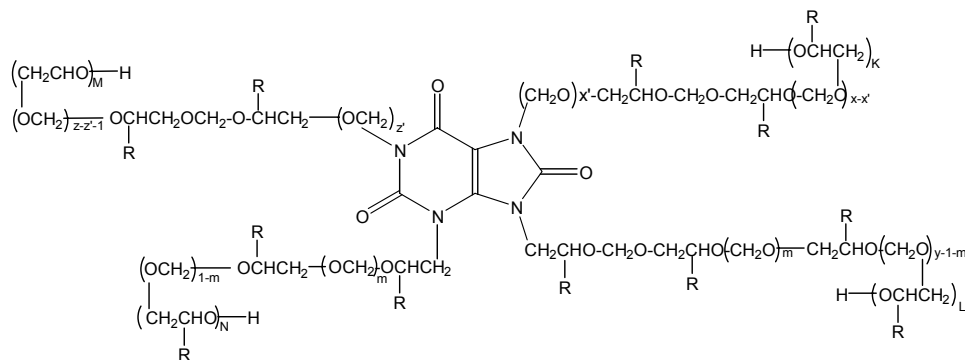
Mechanizm A



**Mechanizm B**

Mechanizm B tłumaczy przebieg reakcji jednego mola HMKM z pierwszym molem oksiranu, natomiast mechanizm A – z następnymi molami oksiranu, pod warunkiem, że w układzie występują niezablokowane przez oksiran grupy -NH.

- W miarę przebiegu reakcji następuje blokowanie kwaśnych grup -NH przez oksiran i przy jego nadmiarze jest już wymagane stosowanie katalizatora – trietyloaminy. Niewielki inhibitujący wpływ trietyloaminy na początku reakcji polega na konkurowaniu cząsteczki tej aminy z cząsteczką oksiranu w przejmowaniu kwasowego protonu grupy -NH od HMKM po dysocjacji formaldehydu.
- Przeprowadzone badania pozwoliły oszacować miejsca zablokowania formaldehydu w postaci grup -CH₂-O- przez oksiran i zaproponować następującą strukturę polieteroli:



- gdzie: $K + L + M + N = n - 9$;
 n – liczba moli przyłączonego oksiranu;
 $n \geq 12$ dla TE;
 $n \geq 16$ dla TP;
 $x + y + z = 6$;
 $x' = 0$, gdy $0 < z' \leq 1$;
 $0 < x' \leq 1$, gdy $z' = 0$.

6. Stwierdzono, że polieterole zawierające w swej strukturze pierścień purynowy nadają się do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej. Po ekspozycji temperaturowej ich wytrzymałość na ściskanie wzrasta nawet po wygrzewaniu w temperaturze 200°C. Inne właściwości tych pianek, takie jak gęstość pozorna, chłonność wody i skurcz polimeryzacyjny są zbliżone do właściwości klasycznych pianek poliuretanowych produkowanych na skalę przemysłową.
7. Prezentowane wyniki mogą stanowić podstawę opracowania technologii syntezy polieteroli z pierścieniem purynowym w skali przemysłowej. Przeprowadzone badania wskazują jednoznacznie na możliwość zastosowania po raz pierwszy kwasu moczowego w chemii polimerów.

Literatura

1. Kucharski M., Lubczak J., Rokaszewski E., *Chemia Stos.*, **27** (1-2), 65 (1983).
2. Kucharski M., Lubczak J., *Acta Polym.*, **42** (4), 186 (1991).
3. Lubczak J., *Acta Polym.*, **41** (8), 464 (1990).
4. Lubczak J., Chmiel E., *Polimery*, **35** (6), 194 (1990).
5. Lubczak J., *Polimery*, **40** (9), 509 (1995).
6. Śnieżek T., Andrysiak E., Montewski W., Gniadowska H., Wojciechowski J., Pat. pol. 69168 (1973).
7. Frisch K., Tummers D., Nijenhuis A., Pat. USA 4198505 (1980).
8. Smolin E., Rapoport I., s-Triazines and derivatives. Interscience Publishers, New York 1967.

9. Fieser L., Fieser M., *Chemia organiczna*. PWN, Warszawa 1958.
10. Lubczak J., Cisek-Cicirko I., Myśliwiec B., *React. Funct. Polym.*, **53**, 113-124 (2002).
11. Kucharski M., Lubczak J., Cisek-Cicirko I., Sposób otrzymywania polieteroli z pierścieniem purynowym. Zgłoszenie pat. 330737 (1999).
12. Cisek-Cicirko I., Lubczak J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2667 (2000).
13. Cisek-Cicirko I., Lubczak J., Synthesis of Polyetherols from Uric Acid, Mat. WORD POLYMER CONGRES YUPAC 2000. Tom I. Warszawa 2000.
14. Cisek-Cicirko I., Lubczak J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1955 (2002).
15. Cisek-Cicirko I., Lubczak J., Analiza przebiegu reakcji hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego z oksiranami. Prace Nauk. Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej 50, seria: Konferencje 23, XV konferencja naukowa „Modyfikacja Polimerów”. Świeradów 2001.
16. Pfliegerer W., *Justus Liebig Ann. Chem.*, **12**, 2030 (1974).
17. Duliban J., Galina H., Lubczak J., *Appl. Spectrosc.*, **50** (4), 528 (1996).
18. Cisek-Cicirko I., Lubczak J., Kinetyka i mechanizm reakcji hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego z oksiranami w nieobecności trietyloaminy. Mat. mikrosymposium „Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach”. Poznań 2002.
19. Lubczak J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2589 (1997).
20. Lubczak J., Cisek-Cicirko I., Durka J., Próby wyjaśnienia mechanizmu początkowych etapów tworzenia oligoeteroli w reakcjach hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego z tlenkiem etylenu. Mat. mikrosymposium „Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach”. Poznań 2000.
21. Lubczak J., Cisek-Cicirko I., Kinetyka i mechanizm reakcji hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego z oksiranami. Mat. mikrosymposium „Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach”. Poznań 2001.
22. Olczyk W., *Poliuretany*. WNT, Warszawa 1968.
23. Lubczak J., Cisek-Cicirko I., *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 665 (2002).
24. Cisek-Cicirko I., Lubczak J., Novel Polyurethane Foams containing Purine Ring of Improved Thermal. Mat. WORD POLYMER CONGRES YUPAC 2000. Tom I. Warszawa 2000.
25. Lubczak J., Cisek-Cicirko I., New generation of Polyurethane Foams. CD-ROM, Europolymer Congress, Eindhoven, Holandia 2001.

REACTIONS OF HYDROXYMETHYL DERIVATIVES OF URIC ACID WITH OXIRANES

Summary

The studies on the synthesis of polyetherols based on the reaction between hydroxymethyl-derivatives of uric acid and oxiranes has been performed. The insolubility of uric acid in organic solvents prompted to use the oligomeric hydroxymethyl-derivatives of uric acid, which allowed to overcome the problem. In particular the reaction route, structures and properties of the products of

reaction were studied in the context of synthetic applicability of the products for the synthesis of polyurethane foams of high thermal stability. The optimization of synthetic procedure was performed using various molar ratio of reagents in presence of triethylamine as catalyst. The products were identified based upon $^1\text{H-NMR}$, IR, MS ESI analytical methods. The mechanism of the reaction between hydroxymethyl-derivatives of uric acid and oxiranes and oligoetherols present in reaction mixture was proposed on the basis of kinetic measurements. The mechanical and physico-chemical properties of products were studied: density, surface tension, viscosity, refraction coefficient. It has been found, that products have high thermal stability. The polytherols were reacted with 4,4'-diisocyanato-diphenylmethane and water to obtain semi-rigid and rigid polyurethane foams. While the obtained foams possess comparable physical parameters to those for classical polyurethane foams, their thermal stability and mechanical is much higher. The main advantage of the proposed synthetic route of polyetherols is the exclusion of organic solvents in the synthesis.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w lutym 2004 r.

Tabela 2. Analiza przebiegu reakcji HMKM z oksiranami

Oksiran	Stosunek molowy HMKM : oksiran	Liczba kwasowa [mg KOH/g]		Liczba moli/mol produktu			
		obliczona *	oznaczona	grup N(3)-H		przereagowanych innych grup >NH	niezwiązanego CH ₂ O
				nieprzereagowanych	przereagowanych		
TE	1 : 1	40,00	25,80	0,65	0,35	0,65	7,0
	1 : 2	38,40	12,70	0,33	0,67	1,33	7,0
	1 : 3	36,60	2,90	0,08	0,92	2,08	7,0
	1 : 4	0,00	0,00	0,00	1,00	3,00	6,0
	1 : 6	0,00	0,00	0,00	1,00	3,00	4,0
	1 : 9	0,00	0,00	0,00	1,00	3,00	2,0
	1 : 12	0,00	0,00	0,00	1,00	3,00	0,0
TP	1 : 1	18,02	8,29	0,46	0,54	0,46	7,0
	1 : 2	16,75	3,52	0,21	0,79	1,21	7,0
	1 : 3	15,58	0,00	0,00	1,00	2,00	6,6
	1 : 4	0,00	0,00	0,00	1,00	3,00	6,0
	1 : 6	0,00	0,00	0,00	1,00	3,00	4,5
	1 : 9	0,00	0,00	0,00	1,00	3,00	1,7
	1 : 12	0,00	0,00	0,00	1,00	3,00	0,7
	1 : 14	0,00	0,00	0,00	1,00	3,00	0,2
	1 : 16	0,00	0,00	0,00	1,00	3,00	0,0

*LK kolejnych produktów reakcji HMKM z oksiranami obliczano przy założeniu, że zachowują się one jak kwasy jednozasadowe do momentu zablokowania wszystkich grup -NH przez oksiran.

Tabela 4. Wytrzymałość na ściskanie wybranych pianek poliuretanowych [MPa]

Polieterol	Nr kompozycji	Skład kompozycji – – ilość składnika * [g/100 g polieterolu]			Przed ekspozycją temperaturową	Po ekspozycji temperaturowej			Zmiana wytrzymałości na ściskanie [%]		
		izocyjanian	woda	katalizator		150°C	175°C	200°C	150°C	175°C	200°C
HMKM:TP =1:12	1	70	3	1,5	0,188	-	0,570	0,333	-	204	77,5
HMKM:TP =1:16	2	94	2	3,2	0,517	-	1,022	0,304	-	100	-41,1
	3	94	3	3,2	0,294	-	0,582	0,230	-	98	-21,7
HMKM:TE =1:12	4	108	2	3,0	0,146	0,397	0,781	*	171	434	*
	5	108	2	3,6	0,108	0,776	1,790	*	620	1561	*
	6	108	2	3,0	0,156	0,377	2,444	*	141	1463	*
HMKM:TE 1:16	7	90	2	3,6	0,073	0,594	1,411	*	713	1830	*

* wprowadzano stałą ilość środka powierzchniowo czynnego.

Dorota GŁOWACZ-CZERWONKA
Politechnika Rzeszowska

REAKTYWNE ROZPUSZCZALNIKI MELAMINY Z KETONÓW I FORMALDEHYDU*

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem reaktywnych rozpuszczalników z ketonów i formaldehydu w obecności trietyloaminy jako katalizatora. Jako ketony zastosowano: cykloheksanon, cyklopentanon, keton etyloowo-metylowy, acetofenon, benzoiloaceton, biacetyl i acetyloaceton. W uzyskanych reaktywnych rozpuszczalnikach roztwarzano melaminę. Najwięcej melaminy roztworzono w reaktywnych rozpuszczalnikach otrzymanych w reakcjach 1 mola cykloheksanonu i ketonu etyloowo-metylowego z 12 molami formaldehydu, przy 40% udziale wody. Roztwory melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach poddawano utwardzaniu termicznemu (w obecności katalizatorów kwaśnych), uzyskując lite tworzywa melaminowo-formaldehydowo-ketonowe, które charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na wrzącą wodę. Zaproponowano możliwość wykorzystania tych roztworów do otrzymywania tworzyw napełnionych i spienionych. Tworzywa te, w porównaniu z klasycznymi, wykazują lepsze właściwości mechaniczne (tworzywa napełnione) lub zwiększoną odporność termiczną (tworzywa spienione).

Wprowadzenie

W literaturze spotyka się niewiele informacji na temat wykorzystania melaminy do otrzymywania polimerów, z wyjątkiem klasycznych już dzisiaj tworzyw melaminowo-formaldehydowych. Wadą litych tworzyw melaminowo-formaldehydowych jest ich kruchość oraz wydzielanie formaldehydu podczas użytkowania. Szersze zastosowanie melaminy ogranicza brak dobrej rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych. Znalezienie dobrych rozpuszczalników melaminy pozwoliłoby znacznie rozszerzyć zakres jej zastosowania i zmodyfikować technologię przetwórstwa otrzymywanych z niej polimerów.

* Autoreferat pracy doktorskiej wykonanej pod opieką naukową dr. hab. inż. Mieczysława Kucharskiego, prof. PRz, przedstawiony Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej podczas obrony publicznej w dniu 28.01.2004.

Recenzenci pracy: prof. dr hab. inż. Danuta Żuchowska – Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Politechnika Wroclawska; prof. dr hab. inż. Jan Pielichowski – Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, Politechnika Krakowska.

Do najważniejszych rozpuszczalników melaminy należą: woda [1], w której rozpuszczalność melaminy wynosi odpowiednio 0,3 g/100 g rozp. (w temp. 20°C) i 5,1 g/100 g rozp. (w temp. 100°C), sulfotlenek dimetylu (DMSO) [2], w którym rozpuszcza się 6 g melaminy w 100 cm³ rozp. (w temp. 30°C) oraz alkohole wielowodorotlenowe [3], w których rozpuszczalność melaminy jest najlepsza i wynosi: w diolach 2-5,7 g/100 g rozp. (w temp. 140°C) oraz w glicerynie 10,0 g/100 g rozp. (w temp. 140°C). Melamina dobrze się rozpuszcza w formalinie, w temperaturze powyżej 80°C, przy czym rozpuszczanie ma charakter reakcji chemicznej prowadzącej do otrzymywania żywic melaminowo-formaldehydowych.

Ponieważ melamina najlepiej rozpuszcza się w alkoholach wielowodorotlenowych, uważano, że powinna również dobrze rozpuszczać się w hydroksymetylowych pochodnych ketonów. W ten sposób odkryto nową grupę tzw. reaktywnych rozpuszczalników melaminy. Pierwsze badania na ten temat rozpoczął (w latach dziewięćdziesiątych XX wieku) Wirpsza [4-5], który stwierdził, że melamina dobrze się rozpuszcza w produkcie reakcji 1 mola acetonu z 3 molami formaldehydu. Dalsze badania oparte na acetonie były prowadzone we współpracy z Zakładem Chemii Organicznej Politechniki Rzeszowskiej.

Cel i zakres pracy

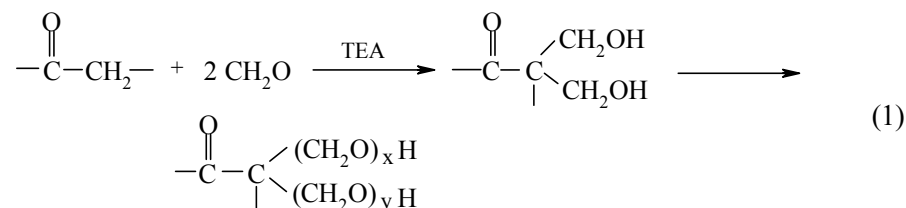
Celem pracy było przeprowadzenie kompleksowych badań nad syntezą nowych reaktywnych rozpuszczalników melaminy z zastosowaniem wybranych ketonów i formaldehydu, analiza ich struktury, określenie ich zdolności do roztwarzania melaminy i otrzymanie nowych litych, napęcznionych i porowatych tworzyw melaminowo-formaldehydowo-ketonowych oraz zbadanie ich właściwości.

Zakres pracy obejmował:

- 1) studia literaturowe;
- 2) badanie reakcji wybranych ketonów z formaldehydem;
- 3) badanie roztwarzalności melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach;
- 4) analizę możliwości otrzymywania nowych tworzyw z roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach;
- 5) utwardzanie roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach;
- 6) otrzymywanie tworzyw z wytypowanych roztworów melaminy;
- 7) badanie właściwości otrzymanych tworzyw pod względem aplikacyjnym.

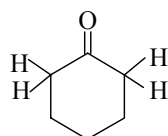
Omówienie wyników

Reaktywne rozpuszczalniki melaminy otrzymywano w reakcjach 1 mola ketonu z 1-12 molami formaldehydu w obecności trietyloaminy (TEA) jako katalizatora, w temperaturze 80°C w czasie 3-7 godz.:

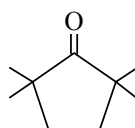


gdzie: $x + y = n + 2$.

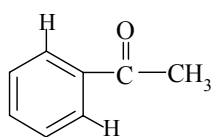
Przeprowadzono również reakcje w niższej temp.: 25°C, 40°C i 60°C. Jako ketony zastosowano:



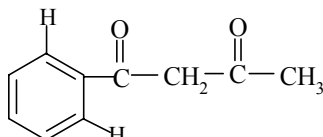
Cykloheksanon (CH)



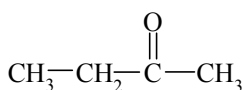
Cyklopentanon (CP)



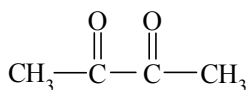
Acetofenon (AF)



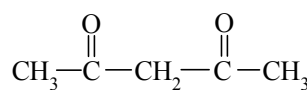
Benzoiloaceton (BA)



Keton etylowo-metylowy (MEK)



Biacetyl (BD)

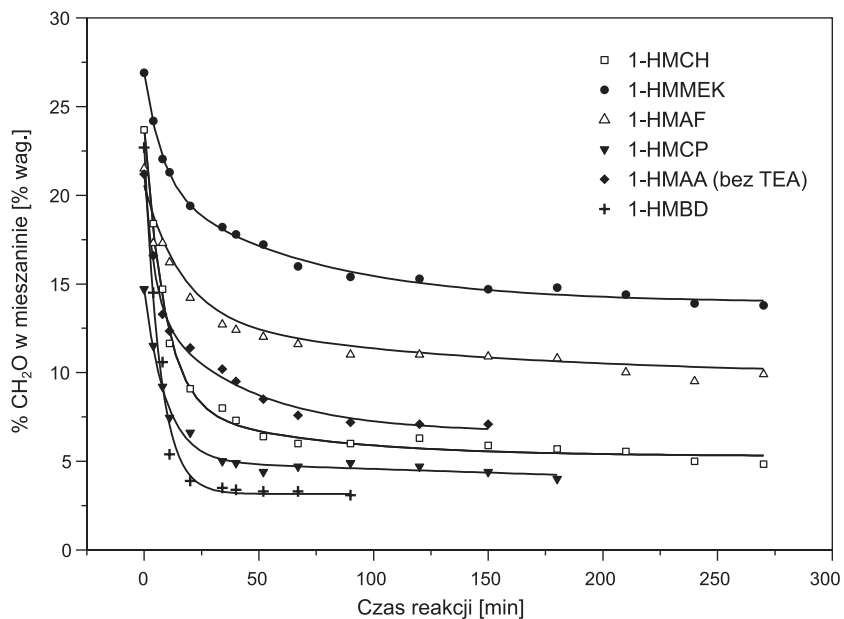


Acetyloaceton (AA)

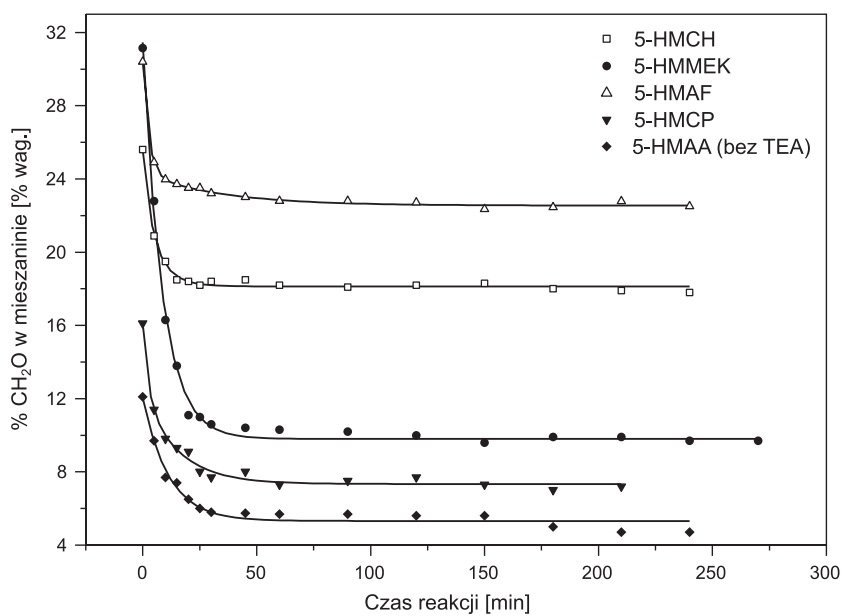
Otrzymane hydroksymetylowe pochodne ketonów poddawano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia wody.

Przebieg reakcji określano, oznaczając zawartość wolnego i nietrwale związanego formaldehydu w mieszaninie reakcyjnej i początkowo, jeżeli utrzymywała się ona na stałym poziomie, reakcję kończono (rys. 1., 2.).

Zauważono jednak, że jeśli w momencie ustalenia się zawartości formaldehydu w układzie przeprowadzi się destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, wówczas bilans masowy jest zaniżony w stosunku do obliczonego teoretycznie (przy założeniu, że w warunkach destylacji jest usuwana jedynie woda). Bilans zgodny z teoretycznym otrzymywano dopiero wówczas, gdy układ reakcyjny ogrzewano jeszcze przez ok. 3-4 godz. w tej samej temperaturze.



Rys. 1. Zależność ilości wolnego i nietrwale związanego formaldehydu od czasu prowadzenia reakcji 1 mola ketonu z 1 molem formaldehydu w temp. 80°C



Rys. 2. Zależność ilości wolnego i nietrwale związanego formaldehydu od czasu prowadzenia reakcji 1 mola ketonu z 5 molami formaldehydu w temp. 80°C

Otrzymane reaktywne rozpuszczalniki zidentyfikowano, wykonując analizę elementarną, widma $^1\text{H-NMR}$, widma IR oraz widma masowe (MS-GC i MS-ESI).

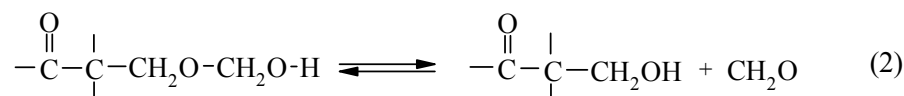
Reaktywne rozpuszczalniki są na ogół gęstymi i klarownymi cieczami (tab. 1.), ale niektóre z nich (tj. wyższe hydroksymetylowe pochodne ketonów) są półstałymi lub stałymi, mazistymi substancjami, które po ogrzaniu stają się z powrotem ciekłe i klarowne. Wraz z liczbą moli przyłączonego formaldehydu wzrasta gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe, natomiast współczynnik załamania światła zmienia się w niewielkim stopniu.

Tabela 1. Właściwości reaktywnych rozpuszczalników melaminy otrzymanych z cykloheksanonu, oznaczone w temp. 20°C

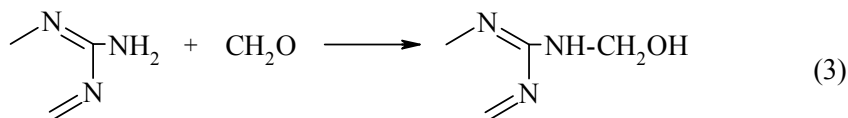
Reaktywny rozpuszczalnik	Gęstość [g/cm ³]	Napięcie powierzchniowe $\cdot 10^{-3}$ [N/m]	Lepkość [Pa·s]	Współczynnik załamania światła	Wygląd produktu po destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem
1-HMCH	1,12	34,6	0,12	1,4672	klarowny, ciekły, gęsty
2-HMCH	1,18	35,9	1,06	1,4889	klarowny, ciekły, gęsty
3-HMCH	1,25	37,7	1,04	1,4850	klarowny, ciekły, gęsty
4-HMCH	1,28	39,1	1,08	1,4818	klarowny, ciekły, gęsty
5-HMCH	1,26	42,3	1,01	1,4802	klarowny, ciekły, gęsty
6-HMCH	1,45	45,7	1,04	1,4790	ciekły, gęsty
7-HMCH	1,49	46,2	0,99	1,4795	ciekły, gęsty
8-HMCH	1,51	46,9	0,97	1,4818	ciekły, gęsty
9-HMCH	1,61	48,3	0,95	1,4705	mazisty, półstały
10-HMCH	1,58	48,8	1,43	1,4757	mazisty, półstały
11-HMCH	1,57	49,1	1,65	1,4755	mazisty, po pewnym czasie się zestala
12-HMCH	1,59	49,8	1,88	1,4572	

W otrzymanych reaktywnych rozpuszczalnikach roztwarzano melaminę. Przebieg procesu analizowano przy użyciu technik $^1\text{H-NMR}$ oraz IR i stwierdzono, że roztwarzanie następuje w wyniku następujących reakcji:

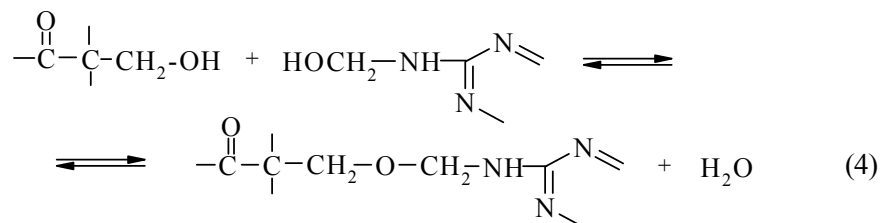
- a) dysocjacji formaldehydu z grup O-hydroksymetylowych reaktywnego rozpuszczalnika



- b) addycji grup aminowych melaminy do formaldehydu z utworzeniem grup N-hydroksymetylowych

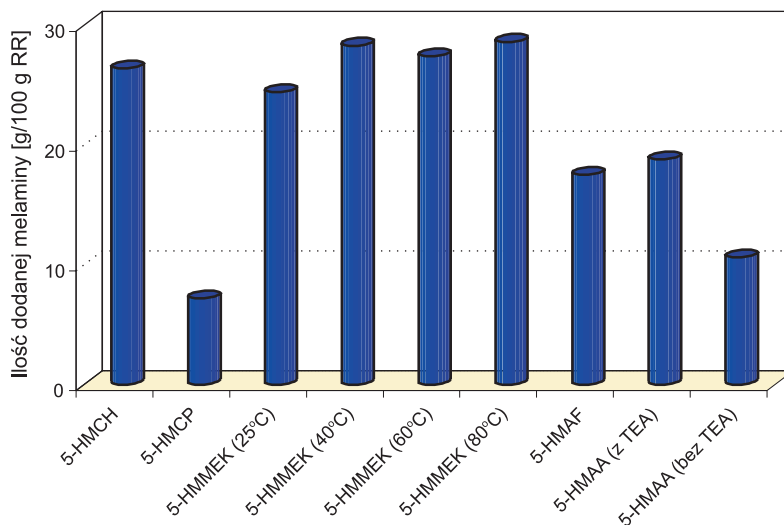


- c) kondensacji grup N-hydroksymetylowych melaminy i C-hydroksymetylowych reaktywnego rozpuszczalnika



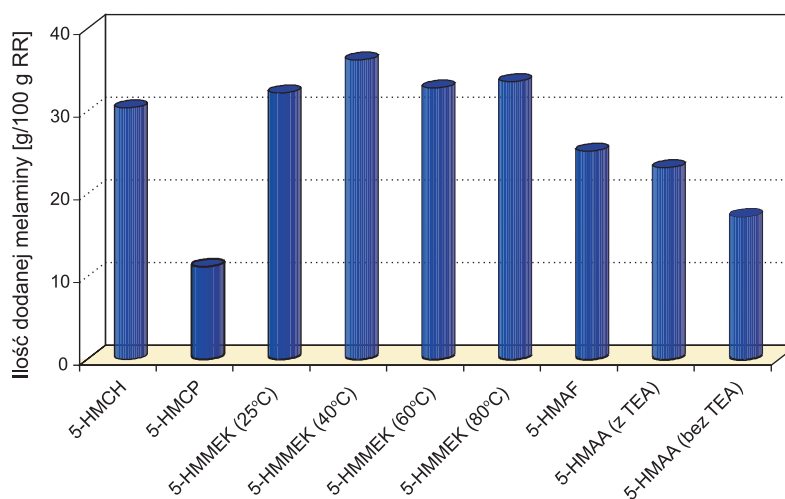
Kryterium przydatności otrzymanych produktów jako reaktywnych rozpuszczalników była jak największa rozpuszczalność w nich melaminy. Rozpuszczalność melaminy badano w zależności od: sposobu jej dozowania (stopniowo, jednorazowo), obecności wody w rozpuszczalniku (0-40% wag.), rodzaju ketonu i rodzaju hydroksymetylowej pochodnej ketonu.

Metoda stopniowego dozowania (rys. 3.) melaminy do reaktywnych rozpuszczalników (RR) (otrzymanych w reakcjach 1 mola ketonu z 5 molami formaldehydu) pozwoliła na rozwiązanie maksymalnie 28,6 g w 100 g RR otrzymanego z ketonu etylowo-metylowego (MEK).



Rys. 3. Rozpuszczalność melaminy (dozowanej stopniowo) w zależności od rodzaju ketonu, z którego otrzymano reaktywny rozpuszczalnik (w stosunku molowym 1:5)

W metodzie jednorazowego dozowania melaminy roztworzono więcej, tj. 36,2 g/100 g RR otrzymanego z ketonu etylowo-metylowego (rys. 4.). Jednorazowo wprowadzenie melaminy pozwalało zatem na jej dodatkowe roztworzenie w ilości 20-30% wag. Wprowadzenie wody (10-40% wag.) do reaktywnego rozpuszczalnika (rys. 5.) znacznie poprawiało rozwarzalność melaminy. Najwięcej melaminy roztworzono w reaktywnych rozpuszczalnikach otrzymanych z cykloheksanonu i ketonu etylowo-metylowego (103,2 g/100 g RR przy 40% wody) i kolejno z acetofenonu i cyklopentanonu.

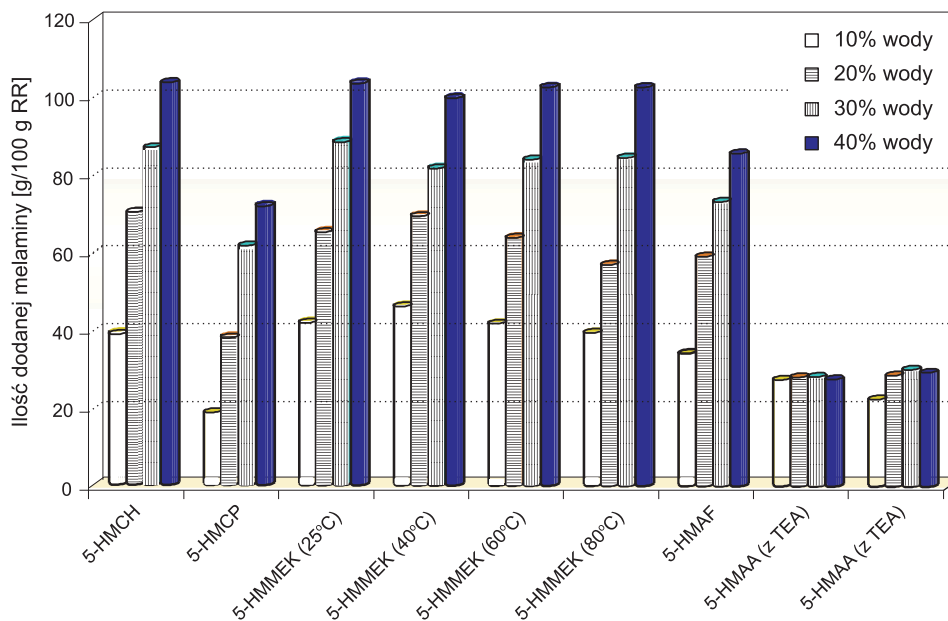


Rys. 4. Rozpuszczalność melaminy (dozowanej jednorazowo) w zależności od rodzaju ketonu, z którego otrzymano reaktywny rozpuszczalnik (w stosunku molowym 1:5)

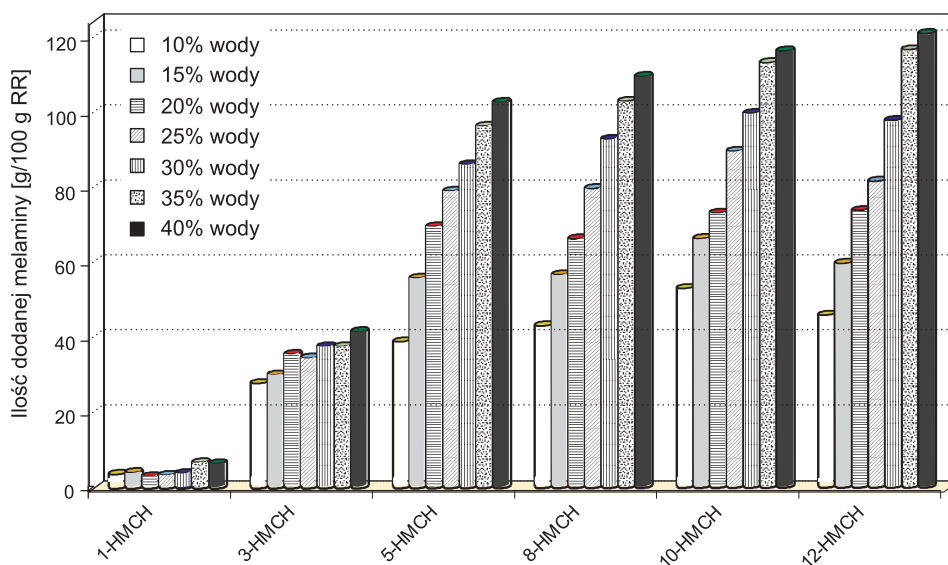
Na podstawie prób roztwarzania do dalszych badań wytypowano reaktywne rozpuszczalniki otrzymane z cykloheksanonu, ketonu etylowo-metylowego, acetofenonu i cyklopentanonu, odrzucono natomiast uzyskane z acetyloacetonu, biacetylu i benzoiloacetonu.

Szczegółowe badania przeprowadzone dla reaktywnych rozpuszczalników otrzymanych z cykloheksanonu i ketonu etylowo-metylowego pozwoliły stwierdzić, iż rozwarzalność melaminy wzrasta wraz z liczbą moli formaldehydu przyłączonego do ketonu (rys. 6.) oraz z ilością wody wprowadzonej do reaktywnego rozpuszczalnika i jest największa przy 40% jej udziale (121,2 g/100 g RR).

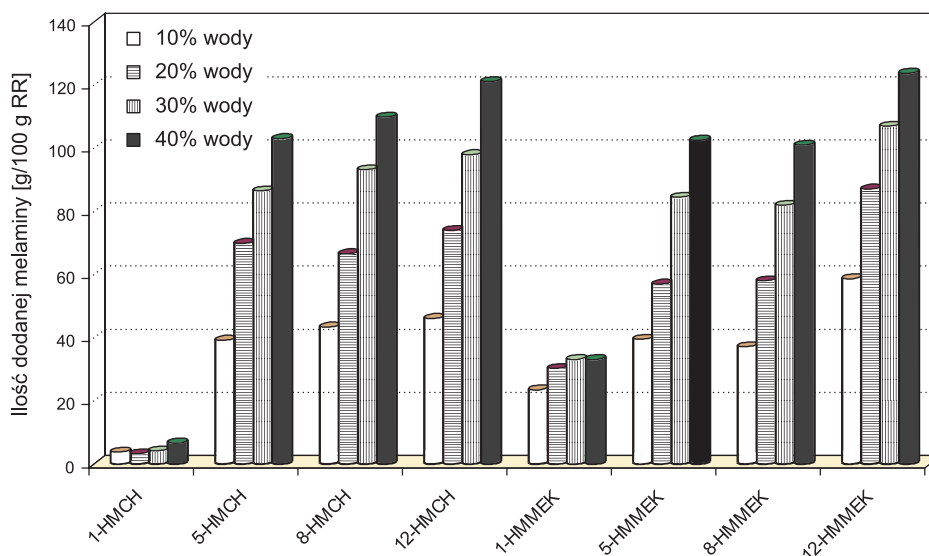
W wypadku ketonu etylowo-metylowego obserwowano podobne zależności jak w hydroksymetylowych pochodnych cykloheksanonu (rys. 7.).



Rys. 5. Rozpuszczalność melaminy w (zawierających wodę) reaktywnych rozpuszczalnikach otrzymanych w reakcjach 1 mola ketonu z 5 molami formaldehydu



Rys. 6. Rozpuszczalność melaminy w (zawierających wodę) reaktywnych rozpuszczalnikach otrzymanych z cykloheksanonu (n-HMketon – hydroksymetylowa pochodna ketonu; gdzie n – liczba moli formaldehydu przypadająca na 1 mol ketonu w produkcie końcowym, np. 1-HMCH, 5-HMCH itd.)



Rys. 7. Rozpuszczalność melaminy w (zawierających wodę) reaktywnych rozpuszczalnikach otrzymanych z cykloheksanonu i ketonu etylowo-metylowego

Najlepszą rozpuszczalność melaminy (123,0 g/100 g RR) wykazał reaktywny rozpuszczalnik otrzymany w reakcji 1 mola ketonu etylowo-metylowego z 12 molami formaldehydu, przy 40% udziale wody.

Woda wprowadzona do układu spełnia podwójną rolę – rozpuszcza w sposób fizyczny część melaminy oraz ułatwia rozpad ugrupowań półacetalowych i tym samym reakcję melaminy z uwolnionym formaldehydem.

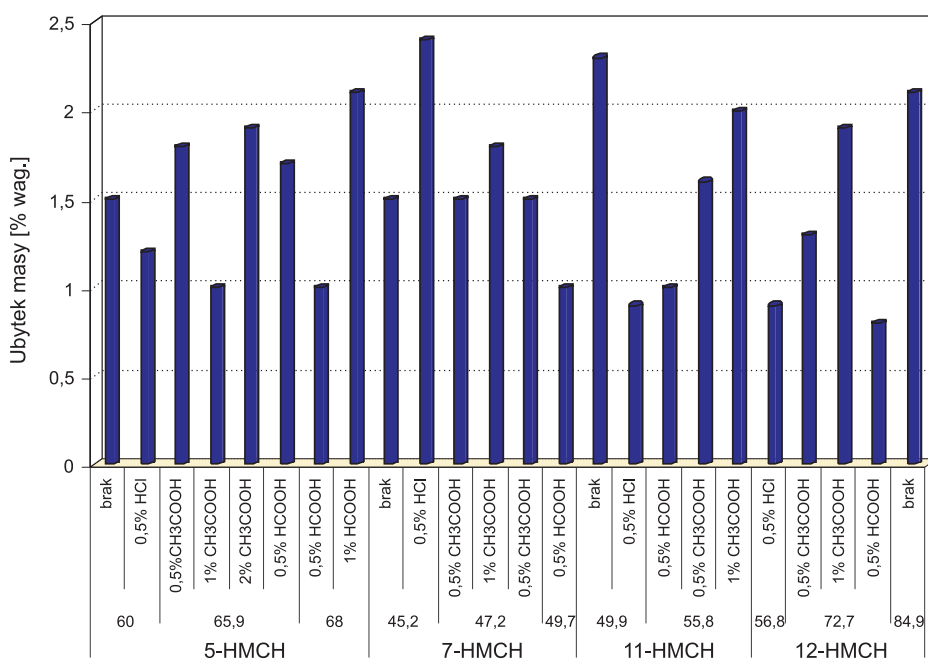
Poszukując zastosowań reaktywnych rozpuszczalników, zaproponowano możliwość ich wykorzystania do otrzymywania: tworzyw litych (wodoodpornych powłok polimerowych), tworzyw napelnionych (tłoczywa i wypraski tłoczyw) i tworzyw spienionych (pianki poliuretanowo-melaminowe).

Powłoki polimerowe otrzymywano w wyniku utwardzenia (wylanych na płytki szklane) roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach. Produkty utwardzone poddawano badaniom wodoodporności (mierzonej ubytkiem masy tworzywa podczas ekspozycji we wrzącej wodzie). Badania wodoodporności przeprowadzono, uwzględniając wpływ: ilości rozтворzonej melaminy, ilości wody w roztworze (0-40% wag. w stosunku do masy RR), rodzaju katalizatora utwardzania (36% HCl, 80% HCOOH, 80% CH₃COOH), ilości katalizatora (0,0%, 0,5%, 1,0%, 2,0% wag. w stosunku do masy RR), temperatury utwardzania (110-130°C) i czasu utwardzania (30-240 min).

Do prób utwardzania (a następnie badań wodoodporności) wybrano reaktywne rozpuszczalniki otrzymane z różnych ketonów, charakteryzujące się największą zdolnością rozpuszczania melaminy. Na podstawie wstępnych badań wodoodporności i wyglądu otrzymanych powłok w dalszych badaniach skupio-

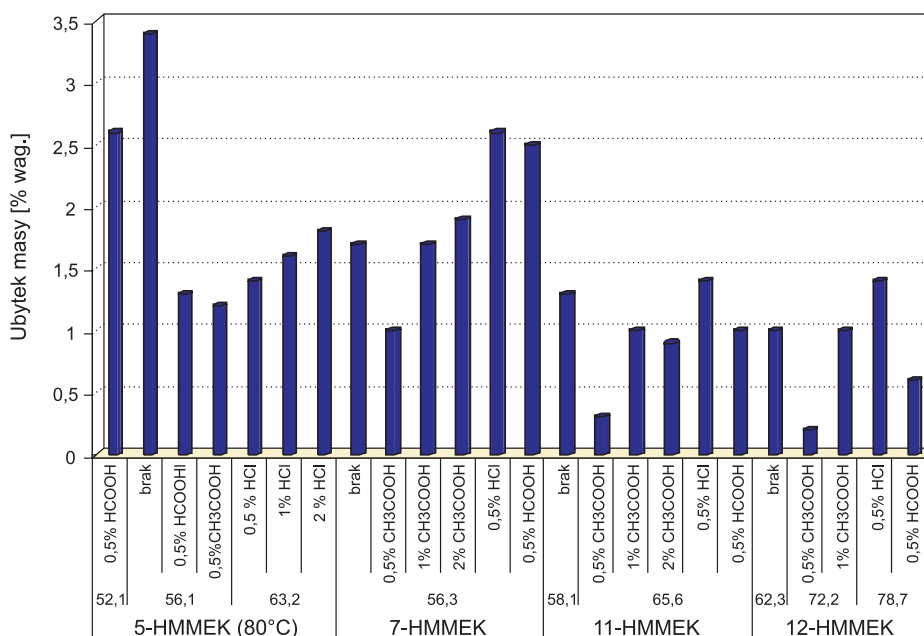
no się nad otrzymywaniem litych tworzyw melaminowo-formaldehido-ketonowych (Mel-F-Ket) z reaktywnych rozpuszczalników uzyskanych z cykloheksanonu i ketonu etylowo-metylowego.

Spośród powłok Mel-F-CH (rys. 8.) utwardzanych za pomocą różnych kwasów najlepszą wodoodporność uzyskano, stosując 80% roztwór kwasu mrówkowego, natomiast w wypadku powłok Mel-F-MEK (rys. 9.) – przy użyciu 80% roztworu kwasu octowego (w ilości 0,5% wag. w stosunku do masy RR; zwiększenie ilości katalizatora pogarszało wodoodporność). W obydwu wypadkach otrzymywano powłoki przezroczyste, twarde i gładkie. Nieco lepsze właściwości jako powłoki wykazują tworzywa Mel-F-MEK. Wodoodporność utwardzonych tworzyw otrzymanych z roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach jest na ogół tym większa, im więcej zawierają melaminy, im dłuższy jest czas ich utwardzania oraz im większy jest stosunek molowy formaldehydu do ketonu w hydroksymetylowej pochodnej.



Rys. 8. Wodoodporność powłok melaminowo-formaldehido-cykloheksanonowych (Mel-F-CH) utwardzanych wobec różnych katalizatorów (20% wag. wody, temp. utwardzania: 120°C, czas utwardzania: 90 min)

Otrzymane lite tworzywa melaminowo-formaldehido-ketonowe (Mel-F-Ket) są twarde, klarowne i przezroczyste oraz nie uwalniają formaldehydu podczas ekspozycji we wrzącej wodzie.



Rys. 9. Wodoodporność powłok melaminowo-formaldehydowo-butanonowych (Mel-F-Ket) utwardzanych wobec różnych katalizatorów (20% wag. wody, temp. utwardzania: 120°C, czas utwardzania: 90 min)

W wyniku wprowadzenia napełniacza (celulozy siarczynowej lub mączki drzewnej) do roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach uzyskiwano nowe, nieopisane dotychczas w literaturze tłoczywa melaminowo-formaldehydowo-keetonowe (Mel-F-Ket).

Ich otrzymywanie składało się z następujących etapów: syntezy żywicy melaminowo-formaldehydowo-keetonowej, impregnacji napełniacza wodnym (20% wag.) roztworem żywicy, suszenia mokrej kompozycji oraz wstępnego rozdrabniania i końcowego mielenia.

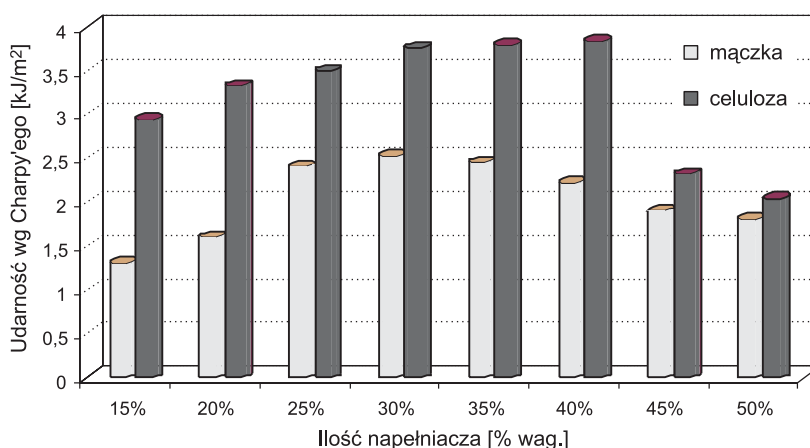
Główny składnik tłoczyw stanowiły roztwory melaminy w RR otrzymanych w reakcjach 1 mola cykloheksanonu lub ketonu etylowo-metylowego z 7 mólami formaldehydu zawierające 20% wag. wody (tab. 2.). Do żywic wprowadzano napełniacze (celulozę siarczynową lub mączkę drzewną) w ilości 15-50% wag. Mieszanki homogenizowano, suszono i mielono, uzyskując tłoczywa Mel-F-Ket.

Badania rozpoczęto od oznaczenia podstawowego parametru przetwórczego, tj. plastyczności prasowniczej metodą Raschiga-Krahla i stwierdzono, że otrzymane tłoczywa charakteryzują się średnią lub dużą zdolnością płynięcia i wypełniania formy podczas prasowania. Tłoczywa Mel-F-Ket poddawano następnie prasowaniu tłocznemu, w wyniku którego uzyskiwano wypraski tłoczyw, tj. tworzywa napełnione.

Tabela 2. Skład tłoczyw melaminowo-formaldehydowo-ketonowych (Mel-F-Ket)

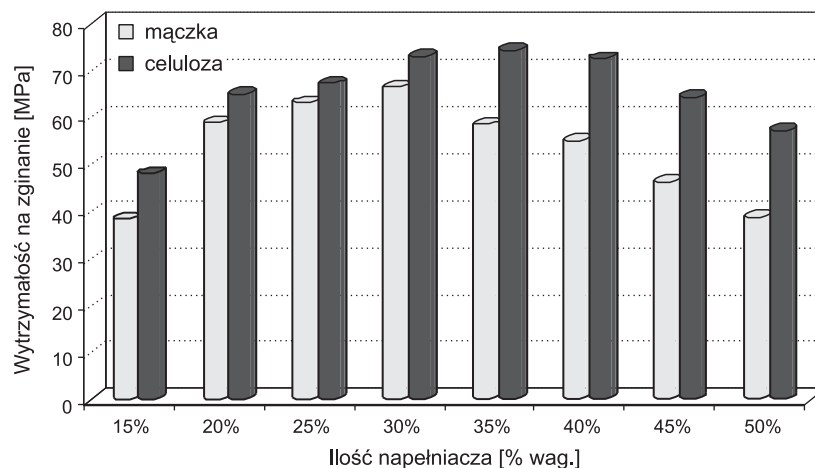
Reaktywny rozpuszczalnik		Ilość melaminy [g]	Ilość wody [% wag.]	Napełniacz [% wag.]	
rodzaj	ilość [g]			celuloza siarczynowa	mączka drzewna
7-HMCH	200,0	99,4	20,0	15-50	20-50
7-HMMEK		113,6		15-40	20-45

Oznaczono niektóre właściwości mechaniczne otrzymanych tworzyw, tj.: udarność bez karbu (metodą Charpy'ego), wytrzymałość na zginanie oraz twardość (wg Brinella) i porównano z właściwościami utwardzonego, handlowego tłoczwa melaminowo-formaldehydowego o nazwie Polomel MEC-3. Stwierdzono, że napełnione tworzywa Mel-F-Ket otrzymane z roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach wykazują lepsze właściwości mechaniczne niż uzyskane z tłoczwa handlowego, tj. lepszą udarność (rys. 10.), nieco większą wytrzymałość na zginanie (rys. 11.) i znacznie większą twardość (rys. 12.). Wzrost ilości napełniacza (zarówno mączki drzewnej, jak i celulozy siarczynowej) do 30-40% wag. poprawia właściwości wytrzymałościowe, natomiast dalsze zwiększanie zawartości napełniacza wpływa niekorzystnie. Lepszym napełniaczem okazała się celuloza siarczynowa, której optymalną ilością jest 30-40% wag.

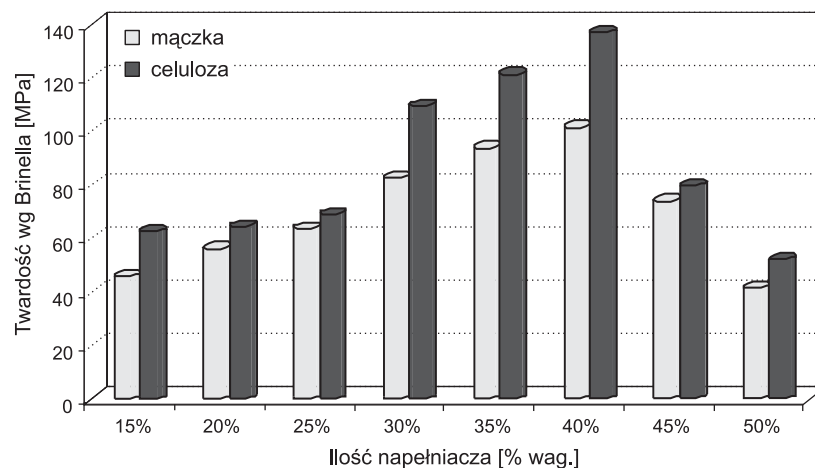


Rys. 10. Wpływ rodzaju i ilości napełniacza na udarność (bez karbu) wg Charpy'ego wyprasek tłoczyw Mel-F-CH (Polomel MEC-3: 3,68 kJ/m²)

Spośród badanych tworzyw Mel-F-Ket lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi odznaczały się tworzywa otrzymane z roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach uzyskanych z cykloheksanonu.



Rys. 11. Wpływ rodzaju i ilości napelnacza na wytrzymałość na zginanie wyprasek tłoczzyw Mel-F-CH (Polomel MEC-3: 71,6 MPa)



Rys. 12. Wpływ rodzaju i ilości napelnacza na twardość wg Brinella wyprasek tłoczzyw Mel-F-CH (Polomel MEC-3: twardość 82 MPa)

Otrzymane tworzywa Mel-F-Ket mogą znaleźć zastosowanie jako substytuty tradycyjnych tworzyw Mel-F, ale o lepszych właściwościach mechanicznych (np. jako drobna galanteria, artykuły gospodarstwa domowego czy sprzęt elektrotechniczny).

Ostatni etap pracy stanowiło otrzymywanie tworzyw spienionych, a dokładniej pianek poliuretanowo-melaminowych. Klasyczne pianki poliuretanowe, mimo niewątpliwie korzystnych właściwości decydujących o ich praktycznym wykorzystaniu, wykazują w wypadku niektórych zastosowań niewystarczającą odporność termiczną. Za zakres temperatury, w której właściwości tych pianek

nie ulegają jeszcze istotnym zmianom przyjmuje się na ogół przedział 90-120°C. Niekiedy jednak zachodzi konieczność stosowania tworzyw o znacznie większej odporności termicznej, np. do izolacji rurociągów przesyłających media grzewcze.

Spienione tworzywa melaminowe uzyskiwano z roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach (5- i 7-HMCH oraz 5- i 7-HMMEK) po wprowadzeniu 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI). Otrzymano pianki z różnym udziałem melaminy, katalizatora (TEA), izocyjanianu (MDI) i czynnika spieniającego (woda) w zależności od rodzaju RR (tab. 3.) i zbadano wpływ ilości surowców na niektóre właściwości uzyskanych pianek.

Tabela 3. Optymalne ilości stosowanych surowców w zależności od rodzaju zastosowanego reaktywnego rozpuszczalnika

Reaktywny rozpuszczalnik	Ilość składnika [g/100 g RR]		
	melamina	katalizator	woda
5-HMCH	23,3-30,0	2,3-2,8	2,8-4,2
7-HMCH	26,7-30,0	0,8-1,5	1,4-2,4
5-HMMEK	26,7-33,3	0,9-2,7	1,4-2,8
7-HMMEK	23,3-33,3	1,2-1,9	0,8-1,4

Nieprzestrzeganie optymalnych warunków spieniania powoduje, że powstające pianki są: niedotwardzone (zbyt mała ilość izocyjanianu), o małym stopniu spienienia (zbyt mała ilość wody) lub o nieregularnych porach (zbyt duża ilość wody).

Zbadano niektóre właściwości otrzymanych pianek, tj.: gęstość pozorną, chłonność wody, stabilność wymiarów, palność, prędkość powierzchniowego rozprzestrzeniania się płomienia, odporność termiczną i wytrzymałość na ściskanie.

Właściwości otrzymanych pianek (tab. 4.) porównywano z właściwościami pianek uzyskanych (w podobnych warunkach) z polieteroli otrzymanych z kwasu izocyjanurowego i oksiranów [6].

Gęstość pozorną otrzymanych melaminowych tworzyw spienionych jest większa w piankach otrzymanych z roztworów melaminy w hydroksymetylowych pochodnych cykloheksanonu. Chłonność wody zarówno po 3, jak i po 24 godz. jest mniejsza niż pianek otrzymanych z kwasu izocyjanurowego i oksiranów. Melaminowe tworzywa piankowe charakteryzuje stabilność wymiarów. Nie stwierdzono zmiany wymiarów liniowych najlepszych pianek.

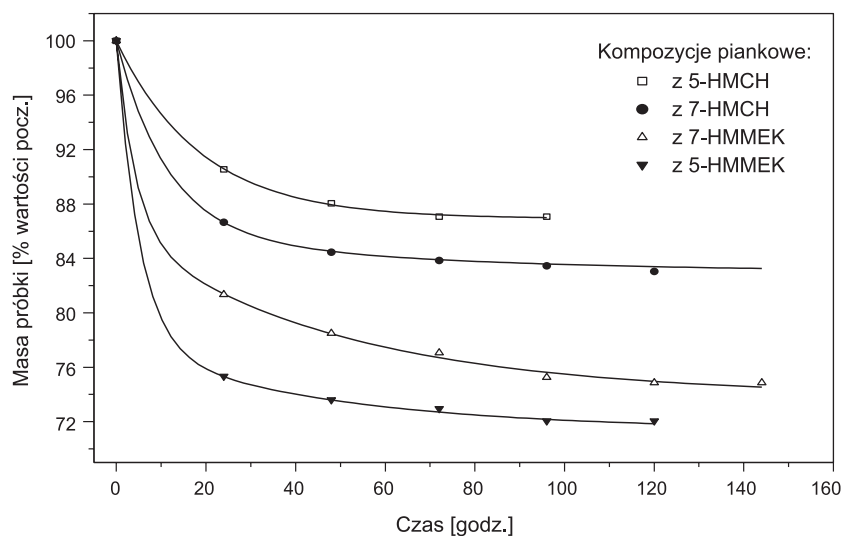
Wykonano analizę termiczną (DTA, DTG, TG) i różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) otrzymanych pianek. Przeprowadzono badania odporności termicznej w zależności od rodzaju wyjściowego reaktywnego rozpuszczalnika (rys. 13.) i ilości wprowadzonej melaminy (rys. 14.). Odporność badano w temp. 150, 175 i 200°C, mierząc ubytek masy i oceniając wstępnie właściwości me-

chaniczne pianek. Wykres (rys. 13.) przedstawia odporność termiczną (mierzoną w temp. 200°C ubytkiem masy) pianek w zależności od rodzaju wyjściowego reaktywnego rozpuszczalnika. Najmniejsze ubytki masy (tj. najlepszą odporność termiczną) osiągnięto w wypadku pianek otrzymanych z 5-HMCH. Badania wpływu ilości melaminy (rys. 14.) pozwoliły stwierdzić, że najlepszą odporność termiczną wykazały te kompozycje, do których wprowadzano największą ilość melaminy.

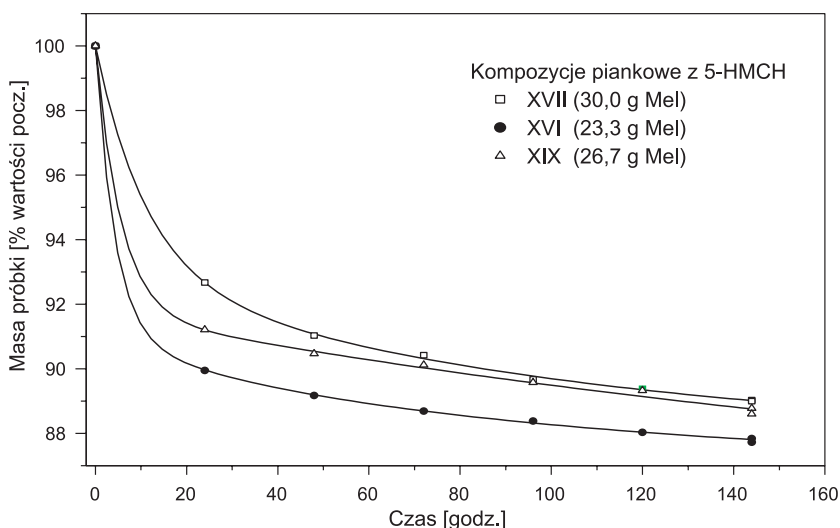
Tabela 4. Niektóre właściwości otrzymanych pianek w zależności od rodzaju reaktywnego rozpuszczalnika

Reaktywny rozpuszczalnik	Gęstość pozorna [kg/m ³]	Chłonność wody [% obj.]		Stabilność wymiarów [% liniowy]
		po 3 godz.	po 24 godz.	
5-HMCH	20,1-53,8	0,4-2,9	1,7-5,6	0,0-3,8
7-HMCH	23,7-47,5	0,2-3,3	3,0-5,7	0,0-3,1
5-HMMEK	13,7-36,0	0,6-3,0	1,7-6,3	0,0-1,5
7-HMMEK	12,0-30,3	0,1-3,9	0,7-6,4	0,0-1,1
Pianki z kwasu izocyjanurowego i oksiranów*	44,3-49,7	3,0-6,9	4,0-7,9	0,2-0,3

* na podstawie pracy [6].

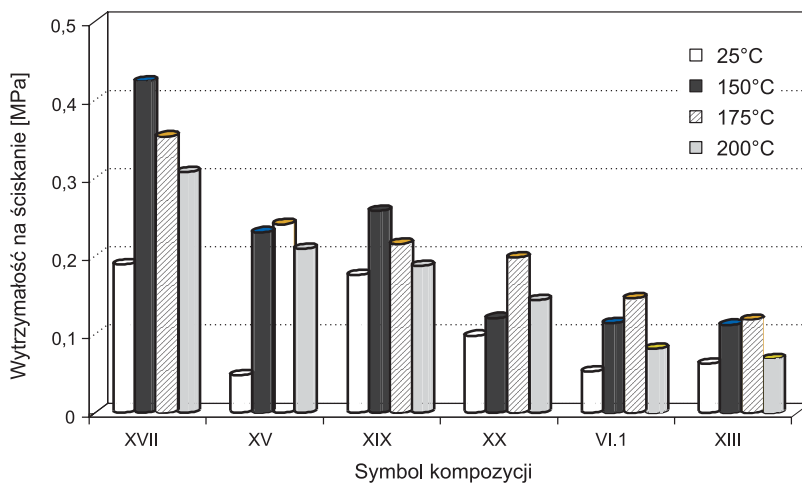


Rys. 13. Odporność termiczna pianek (mierzona w temp. 200°C ubytkiem masy) otrzymanych z roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach (5-HMCH, 7-HMCH, 5-HMMEK i 7-HMMEK)

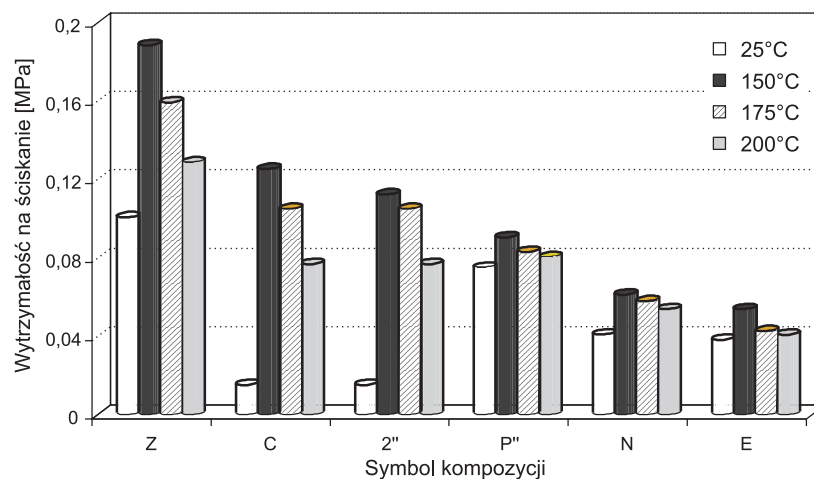


Rys. 14. Odporność termiczna pianek otrzymanych z 5-HMCH i zawierających różną ilość melaminy, mierzona w temp. 200°C ubytkiem masy

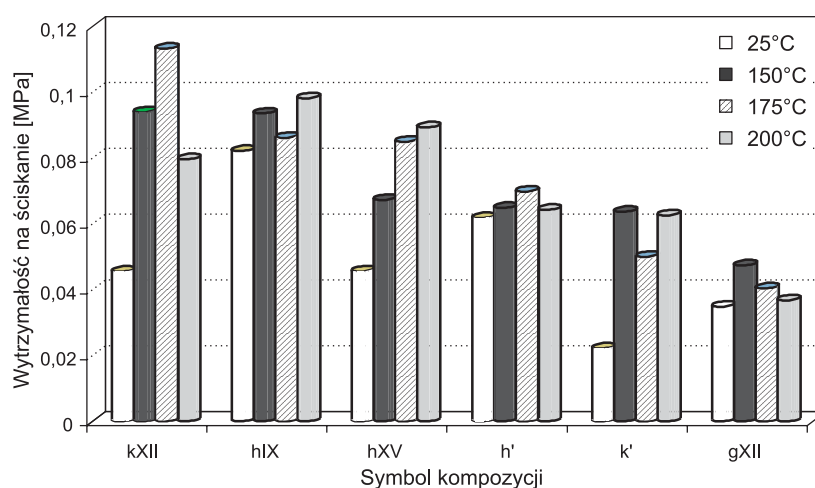
Przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie pianek przed i po wygrzewaniu w temp. 150, 175 lub 200°C. Stwierdzono, że wszystkie badane pianki (niezależnie od rodzaju wyjściowego ketonu) po ekspozycji temperaturowej uzyskiwały znacznie większą wytrzymałość na ściskanie (w porównaniu z wytrzymałością przed ekspozycją) (rys. 15-18).



Rys. 15. Wytrzymałość na ściskanie pianek otrzymanych z roztworów melaminy w 5-HMCH



Rys. 16. Wytrzymałość na ściskanie pianek otrzymanych z roztworów melaminy w 7-HMCH

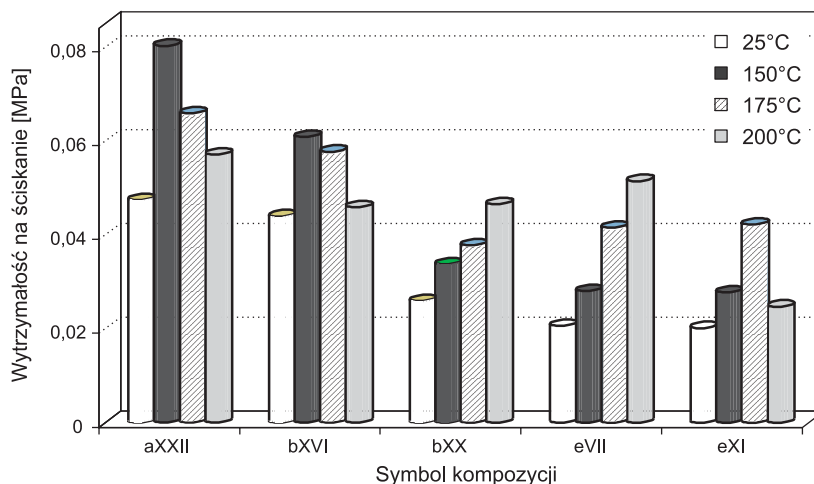


Rys. 17. Wytrzymałość na ściskanie pianek otrzymanych z roztworów melaminy w 5-HMMEK

Większą wytrzymałość na ściskanie (podobnie jak i odporność termiczną) wykazywały pianki otrzymane z roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach uzyskanych z cykloheksanonu.

Istotne znaczenie podczas poszukiwania zastosowań tworzyw spienionych ma znajomość ich zachowania w zagrożeniu pożarowym. Przeprowadzone badania palności melaminowych tworzyw porowatych pozwoliły stwierdzić, że wszystkie otrzymane pianki są samogasnące, a podczas spalania wydzielają

małą ilość dymu. Stanowi to ich istotną zaletę w stosunku do większości powszechnie stosowanych tworzyw piankowych.



Rys. 18. Wytrzymałość na ściskanie pianek otrzymanych z roztworów melaminy w 7-HMMEK

Melaminowe tworzywa spienione mogą znaleźć zastosowanie jako niepalna izolacja termiczna, która może być stosowana do temp. 200°C. Zwłaszcza korzystne wydaje się użycie tych tworzyw do izolacji rurociągów transportujących gorące media oraz tam, gdzie są wymagane właściwości samogasnące, a więc w budownictwie do izolacji termicznej ścian i stropów.

Podsumowanie i wnioski

1. W reakcjach ketonów z nadmiarem formaldehydu (w obecności trietyloaminy jako katalizatora) otrzymuje się produkty wykazujące dobrą zdolność roztwarzania melaminy. Reaktywne rozpuszczalniki w zależności od rodzaju ketonu i liczby moli przyłączonego formaldehydu wykazują różną roztwarzalność melaminy. Najwięcej melaminy roztwarza się w produktach reakcji 1 mola cykloheksanonu (lub ketonu etylo-metylowego) z 12 molami formaldehydu (121,2-123,8 g/100 g RR).
2. Istotą roztwarzania melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach jest reakcja powstawania N-hydroksymetylowych pochodnych melaminy i ich kondensacja z cząsteczkami rozpuszczalnika, a w konsekwencji wbudowanie struktury *s*-triazyny w strukturę makrocząsteczki. Hydroksymetylowe pochodne melaminy tworzą się w wyniku uwalniania formaldehydu z cząsteczek rozpuszczalnika i jego reakcji z roztworzoną melaminą.

3. Roztworzenie melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach prowadzi do otrzymywania roztworów stanowiących potencjalne surowce w syntezie nowej grupy polimerów polikondensacyjnych. Utwardzanie termiczne roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach (w obecności katalizatorów kwasowych) prowadzi do otrzymania nowych, litych tworzyw melaminowo-formaldehydowo-ketonowych. Otrzymane tworzywa charakteryzują się bardzo dobrą wodoodpornością i nie uwalniają formaldehydu zarówno podczas ekspozycji temperaturowej, jak i dalszego przechowywania.
4. Żywice melaminowo-formaldehydowo-ketonowe stanowią istotny składnik tłoczyw termoutwardzalnych. Tworzywa otrzymane przez prasowanie tłoczyw wykazują lepsze właściwości mechaniczne niż klasyczne tworzywa melaminowo-formaldehydowe, charakteryzują się większą twardością, lepszą udarnością i wytrzymałością na zginanie.
5. Spienianie bezwodnych roztworów melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach prowadzi do otrzymania melaminowych tworzyw piankowych. Tworzywo jest samogasnące, a podczas spalania wydziela bardzo małą ilość dymu.
6. Zaletą nowych, melaminowych tworzyw porowatych z pierścieniem s-triazynowym jest (w porównaniu z tradycyjnymi piankami poliuretanowymi) większa odporność termiczna (nawet do 200°C) mierzona ubytkiem masy podczas ogrzewania oraz wzrost wytrzymałości na ściskanie po ekspozycji temperaturowej.
7. Można się spodziewać, że nowe żywice i tworzywa melaminowo-formaldehydowo-ketonowe (otrzymywane przez roztwarzanie melaminy w reaktywnych rozpuszczalnikach) mogą znaleźć szersze zastosowanie jako materiały o cennych właściwościach aplikacyjnych.

Literatura

1. Smolin E., Rapoport L.M., s-Triazines and derivatives, Int. Publ., New York 1967.
2. Sato K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40** (6), 1547 (1967).
3. Wirpsza Z., *Polimery*, **41** (5), 265 (1996).
4. Wirpsza Z., *Polimery*, **41** (7-8), 456 (1996).
5. Wirpsza Z., Pietruszka N., *Polimery*, **42** (9), 538 (1997).
6. Kucharski M., Lubczak J., *Polimery*, **30** (9), 354 (1985).

REACTIVE SOLVENTS OF MELAMINE FROM KETONES AND FORMALDEHYDE

Summary

Reactive solvents of melamine were prepared by reacting ketones with an excess of formaldehyde in the presence of triethylamine catalyst. The ketones used were: cyclohexanone, cyclopentanone, acetophenone, acetylacetone, benzoylacetone, biacetyl or ethyl-methyl ketone. In the obtained reactive solvents the melamine was dissolved. The best solubility of melamine was observed for the solvent obtained by reacting 1 mole of cyclohexanone (or ethyl-methyl ketone) with 12 moles of formaldehyde (with 40 wt.-% of water). From these solutions of melamine in reactive solvents have been obtained melamine-formaldehyde-ketones plastics: water-resistant coat, filled plastics and expanded plastics (rigid and semirigid polyurethane foams). The new melamine-formaldehyde-ketone plastics obtained from the melamine solution in reactive solvents can be used as the materials of interesting applicated properties.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w lutym 2004 r.

Dorota KIJOWSKA
Politechnika Rzeszowska

POLIETEROLE Z MELAMINY I WĘGLANÓW ALKILENOWYCH – OTRZYMYWANIE, BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI*

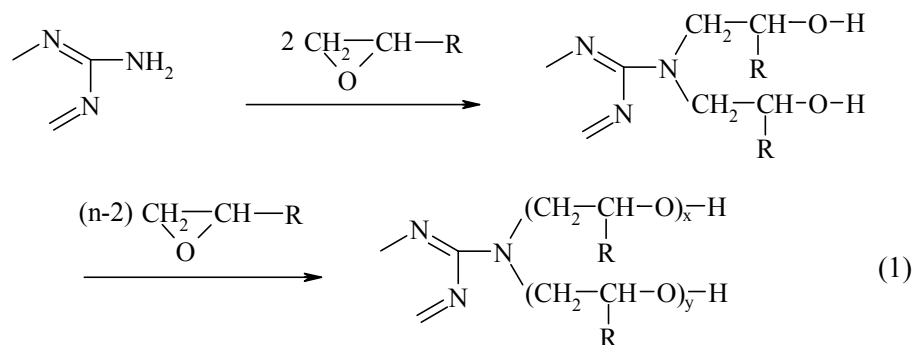
Opracowano warunki syntezy polieteroli z pierścieniem *s*-triazynowym, badając szczegółowo reakcje melaminy z węglanem etylenu i węglanem propylenu. Przeprowadzono analizę chromatograficzną produktów ubocznych powstających w reakcjach melaminy z węglanami alkilenowymi i oznaczono je ilościowo. Na podstawie przeprowadzonych badań z zastosowaniem ¹H-NMR, IR i MS (ESI) zaproponowano strukturę otrzymanych polieteroli. W reakcjach otrzymanych polieteroli z 4,4'-diizocyjanianem difenylometanu uzyskano spienione tworzywa poliuretanowe. Stwierdzono, że otrzymane pianki charakteryzują się bardzo dobrą odpornością termiczną. Przeprowadzono badania kinetyki reakcji melaminy z węglanami alkilenowymi. Zaproponowano mechanizm badanych reakcji. Zbadano wpływ temperatury na szybkość reakcji melaminy z węglanami alkilenowymi i wyznaczono parametry termodynamiczne tych reakcji (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger).

Wprowadzenie

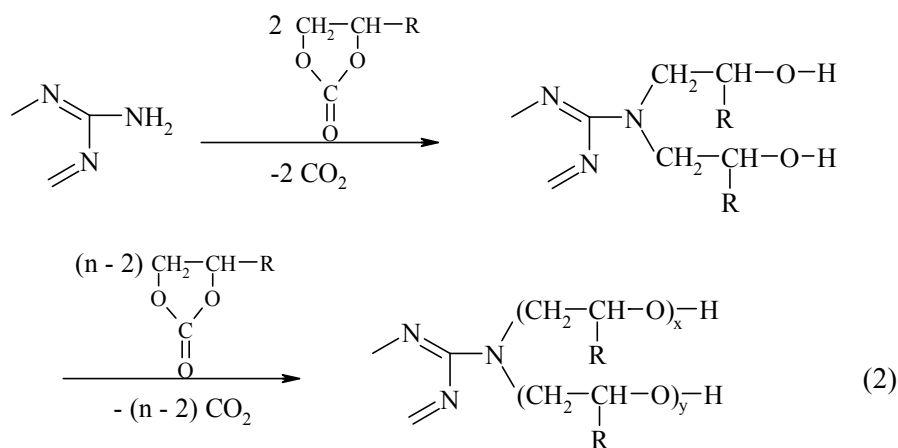
Od wielu lat poszukuje się spienionych tworzyw poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej. Odporność termiczna tradycyjnych pianek poliuretanowych waha się w granicach 90-120°C i w wielu zastosowaniach technologicznych jest niewystarczająca. Jednym ze sposobów jej zwiększenia jest zastosowanie jako jednego z komponentów polieterolu zawierającego w swojej strukturze pierścieni *s*-triazynowy. Polieterole takie można otrzymać w reakcjach melaminy (MEL) [1-4] lub jej niektórych pochodnych [5-9] z oksiranami, tj. tlenkiem etylenu (TE), tlenkiem propylenu (TP) lub epichlorohydryną gliceryny (ECH):

* Autoreferat pracy doktorskiej wykonanej pod opieką naukową dr. hab. inż. Mieczysława Kucharskiego, prof. PRz, przedstawiony Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej podczas obrony publicznej w dniu 27.11.2002 r.

Recenzenci pracy: prof. zw. dr hab. inż. Bożena Kolarz – Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Politechnika Wroclawska; dr hab. Wawrzyniec Podkościelny, prof. UMCS – Zakład Chemii i Technologii Organicznej, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin.



Powszechnie wiadomo, że oksirany to związki toksyczne, rakotwórcze [10], łatwopalne, tworzące z powietrzem mieszaniny wybuchowe, a ich niska temperatura wrzenia ($t_{TE} = 17^\circ\text{C}$, $t_{TP} = 37^\circ\text{C}$) wymaga użycia do syntez reaktorów ciśnieniowych. Ponadto podstawową trudnością, która pojawia się w dotychczasowych metodach syntezy polieteroli, jest brak dobrych rozpuszczalników melaminy, w których można by prowadzić wspomniane reakcje. Jednym z lepszych rozpuszczalników melaminy i jej pochodnych jest DMSO, jednakże musi on zostać usunięty po zakończeniu reakcji, co wymaga „wysokiej” próżni i wysokiej temperatury. W tych warunkach następuje jednak rozkład DMSO i w wyniku tego otrzymane polieterole są zanieczyszczone produktami jego rozkładu. Stąd też problem opracowania prostej, jednoetapowej metody otrzymywania takich polieteroli pozostawał nadal otwarty. Przegląd literatury na temat właściwości fizycznych i chemicznych węglanów alkilenowych wskazywał, że powinny one stanowić dobry rozpuszczalnik melaminy oraz reagować z nią w kierunku tworzenia polieteroli, których struktura powinna być analogiczna do struktury polieteroli otrzymywanych bezpośrednio w reakcjach melaminy z oksiranami:



Otrzymane polieterole można zatem traktować jako połączenie melaminy z tlenkiem etylenu lub propylenu o określonym stosunku molowym. Jednocześnie niepalność i nietoksyczność węglanów alkilenowych oraz ich dużo wyższa temperatura wrzenia ($t_{WE} = 248^{\circ}\text{C}$, $t_{WP} = 242^{\circ}\text{C}$) w porównaniu z oksiranami to podstawowe zalety stosowania węglanów w procesie otrzymywania polieteroli.

W literaturze patentowej nie spotkano informacji na temat syntezy polieteroli z melaminy i węglanów alkilenowych. Wyjątek stanowił patent autorstwa Christensona i Dowbenki [11], w którym autorzy przedstawili reakcje melaminy jedynie z niewielkim nadmiarem węglanów alkilenowych, nie analizując przebiegu reakcji i struktury otrzymanych produktów. Tak więc zbadanie reakcji melaminy z węglanami alkilenowymi stwarzało duże szanse opracowania jednoetapowej i przyjaznej ekologicznie metody otrzymywania polieteroli *s*-triazynowych.

Cel i zakres pracy

Celem pracy było opracowanie warunków syntezy polieteroli z pierścieniem *s*-triazynowym w reakcjach melaminy z wybranymi węglanami alkilenowymi, zbadanie przebiegu reakcji, określenie struktury i właściwości produktów oraz możliwości ich wykorzystania do otrzymywania spienionych tworzyw poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej.

Zakres pracy obejmował:

- 1) przegląd literatury;
- 2) dobór warunków syntezy polieteroli z melaminy i węglanów alkilenowych;
- 3) określenie budowy i właściwości otrzymanych produktów;
- 4) badanie kinetyki reakcji melaminy z węglanami alkilenowymi, zaproponowanie mechanizmu reakcji;
- 5) otrzymanie spienionych tworzyw poliuretanowych i zbadanie ich niektórych właściwości.

Omówienie wyników

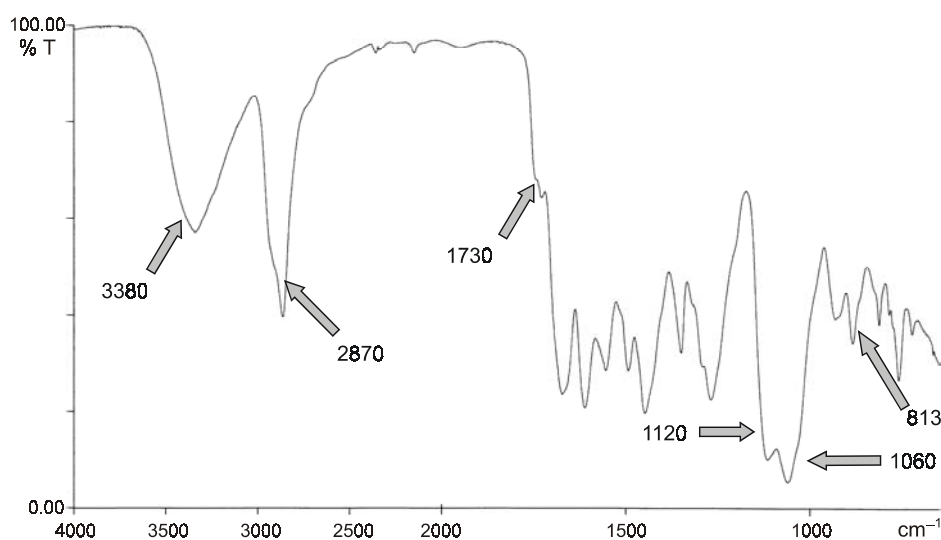
Badania reakcji melaminy z węglanem etylenu (WE) rozpoczęto od przeprowadzenia syntezy przy wyjściowym stosunku molowym reagentów 1:6. Reakcję prowadzono w zakresie temperatury 170-175°C, przy użyciu 16 g K_2CO_3 /mol MEL (tab. 1., synt. 1.). Po zakończeniu reakcji na dnie kolby pozostawał osad, który oddzielono, przemyto acetonem i oznaczono temperaturę topnienia. Osad topił się z rozkładem w temperaturze 360°C, co potwierdziło przypuszczenia, że jest to nieprzereagowana melamina. Przy większym nadmiarze WE melamina roztwarzała się całkowicie (tab. 1., synt. 2-4). Produkty otrzymane przy wyjściowych stosunkach molowych reagentów 1:7, 1:8 i 1:9

były półstałymi, lekko mętnymi, ciemnobrązowymi substancjami o konsystencji żywic. Dopiero przy wyjściowym stosunku molowym reagentów 1:12 i większym otrzymuje się produkty ciekłe i klarowne (tab. 1., synt. 9-19). Syntezy prowadzono przy użyciu różnych katalizatorów (węglanu potasu, wodorotlenku potasu lub DABCO). Jak wynika z danych zamieszczonych w tab. 1. masa produktu znaleziona na podstawie bilansu masowego jest mniejsza od masy obliczonej na podstawie wyjściowego stosunku molowego reagentów. Wynika to z tego, że w początkowej fazie reakcji część węgla alkilenowego ulega rozkładowi do łatwo lotnego tlenku etylenu lub tlenku propylenu. Aby otrzymać zatem produkt o żądanym stosunku molowym melaminy do tlenku etylenu, należy zastosować nadmiar węgla etylenu, większy niż to wynika ze stechiometrii reakcji.

W wypadku reakcji melaminy z węglanem propylenu (WP) stwierdzono, że proponowane przez autorów wcześniej wspomnianego patentu [14] katalizatory reakcji melaminy z WP – węglan i wodorotlenek potasu są nieefektywne, ponieważ melamina nie roztwarza się całkowicie w ich obecności. Roztworzenie melaminy nie następowało nawet przy ponaddwudziestomolowym nadmiarze WP, a z mieszanin poreakcyjnych wypadał osad będący mieszaniną hydroksypropylowych pochodnych melaminy i samej melaminy, co potwierdziły widma $^1\text{H-NMR}$ i MS ESI. Zawartość melaminy w osadach dochodziła do 50% wag. (tab. 2., synt. 1-5). Dalsze badania prowadzono zatem w kierunku znalezienia efektywnego katalizatora tych reakcji. Pozytywne rezultaty dało użycie mieszaniny katalizatorów DABCO i wodorotlenku potasu (w stosunku wag. 8:1) (tab. 2., synt. 6.), spowodowało bowiem całkowite roztworzenie melaminy. Jednakże i tutaj po dłuższym czasie z mieszaniny poreakcyjnej wypadał osad. Zastosowanie samego DABCO jako katalizatora spowodowało całkowite roztworzenie melaminy, a ilość wypadającego osadu malała wraz ze wzrostem wyjściowego stosunku molowego reagentów i ilości zastosowanego katalizatora (tab. 2., synt. 7-9). Zaobserwowano, że osad nie wypadał dopiero przy wyjściowym stosunku molowym reagentów WP : MEL = 20 : 1 w obecności 24 g DABCO/mol Mel (tab. 2., synt. 10.).

Przebieg reakcji melaminy z węglanami analizowano, opierając się na widmach IR i $^1\text{H-NMR}$. Dowodem przebiegu reakcji jest zanik w widmach polieteroi pasm absorpcyjnych związanych z drganiami grupy aminowej (rys. 1.) (pasma przy 3470 i 3420 cm^{-1}), jak również przesunięcie niektórych obszarów diagnostycznych dotyczących przejścia aminy I-rzędowej w III-rzędową i pojawienie się pasma drgań walencyjnych grupy hydroksylowej (pasma przy 3380 cm^{-1}). Pasma to jest szerokie, co świadczy o istnieniu silnych wiązań wodorowych w produkcie, odpowiedzialnych za tworzenie asocjacji. Jednocześnie w widmach produktów reakcji melaminy z węglanami alkilenowymi pojawia się szereg pasm pochodzących od drgań występujących w ugrupowaniach eterowych, jak i charakterystycznych dla alkoholi I-rzędowych. I tak pojawiają się pasma pochodzące od drgań:

- walencyjnych -C-O w alkoholach I-rzędowych przy częstotliwości 1060 cm^{-1} w produktach reakcji melaminy z węglanem etylenu (rys. 1.),
- walencyjnych asymetrycznych -C-O-C- w eterach przy częstotliwości 1120 cm^{-1} ; intensywność tego pasma rośnie w miarę wzrostu liczby moli zastosowanego do reakcji węglanu alkilenowego;
- walencyjnych asymetrycznych i symetrycznych grup metylenowych w zakresie częstotliwości $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$;
- pierścienia s-triazynowego przy częstotliwości 813 cm^{-1} ;
- rozciągających grupy karbonylowej występującej w estrach kwasu węglowego przy częstotliwości 1730 cm^{-1} . Potwierdza to przypuszczenie, że w strukturę produktu, oprócz ugrupowań eterowych są wbudowane również liniowe ugrupowania węglanowe.



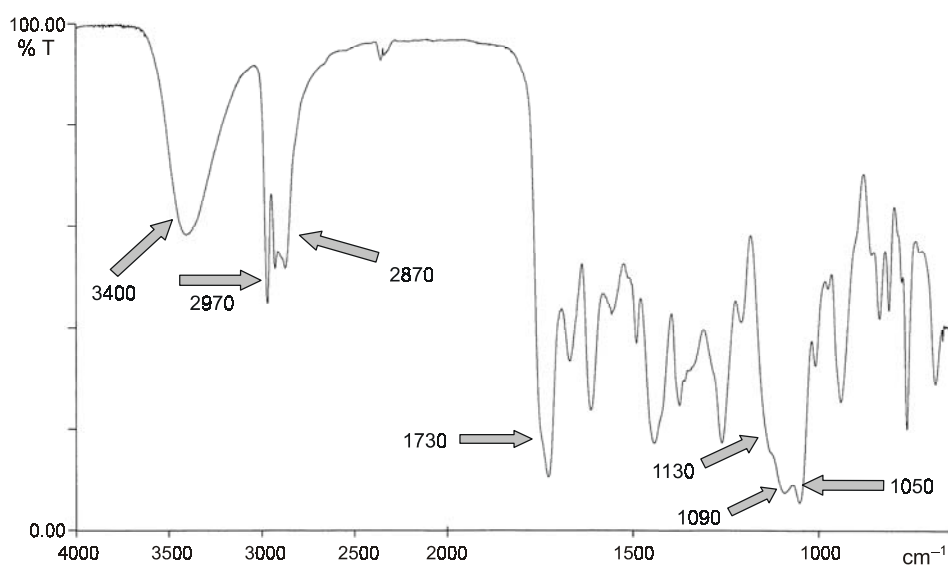
Rys. 1. Widmo IR produktu reakcji melaminy z 12 molami węglanu etylenu

W widmach w podczerwieni produktów reakcji melaminy z węglanem propylenu (rys. 2.), oprócz wcześniej wspomnianych pasm pojawiają się dodatkowo pasma pochodzące od drgań walencyjnych -C-O w alkoholach I- i II-rzędowych, odpowiednio przy częstotliwości 1050 i 1090 cm^{-1} . Świadczy to o tworzeniu się produktu normalnego i anomalnego. Ponadto pasmo przy częstotliwości 1730 cm^{-1} zwiększa swoją intensywność.

W widmach $^1\text{H-NMR}$ (rys. 3.) polieteroli intensywność sygnału pochodzącego od protonów grup aminowych przy przesunięciu chemicznym 6 ppm sukcesywnie się zmniejsza w miarę przebiegu reakcji melaminy z kolejnymi molami węglanu alkilenowego. Pojawiają się sygnały pochodzące od protonów grup metylowych, metylenowych, metinowych i hydroksylowych. I tak, w widmach

produktów reakcji melaminy z węglanem etylenu obserwuje się sygnały pochodzące od:

- protonów grup metylenowych sąsiadujących z atomami azotu przy przesunięciu chemicznym 3,3 ppm;
- protonów grup metylenowych sąsiadujących z atomem tlenu w grupie eterowej i hydroksylowej przy przesunięciu chemicznym 3,5 ppm;
- protonu grupy hydroksylowej w zakresie przesunięć chemicznych 4,3-4,8 ppm.



Rys. 2. Widmo IR produktu reakcji melaminy z węglanem propylenu

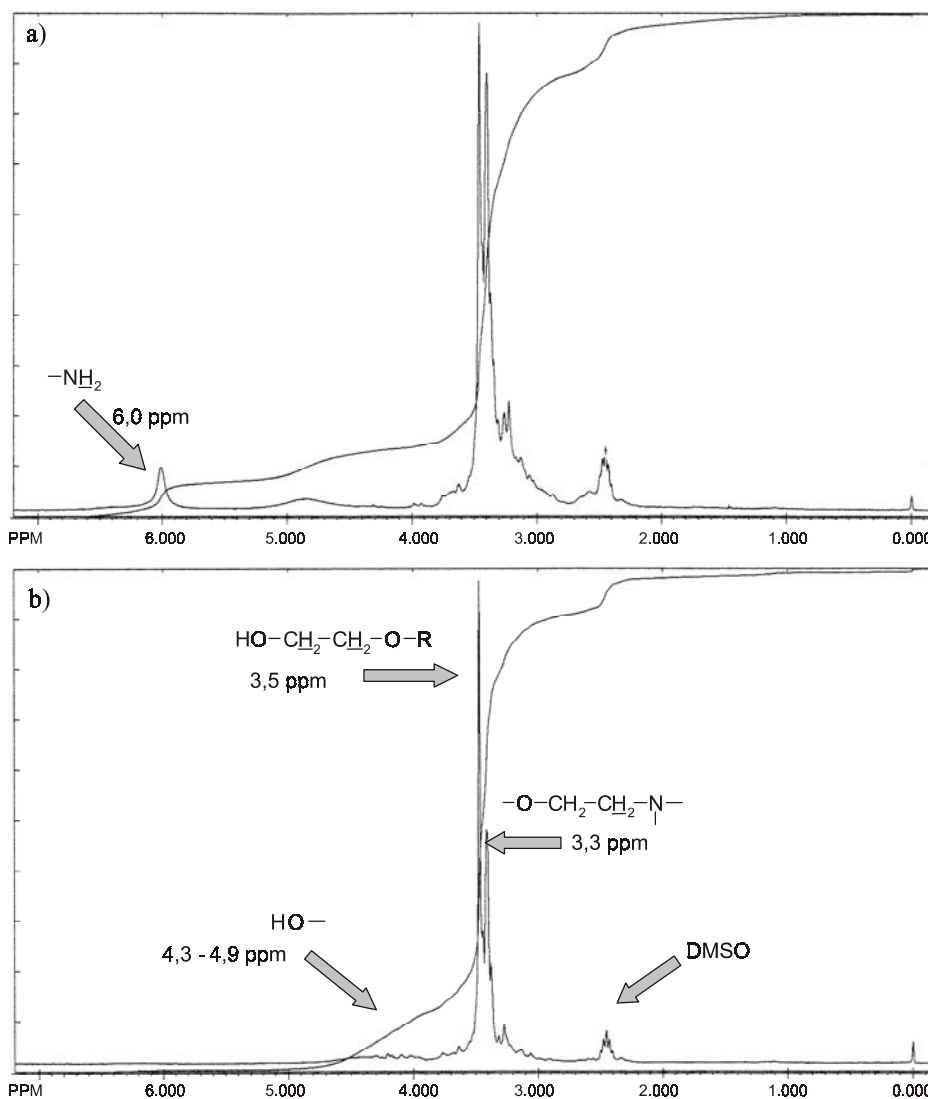
W widmach produktów reakcji melaminy z węglanem propylenu (rys. 4.) pojawiają się sygnały pochodzące od:

- protonów wszystkich grup metylowych produktu normalnego i anomalnego w zakresie przesunięć chemicznych 0,9-1,1 ppm;
- protonów wszystkich grup metylenowych produktu normalnego i anomalnego w zakresie przesunięć chemicznych 2,9-4,0 ppm;
- sygnał pochodzący od protonu grupy hydroksylowej w zakresie przesunięć chemicznych 4,3-4,8 ppm.

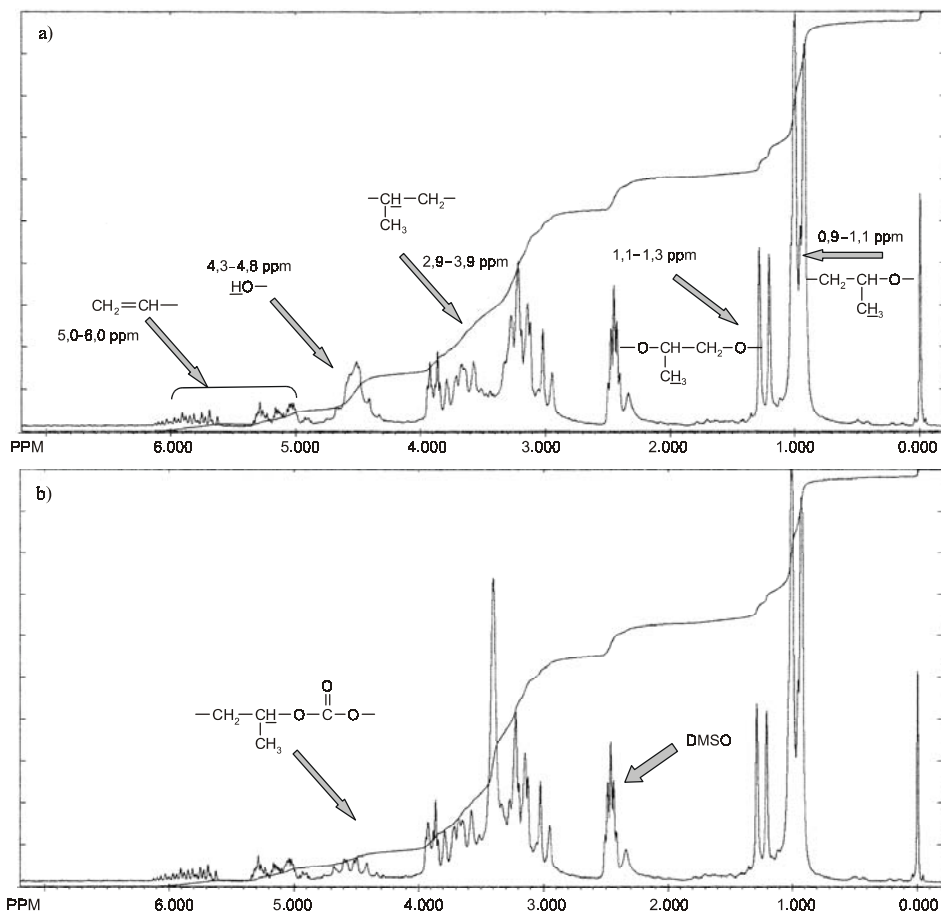
Intensywność tego ostatniego sygnału zmniejsza się po dodaniu ciężkiej wody i pojawia się multiplet pochodzący od protonu grupy metinowej sąsiadującej z ugrupowaniem węglanowym (rys. 4b).

W widmach $^1\text{H-NMR}$ produktów reakcji melaminy z węglanem propylenu obserwuje się również multiplety w zakresie przesunięć chemicznych 5-6 ppm pochodzące od protonów wiązania podwójnego w ugrupowaniu allilowym: $-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$. Alkohol allilowy powstaje w wyniku dehydratacji propano-1,2-

-diolu, który tworzy się jako jeden z produktów ubocznych. Sygnałów tych nie obserwuje się, gdy reakcja jest prowadzona w obecności azotu z jednoczesnym oddestylowaniem produktów małowcząstkowych (rys. 5.).

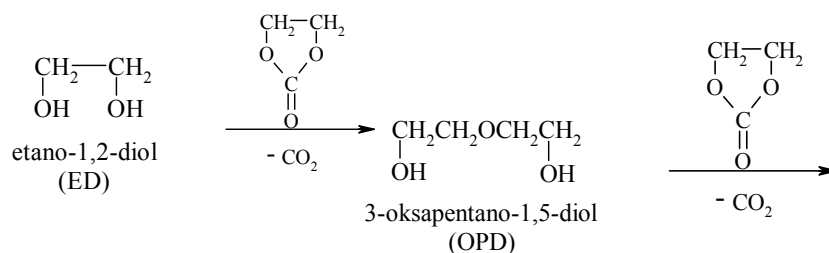


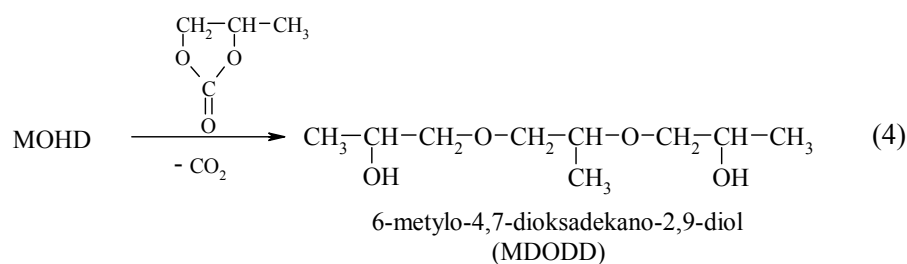
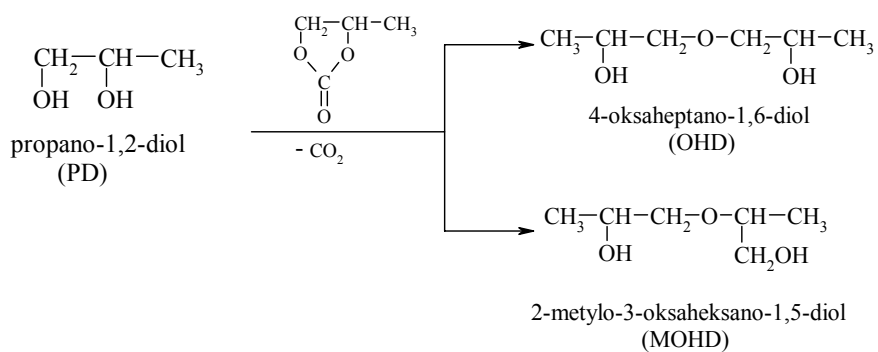
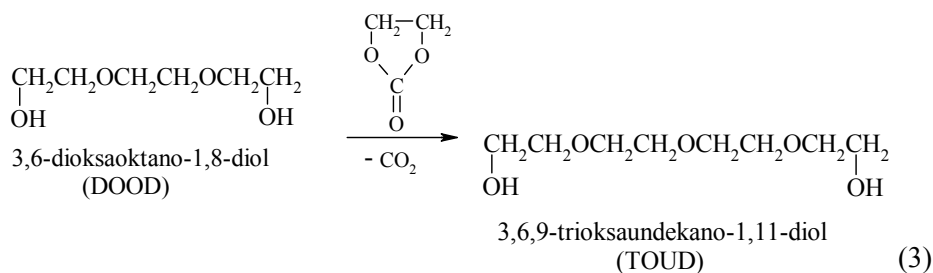
Rys. 3. Widmo $^1\text{H-NMR}$ produktu reakcji 1 mola melaminy: a) z 6 molami, b) z 18 molami węgla etylenu



Rys. 4. Widmo $^1\text{H NMR}$ -R produktu reakcji 1 mola MEL: a) z 22 molami WP, b) po dodaniu D_2O

Biorąc pod uwagę to, że układ reakcyjny może zawierać niewielką ilość wody, której obecność wynika z higroskopijności zarówno węglanów alkileno-
wych, jak i katalizatorów stosowanych w syntezie polieteroli, przeprowadzono analizę chromatograficzną polieteroli w celu zidentyfikowania i oszacowania zawartości produktów ubocznych powstających podczas reakcji. Produktami tymi są odpowiednie diole:

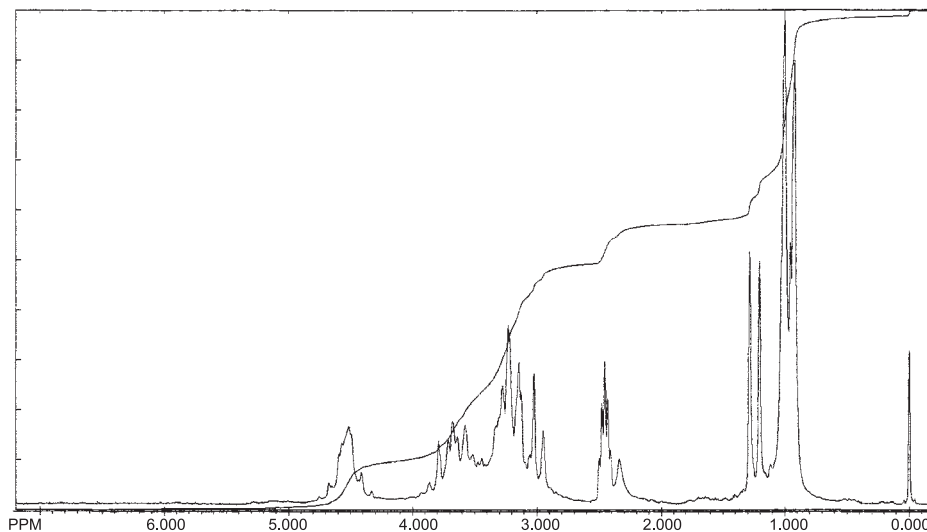




Na zawartość produktów ubocznych (przy stałym wyjściowym stosunku molowym reagentów) ma wpływ ilość użytego do reakcji katalizatora (tab. 3., synt. 4. i 5.). Ilość produktów ubocznych rośnie wraz z obniżeniem jego zawartości w wyjściowej mieszaninie reakcyjnej. Jest to spowodowane tym, że przy mniejszej ilości katalizatora aniony alkoholowe etano-1,2-diolu lub propano-1,2-diolu, powstające na początku reakcji są bardziej reaktywne niż grupy aminowe melaminy, tym bardziej, że w początkowej fazie reakcja przebiega w układzie heterogenicznym.

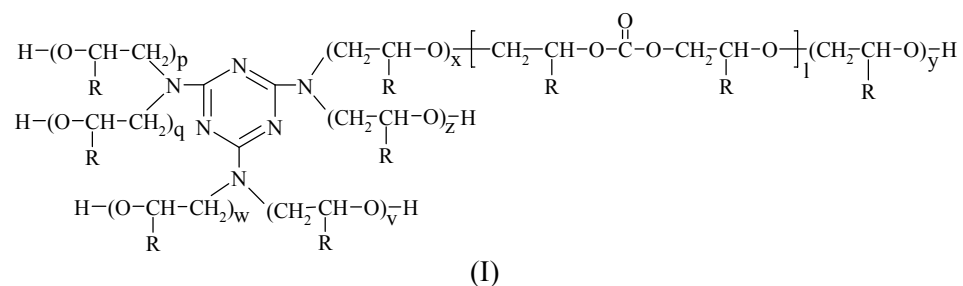
Stwierdzono, że na ilość tworzących się produktów ubocznych ma wpływ również rodzaj katalizatora. Gdy do syntezy użyty zostanie wodorotlenek potasu, wówczas zawartość poliglikoli w produkcie końcowym dochodzi do ponad 40% wag. (tab. 3., synt. 6.). Na ilość produktów ubocznych wpływa także temperatura prowadzenia reakcji (tab. 3., synt. 9. i 10.). Jest to spowodowane tym, że w niższej temperaturze melamina rozтворя się znacznie wolniej i wówczas

reakcja węglanu alkilenowego z wodą zachodzi znacznie szybciej niż z grupami aminowymi melaminy.



Rys. 5. Widmo $^1\text{H-NMR}$ produktu reakcji 1 mola melaminy z 22 molami węglanu propylenu; synteza prowadzona w atmosferze azotu

Na podstawie analizy widm protonowego rezonansu magnetycznego, widm w podczerwieni oraz analizy chromatograficznej produktów ubocznych można zaproponować następujący wzór polieteroли powstających w reakcjach melaminy z węglanami alkilenowymi:



gdzie: $x + y + z + v + w + p + g = m$;

$$l = n' - m;$$

$$0 \leq v + w \leq 2;$$

przy czym:

$$n' = n_f - n_{p.ub.};$$

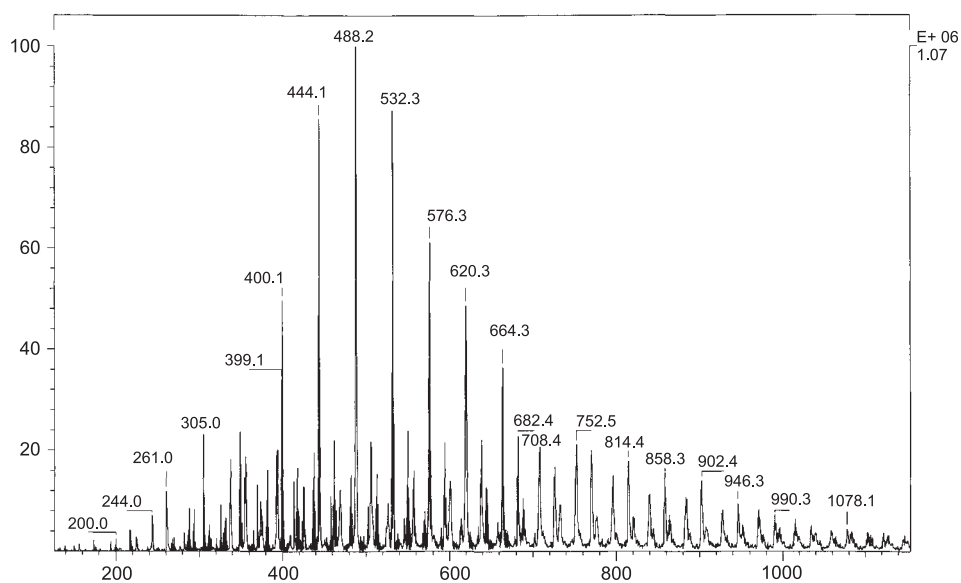
$$n = n - n_i;$$

- m – liczba moli ugrupowań eterowych;
- n' – liczba moli węglanu alkilenowego reagująca z melaminą;
- n_f – formalna liczba moli węglanu alkilenowego ulegająca reakcji;
- n_{p.ub.} – liczba moli węglanu alkilenowego reagująca w kierunku tworzenia produktów ubocznych;
- n – liczba moli węglanu alkilenowego wprowadzona do układu;
- n_r – liczba moli węglanu alkilenowego ulegająca rozkładowi.

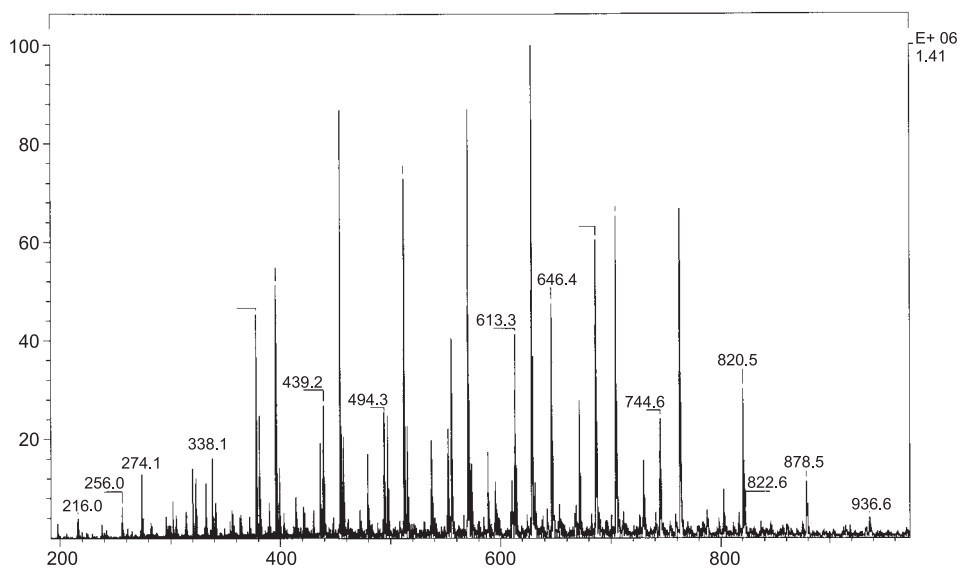
Strukturę otrzymanego oligoeterolu potwierdzają widma masowe (rys. 6. i 7.). W widmach produktów reakcji melaminy z węglanem etylenu obserwuje się piki jonów molekularnych różniące się między sobą o jednostkę $M/z = 44$, co odpowiada masie molowej grupy oksyetylenowej $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$. Natomiast w widmach produktów reakcji melaminy z węglanem propylenu obserwuje się piki jonów molekularnych różniące się między sobą o jednostkę $M/z = 58$, co odpowiada masie molowej grupy $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ oraz $M/z = 44$, co odpowiada masie molowej dwutlenku węgla wbudowanego w strukturę produktu w postaci ugrupowań węglanowych. Jak wynika z analizy tych widm, w strukturę poszczególnych oligoeteroli jest wbudowane tylko jedno takie ugrupowanie.

Zbadano niektóre właściwości otrzymanych polieteroli, takie jak: gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe oraz współczynnik załamania światła. Zaobserwowano typowe zmiany tych wielkości w funkcji temperatury. Zbadano odporność termiczną otrzymanych polieteroli metodą termicznej analizy różnicowej. Oznaczone wartości parametrów fizycznych otrzymanych polieteroli oraz ich analiza termiczna wskazują, że nadają się one do otrzymywania poliuretanów o zwiększonej odporności cieplnej.

Spienianie otrzymanych polieteroli prowadzono w skali laboratoryjnej przy użyciu 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu; jako katalizator zastosowano trietyloaminę. Zbadano niektóre właściwości wybranych pianek – gęstość pozorną, skurcz liniowy, chłonność objętościową oraz odporność termiczną mierzoną ubytkiem masy (tab. 4.). Gęstość pozorną otrzymanych pianek mieści się najczęściej w zakresie $50\text{-}100\text{ kg/m}^3$ i klasyfikuje otrzymane pianki do grupy pianek półsztywnych i sztywnych. Chłonność wody jest niewielka; mieści się w granicach $0,9\text{-}10,2\%$ wag. i w większości wypadków jest mniejsza niż pianek otrzymanych z polieteroli uzyskanych z 1,3,5-tris(hydroksymetylo)izocyjanuranu i oksiranów, natomiast skurcz liniowy jest porównywalny. Większym skurczem charakteryzują się pianki uzyskane z polieteroli otrzymanych z melaminy i węglanu propylenu. Przypuszczalnie jest to spowodowane tym, że podczas wygrzewania w podwyższonej temperaturze rozpadowi ulegają ugrupowania estrowe wbudowane w strukturę polieterolu, powodując naruszenie struktury pianki.



Rys. 6. Widmo MS ESI produktu reakcji 1 mola melaminy z 22 molami węglanu etylenu; synteza prowadzona w atmosferze azotu



Rys. 7. Widmo MS ESI produktu reakcji 1 mola melaminy z 22 molami węglanu propylenu; synteza prowadzona w atmosferze azotu

Tabela 4. Niektóre właściwości pianek poliuretanowych

Polieterol użyty do spieniania	Numer kompozycji	Gęstość pozorna [kg/m ³]	Chłonność wody [% wag.]	Skurcz liniowy [% liniowy]
MEL:WE = 1:12	1.	81	1,32	0,41
	2.	200,6	0,93	0,35
	3.	114	2,18	0,00
MEL:WE = 1:18	4.	104,6	2,24	0,00
	5.	96	2,34	0,30
	6.	84	1,82	0,60
MEL:WE = 1:18 ^{*)}	7.	78,2	7,90	0,00
MEL:WP = 1:20	8.	54,5	10,2	0,00
MEL:WP = 1:20 ^{*)}	9.	88,9	1,4	0,00
	10.	80,13	1,3	0,00

*) synteza prowadzona w atmosferze azotu.

Badania odporności termicznej pianek przeprowadzono w temperaturze 150, 175 i 200°C, mierząc ubytek masy (tab. 5.). Zaobserwowano sukcesywne zmniejszanie się masy pianek podczas ogrzewania, przy czym największe ubytki masy obserwowano w trakcie pierwszej doby. Porównując odporność termiczną pianek otrzymanych z polieteroli uzyskanych z melaminy i węglanów alkilenowych z piankami uzyskanymi z polieteroli z hydroksymetylowych pochodnych melaminy i oksiranów, należy stwierdzić, że te pierwsze charakteryzują się znacznie lepszą odpornością termiczną. Bardzo dobrą odpornością charakteryzują się pianki otrzymane z polieteroli syntezowanych z melaminy i węglanu propylenu, w porównaniu z piankami otrzymanymi z polieteroli z pentakis(hydroksymetylo)melaminy i tlenku propylenu, mimo że te pierwsze zawierają w swojej strukturze ugrupowanie węglanowe. Ta zwiększona odporność termiczna pianek otrzymanych z polieteroli z melaminy i węglanu propylenu, w porównaniu z piankami otrzymanymi z polieteroli z (hydroksymetylo)melamin i oksiranów jest spowodowana występowaniem w tych ostatnich ugrupowań oksymetylenowych (-O-CH₂-O-) znacznie mniej trwałych od ugrupowań węglanowych.

Przeprowadzono również badania kinetyki reakcji melaminy i węglanów alkilenowych. Przebieg reakcji badano w sulfotlenku dimetylu, który jest najlepszym rozpuszczalnikiem melaminy. Kinetykę reakcji badano, oznaczając analitycznie zawartość nieprzereagowanego węglanu etylenu. Badania prowadzono w obecności DABCO jako katalizatora. Jego stężenie zmieniało się od $0,81 \cdot 10^{-2}$ do $12,98 \cdot 10^{-2}$ mol/kg. rozp. Zakres temperatury, w którym wykonywano pomiary był ograniczony od dołu rozpuszczalnością melaminy w układzie reakcyjnym, a od góry odpowiednią szybkością reakcji i rozkładem rozpuszczalnika. Czas

trwania pomiarów kinetycznych mieścił się w zakresie 3-17 godz. w wypadku kinetyki reakcji melaminy z węglanem etylenu i 48-288 godz. w wypadku kinetyki z węglanem propylenu.

Tabela 5. Porównanie odporności termicznej pianek otrzymanych z różnych polieteroli

Lp.	Polieterol	T [°C]	Ubytek masy [% wag.] po czasie wygrzewania [doby]					Literatura
			1	2	3	4	5	
1.	MEL:TP = 1:9	200	16,7	20,5	23,0	24,0	24,8	[8]
2.	PHMM:TE = 1:6	175	26,2	29,3	30,2	30,3	30,4	[8]
3.	PMMM:TP = 1:7	175	5,7	6,4	7,2	9,0	11,4	[8]
		200	17,2	20,3	21,8	23,0	23,8	
4.	MEL:WE = 1:18*)	175	16,7	18,9	20,0	21,9	22,1	badania własne
		200	19,6	22,5	24,6	26,4	27,4	
5.	MEL:WE:WP = 1:7:7	175	15,1	16,5	17,8	18,9	19,2	j.w.
		200	17,9	20,8	22,4	23,9	24,8	
6.	MEL:WP = 1:20*)	175	5,5	6,9	7,3	8,1	8,8	j.w.
		200	11,8	13,8	16,1	17,3	18,4	
7.	MEL:WP = 1:20	175	6,6	8,6	9,4	10,4	11,4	j.w.
		200	11,6	14,3	15,4	16,4	16,9	
8.	MEL:WE = 1:9	175	6,9	8,2	11,3	12,4	13,7	j.w.
9.	MEL:WE = 1:14	175	11,6	13,9	16,8	18,6	19,8	j.w.

*) synteza polieterolu prowadzona w atmosferze azotu.

Stosując metodę podstawienia do wzoru (5), stwierdzono, że melamina reaguje z węglanem etylenu zgodnie z równaniem rzędu 3/2 względem węglanu:

$$V = -\frac{dc_{BC}}{dt} = k \cdot c_{BC}^n \quad (5)$$

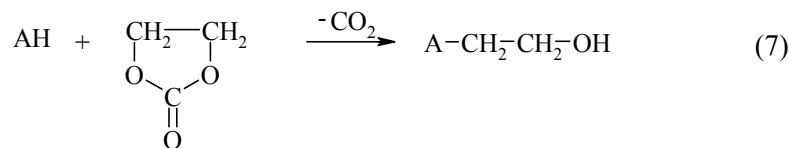
gdzie: c_{BC} – stężenie chwilowe węglanu etylenu [mol/kg rozp.];

k – ogólna stała szybkości reakcji [mol⁽¹⁻ⁿ⁾·kg rozp.⁻⁽¹⁻ⁿ⁾·s⁻¹];

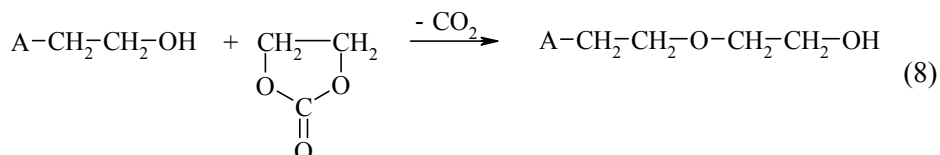
$$V = -\frac{dc_{BC}}{dt} = k_{3/2} \cdot c_{BC}^{3/2} \quad (6)$$

W następnym etapie pracy zbadano wpływ stężenia grup reaktywnych melaminy. Należy pamiętać, że reakcja melaminy z węglanem etylenu składa się formalnie z dwóch etapów:

- reakcji grup reaktywnych melaminy (AH) z węglanem alkilenowym



- reakcji powstających grup hydroksylowych z nieprzereagowanym jeszcze węglanem alkilenowym



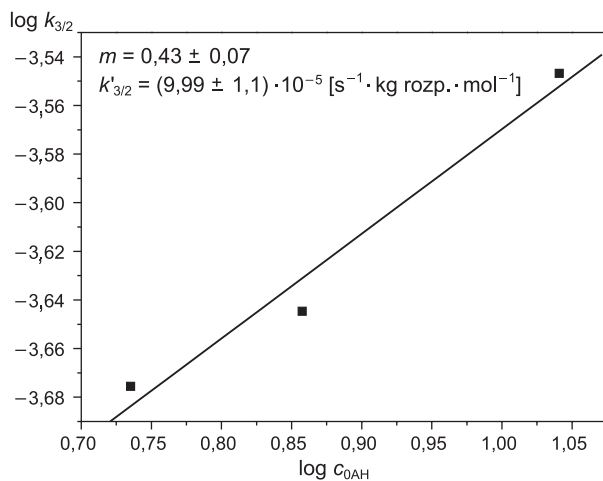
W celu uniknięcia ostatniej reakcji stosowano nadmiar grup reaktywnych melaminy w stosunku do węglanu etyleny. Wówczas jej udział można było pominąć i założyć, że $c_{\text{AH}} = \text{const}$. Poprawna staje się zatem zależność:

$$k_{3/2} = k'_{3/2} \cdot c_{\text{AH}}^m \quad (9)$$

gdzie: c_{AH} – stężenie grup reaktywnych melaminy [mol/kg rozp.];

$k'_{3/2}$ – rzeczywista stała szybkości reakcji.

Z zależności tej wyznaczono m i $k'_{3/2}$ (rys. 8.).



Rys. 8. Wyznaczanie wykładnika potęgowego m stężenia grup reaktywnych MEL w reakcji MEL z WE w obecności katalizatora ($c_{0\text{BC}} = 0,9091$ mol/kg rozp., $c_{\text{kat.}} = 8,168 \cdot 10^{-3}$ mol/kg rozp.)

Uwzględniając zależność (9) w równaniu kinetycznym (6) otrzymuje się:

$$V = k'_{3/2} \cdot c_{\text{AH}}^{1/2} \cdot c_{\text{BC}}^{3/2} \quad (10)$$

Jeżeli znalezione równanie poprawnie opisuje przebieg reakcji melaminy z węglanem etylenu, to stała $k'_{3/2}$ powinna mieć wartość zbliżoną do wartości stałej k'_r obliczonej z równania (11), w którym nie zakłada się stałości stężenia grup reaktywnych AH:

$$V = k'_r \cdot (c_{0\text{AH}} - x)^{1/2} \cdot (c_{0\text{BC}} - x)^{3/2} \quad (11)$$

przy czym:

$$x = c_{0\text{BC}}(1 - b) \quad (12)$$

gdzie: $c_{0\text{AH}}$, $c_{0\text{BC}}$ – stężenia początkowe grup reaktywnych i węglanu etylenu [mol/kg rozp.];

x – zmiana stężenia węglanu etylenu w reakcji z grupami reaktywnymi, równa zmianie stężenia grup reaktywnych AH przy braku reakcji następczych.

Jak wynika z danych zawartych w tab. 6. stałe szybkości reakcji obliczone ze wzorów (9) i (11) mają wartości bardzo zbliżone dopóki $c_{0\text{AH}} > 3c_{0\text{BC}}$. Gdy $c_{0\text{AH}} < 3c_{0\text{BC}}$ porównywanie wartości k'_r i $k'_{3/2}$ traci sens, gdyż wówczas znaczną rolę zaczynają odgrywać reakcje następcze.

Tabela 6. Zestawienie stałych szybkości reakcji MEL z WE obliczonych z różnych równań kinetycznych ($c_{0\text{AH}} = 5,454$ mol/kg rozp., $c_{0\text{kat.}} = 3,24 \cdot 10^{-2}$ mol/kg rozp.)

Stosunek grup reaktywnych MEL do WE $c_{0\text{AH}} : c_{0\text{BC}}$	$k_{3/2} \cdot 10^4$ [mol ^{-1/2} ·kg rozp. ^{1/2} ·s ⁻¹]	$k'_{3/2} = k_{3/2} \cdot c_{0\text{AH}}^{-1/2} \cdot 10^4$ [mol ⁻¹ ·kg rozp. ¹ ·s ⁻¹]	$k'_r \cdot 10^4$ [mol ⁻¹ ·kg rozp. ¹ ·s ⁻¹]
24 : 1	11,60	4,97	5,00
12 : 1	7,41	2,22	2,22
8 : 1	6,87	2,44	2,41
6 : 1	4,09	1,75	1,79
3 : 1	2,69	1,15	1,19
2 : 1	1,55	0,65	0,73
1,5 : 1	1,02	0,43	0,51
1,2 : 1	0,93	0,40	0,47
1 : 1	0,71	0,30	0,23

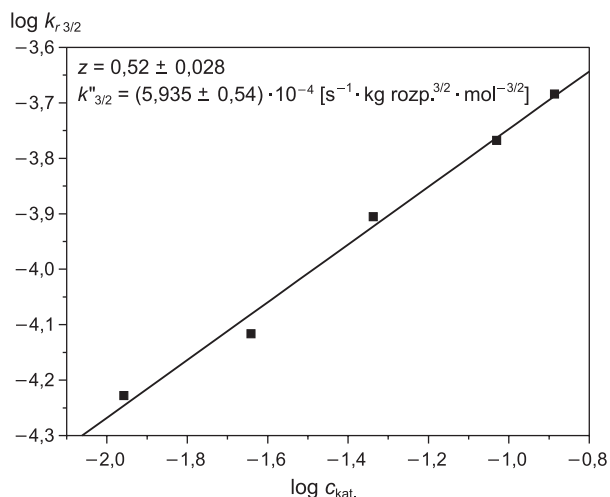
Pomiędzy stałą szybkości k_r' obliczoną z równania (11) a stężeniem katalizatora istnieje zależność:

$$k_r' = k_{3/2}'' \cdot c_K^z \quad (13)$$

gdzie: c_K – stężenie katalizatora [mol/kg rozp.];

k_r' – stała szybkości reakcji dla jednostkowego stężenia katalizatora.

Postępując podobnie jak przy wyznaczaniu wykładnika potęgowego przy stężeniu grup reaktywnych, otrzymuje się $z = 0,5$ (rys. 9.).



Rys. 9. Wyznaczanie wykładnika potęgowego (z) stężenia katalizatora w reakcji MEL z WE ($c_{0\text{AH}} = 5,4546$ mol/kg rozp., $c_{0\text{BC}} = 1,8181$ mol/kg rozp.)

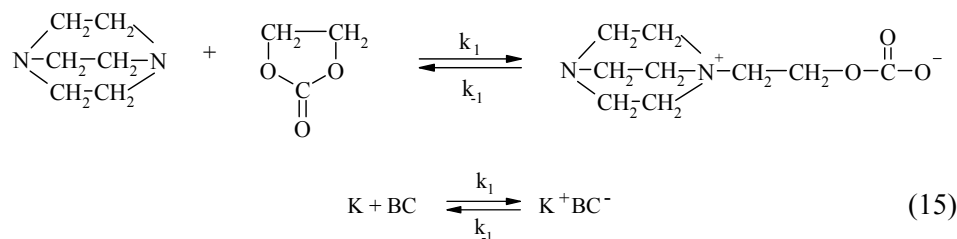
Na podstawie przeprowadzonych badań można więc podać następujące równanie kinetyczne opisujące przebieg reakcji melaminy z węglanem etylenu:

$$V = k_{3/2}'' \cdot c_K^{1/2} \cdot c_{\text{AH}}^{1/2} \cdot c_{\text{BC}}^{3/2} \quad (14)$$

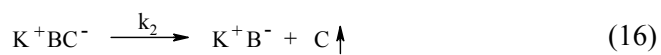
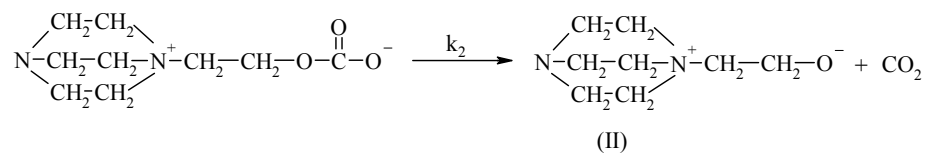
przy czym: $c_{\text{AH}} = 6 \cdot c_{\text{MEL}}$.

Równaniu temu można przypisać następujący mechanizm:

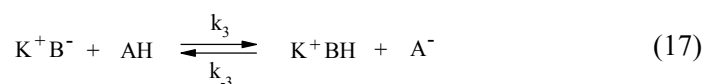
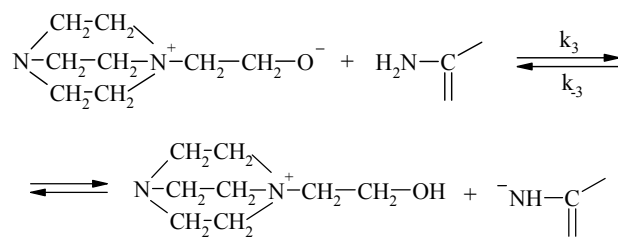
I.



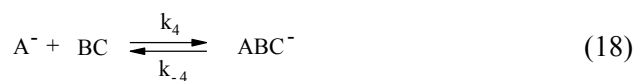
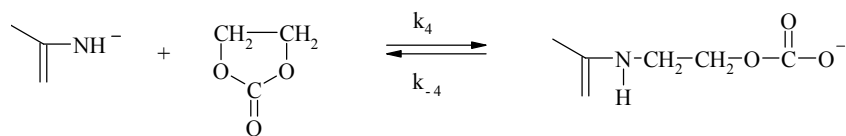
II.



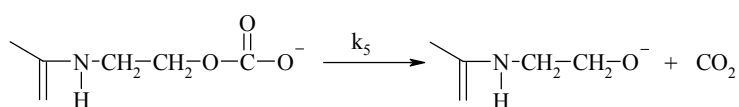
III.



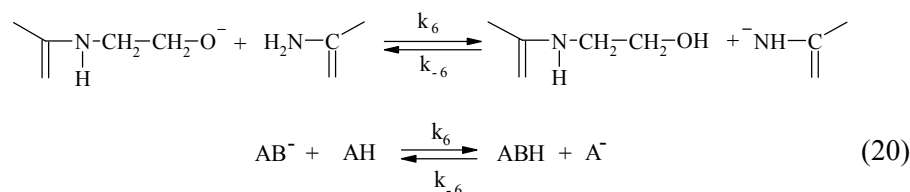
IV.



V.



VI.



W podanym mechanizmie rozróżnia się następujące reakcje elementarne.

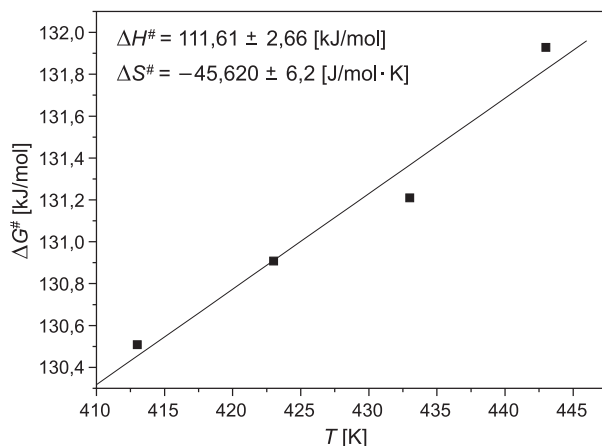
1. Atak cząsteczki katalizatora na cząsteczkę węgla etylenu z wytworzeniem preaktywnej formy katalizatora.
2. Rozpad preaktywnej formy katalizatora z wydzieleniem dwutlenku węgla i utworzeniem aktywnej formy katalizatora.
3. Odszczepienie przez aktywną formę katalizatora protonu od I- lub II-rzędowej grupy aminowej melaminy.
4. Atak powstałego anionu melaminy na kolejną cząsteczkę węgla etylenu z wytworzeniem anionu węglanowego.
5. Rozpad anionu węglanowego do anionu alkoholowego.
6. Przeniesienie protonu z kolejnej grupy aminowej melaminy do anionu alkoholowego.

Potwierdzeniem poprawności kinetycznej zaproponowanego mechanizmu jest wyprowadzenie równania kinetycznego w oparciu o tenże mechanizm. Zakładając, że etapem najwolniejszym jest atak anionu melaminy na cząsteczkę węgla alkilenowego (równanie 18), otrzymano równanie kinetyczne zgodne ze znalezionym eksperymentalnie. Dodatkowo, stosując protonowy rezonans magnetyczny, potwierdzono powstawanie podczas reakcji aktywnej formy katalizatora (II). W widmie $^1\text{H-NMR}$ mieszaniny reakcyjnej DABCO z WE wykonanym w trakcie przebiegu reakcji w temperaturze 80°C obserwuje się między innymi tryplet przy przesunięciu chemicznym 3,1 ppm pochodzący od protonów grupy metylenowej sąsiadującej z czwartorzędowym atomem azotu (rys. 10.).

Wyznaczono również parametry aktywacji badanych reakcji.

$$\Delta G^\# = RT \left(23,764 - \ln \frac{k}{T} \right) \quad (21)$$

Korzystając ze wzoru (21), wyznaczono energię aktywacji $\Delta G^\#$, a wykreślając jej zależność w funkcji temperatury, otrzymano prostą, której współczynniki są odpowiednio entalpią $\Delta H^\#$ i entropią aktywacji $\Delta S^\#$ (rys. 11.).



Rys. 11. Wpływ temperatury na energię aktywacji Gibbsa w reakcji MEL z WE

Tak duża wartość energii i entalpii aktywacji reakcji melaminy z węglanami alkilenowymi w porównaniu z wartościami tych parametrów reakcji (hydroksymetylo)melaminy z oksiranami wynika z dużo większej trwałości termodynamicznej pierścienia pięciocłonowego w porównaniu z nietrwałym pierścieniem trójczłonowym oksiranów (tab. 7.).

Tabela 7. Porównanie parametrów aktywacji reakcji melaminy z węglanami alkilenowymi i pentakis(hydroksymetylo)melaminy z oksiranami

Parametr aktywacji	WE	TE	WP	TP
ΔG_{sr}^{\ddagger} [kJ/mol]	131,14	103,1	142,74	108,3
ΔH^{\ddagger} [kJ/mol]	111,61 ± 2,66	47,6	115,40 ± 5,65	38,8
ΔS^{\ddagger} [J/mol·K]	-45,62 ± 6,20	-180	-64,67 ± 13,30	-220

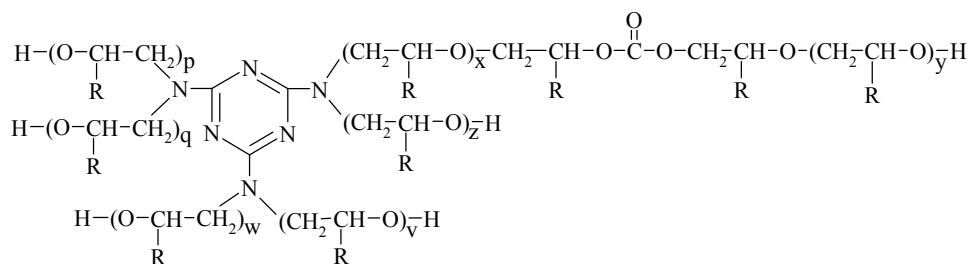
Z kolei tak mało ujemne wartości entropii aktywacji w porównaniu z reakcjami pentakis-(hydroksymetylo)melaminy z oksiranami wynikają z tego, że w najwolniejszym etapie następuje rozpad termodynamicznie trwałego pierścienia węglanu alkilenowego i wzrost udziału ruchów translacyjnych w stanie przejściowym w porównaniu z substratami. Dodatkowo wydzielające się cząsteczki CO₂ przed najwolniejszym etapem reakcji powodują wzrost entropii w kierunku wartości dodatnich w porównaniu z reakcjami hydroksymetylome-lamin z oksiranami.

Wnioski

1. W reakcjach melaminy z nadmiarem węglanu etylenu w obecności węglanu potasu, wodorotlenku potasu lub 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO) jako katalizatorów otrzymuje się polieterole zawierające w swojej strukturze

pierścienia *s*-triazynowy. Polieterole takie w reakcjach melaminy z węglanem propylenu otrzymuje się tylko w obecności 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu.

- Na podstawie badań z zastosowaniem chromatografii gazowej wykazano, że reakcjami ubocznymi, jakie towarzyszą otrzymaniu polieteroli z melaminy i węglanów alkilenowych, są reakcje tworzenia się etano-1,2-diolu i propano-1,2-diolu oraz produktów ich reakcji następczych odpowiednio z węglanem etylenu lub węglanem propylenu.
- Na podstawie przeprowadzonych badań z zastosowaniem $^1\text{H-NMR}$, IR i MS (ESI) zaproponowano strukturę otrzymanych polieteroli:



- Polieterole otrzymane w reakcjach melaminy z węglanami alkilenowymi charakteryzują się dobrą odpornością termiczną. Uzyskane z nich w reakcjach z 4,4'-diizocyjanianem difenylometanu spienione tworzywa poliuretanowe charakteryzują się znacznie lepszą odpornością termiczną od tradycyjnych pianek poliuretanowych. Przewyższają one również pod względem odporności termicznej pianki uzyskane z polieteroli otrzymanych w reakcjach hydroksymetylowych pochodnych melaminy i oksiranów.
- Kinetykę reakcji melaminy z węglanami alkilenowymi w obecności 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu jako katalizatora opisuje równanie następującej postaci:

$$V = k_{3/2}'' \cdot c_K^{1/2} \cdot c_{AH}^{1/2} \cdot c_{BC}^{3/2}$$

gdzie: K, AH, BC – oznaczają odpowiednio cząsteczkę katalizatora, grupę reaktywną melaminy i cząsteczkę węglanu alkilenowego.

Literatura

- Lubczak J., Kucharski M., *Chemia Stos.*, **29** (3-4), 277 (1985).
- Lubczak J., Kucharski M., *Acta Polym.*, **42** (4), 186 (1991).
- Lubczak J., Kucharski M., Pat. pol. 166,339 (1992).
- Lubczak J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 559 (1995).
- Lubczak J., *Acta Polym.*, **41** (8), 464 (1990).
- Lubczak J., *Polimery*, **40** (9), 509 (1995).
- Lubczak J., Bukowski W., Nicpoń D., *Polimery*, **43** (6), 358-364 (1998).

8. Lubczak J., Chmiel E., *Polimery*, **35** (6), 194 (1990).
9. Lubczak J., *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej* 128, *Chemia*, **12**, 57 (1995).
10. Dziennik Ustaw, Nr 121, poz. 571 (1996).
11. Dowbenko R., Christenson R.M., Pat. USA 3,265,668 (1966).

POLYETHEROLS FROM MELAMINE AND ALKYLENE CARBONATES – OBTAINING, STRUCTURE AND PROPERTIES

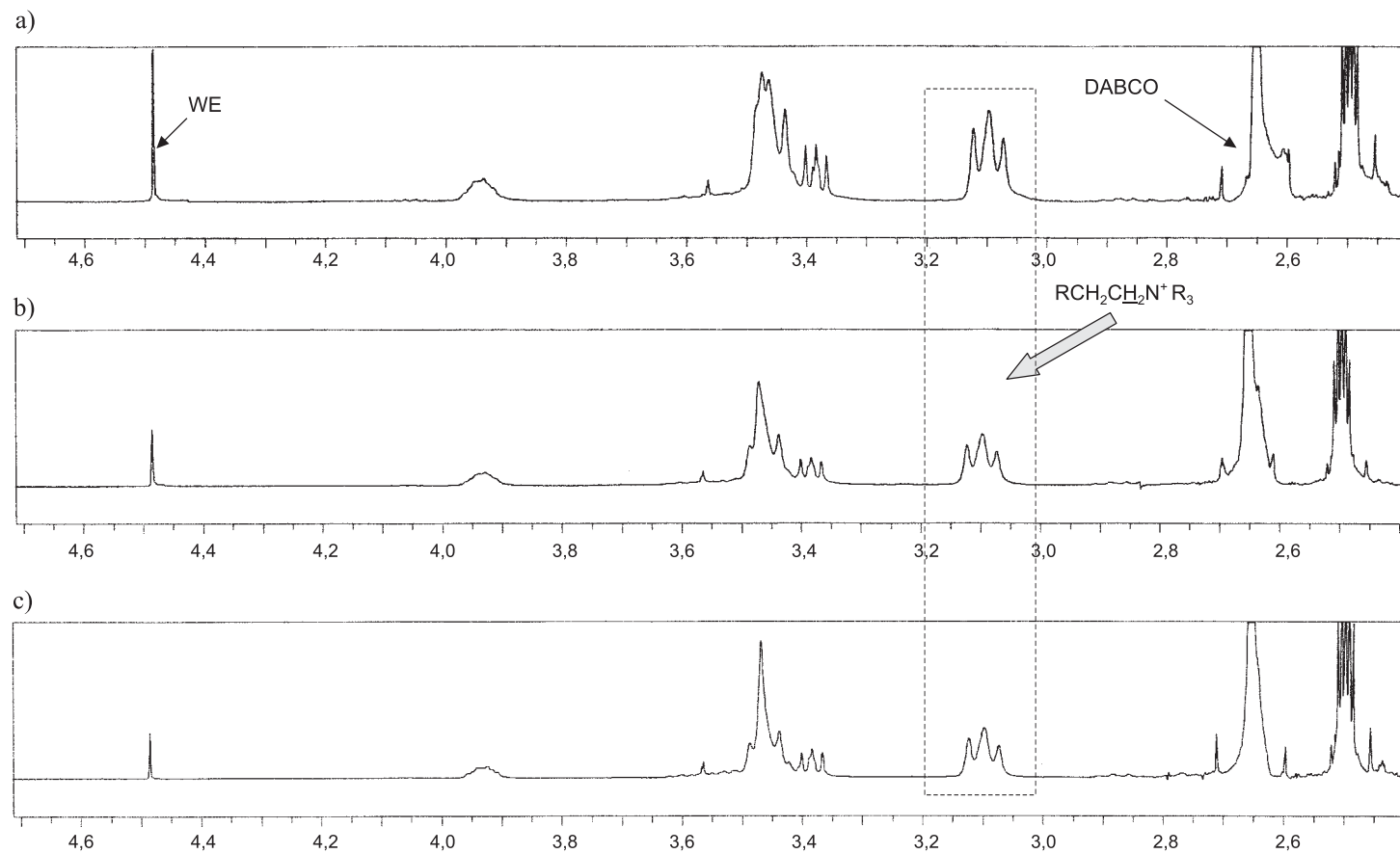
S u m m a r y

The conditions of the synthesis of polyetherols with *s*-triazine ring have been developed while examining in detail reactions between melamine and ethylene carbonate or propylene carbonate. The chromatographic analysis of by-products coming from the reactions of melamine and alkylene carbonates has been carried out and the quantity of by-products has been determined. On the basis of the examinations by means of H-NMR, IR and MS (ESI) the structure of the received polyetherols has been proposed.

In the reaction between the received polyetherols and diphenylmethyl-4,4'-diisocyanate polyurethane foams have been obtained. The obtained foams appear to have very good thermal resistance. The kinetics of reactions between melamine and alkylene carbonates has been examined.

The mechanism of the examined reactions has been proposed. Temperature effect on the progress of the reactions between melamine and alkylene carbonates has been examined and thermodynamic variables have been determined (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger).

Złożono w Oficynie Wydawniczej w październiku 2003 r.



Rys. 10. Widmo 1H -NMR mieszaniny reakcyjnej DABCO z WE wykonane w trakcie przebiegu reakcji w temperaturze $80^\circ C$ po: a) 45; b) 64; c) 90 min ogrzewania

Tabela 1. Warunki przebiegu reakcji MEL z WE

Rodzaj katalizatora	Nr syntezy	Wyściowy stosunek molowy MEL:WE	Ilość katalizatora [g/mol MEL]	Temperatura [°C]	Czas reakcji [h]	Masa produktu [g]		Liczba moli WE, która uległa rozkładowi w przeliczeniu na 1 mol MEL
						wynikająca ze stosunku molowego reagentów	obliczona z bilansu masowego po reakcji	
K ₂ CO ₃	1.	1:6	16	170-175	8	19,5	18,59	0,41
	2.	1:7	16	170-175	9	21,7	19,35	1,07
	3.	1:8	16	170-175	8	23,9	22,31	0,72
	4.	1:9	16	170-175	2	26,1	25,99	0,05
	5.	1:12	16	175-185	4	32,7	28,96	1,7
	6.	1:18	4	160-165	5,5	45,9	45,24	0,3
KOH	7.	1:6	8	180	3	19,5	18,79	0,32
	9.	1:12	8	175-180	2	32,7	31,7	0,45
	9.	1:18	4	175-180	8	45,9	745,3	0,27
DABCO	10.	1:12	8 ^{*)}	175	4	32,7	31,8 ^{**)}	0,0
	11.	1:14	4	170	4	37,1	37,1	0,0
	12.	1:16	4	170	4,5	41,5	41,5	0,0
	13.	1:18	8 ^{*)}	175	5	45,9	45,5 ^{**)}	0,0
	14.	1:18	4	170	4,5	45,9	45,9	0,0
	15.	1:18	1 ^{*)}	170	5	45,9	45,7 ^{**)}	0,0
	16.	1:22	8 ^{*)}	175	5,5	54,7	52,3 ^{**)}	0,0
Bez katalizatora	17.	1:22	4	170	6	54,7	54,7	0,0
	18.	1:18	- ^{*)}	170	6	45,9	45,8 ^{**)}	0,0
	19.	1:18	-	175	6	45,4	45,6	0,18

*) synteza prowadzona w atmosferze azotu;

***) część WE usunięta na skutek przepływu azotu.

Tabela 2. Warunki przebiegu reakcji MEL z WP

Rodzaj katalizatora	Nr syntezy	Wyjściowy stosunek molowy MEL:WP	Katalizator [g/mol MEL]	Temperatura [°C]	Czas reakcji [h]	Masa produktu		Liczba moli WP, która uległa rozkładowi w przeliczeniu na 1 mol MEL	Uwagi
						wynikająca ze stosunku molowego reagentów	obliczona z bilansu masowego po reakcji		
K ₂ CO ₃	1.	1:6	8	175-185	3	23,7	22,3	0,5	melamina nie rozpuściła się całkowicie
	2.	1:18	8	175-185	12	58,5	57,6	0,3	j.w.; z części cieplej mieszaniny poreakcyjnej wypada osad o zaw. 50% wag. MEL
KOH	3.	1:6	16	175-185	4	23,7	21,9	0,6	melamina nie rozpuściła się całkowicie
	4.	1:18	8	175-185	7	58,5	56,1	0,82	j.w.; z części cieplej mieszaniny poreakcyjnej wypada osad o zaw. 53% wag. MEL
	5.	1:22	32	175-185	8	70,1	63,3	2,35	j.w.; 48% wag. MEL
DABCO + KOH	6.	1:22	32+4	170	8	70,1	63,3	2,35	melamina roztwarza się całkowicie; z mieszaniny poreakcyjnej po kilku dobach wypada osad
DABCO	7.	1:16	32	170	12	52,7	49,22	1,2	j.w.
	8.	1:18	32	175-180	4	58,5	53,6	1,68	j.w.
	9.	1:18	24	175-180	4,5	58,5	53,5	1,72	j.w.
	10.	1:20	24	175-180	8	64,3	59,7	1,69	melamina roztwarza się całkowicie; osad nie wypada
	11.	1:22	32	175-185	8	70,1	63,1	2,41	j.w.
	12.	1:22 ^{*)}	32	175-185	5	70,1	48,4	2,73	j.w.

*) synteza prowadzona w atmosferze azotu.

Tabela 3. Analiza chromatograficzna produktów ubocznych powstających podczas reakcji MEL z WE

Nr syntezy	Wyjściowy stosunek molowy MEL:WE	Stosunek molowy MEL:WE w produkcie wynikający z bilansu masowego	Rodzaj katalizatora	Ilość katalizatora [g/mol MEL]	Temperatura [°C]	Zawartość produktów ubocznych [% wag.]					Zawartość polieterolu w produkcie [% wag.]
						ED	OPD	DOOD	TOUD	Σ % wag.	
1.	1:12	1:11,5	K ₂ CO ₃	8	160-165	0,56	4,76	8,01	6,67	20,00	80,00
2.	1:12	1:11,7		4	160-165	0,21	5,14	9,43	8,88	23,66	76,34
3.	1:12	1:12		1	170-175	0,33	5,05	9,45	9,02	23,85	76,15
4.	1:18	1:17,2		8	160-165	0,49	3,73	8,07	5,57	17,5	82,50
5.	1:18	1:17,7		4	160-165	0,03	4,03	10,30	11,59	25,95	74,05
6.	1:18	1:17,3	KOH	4	175-180	0,04	6,40	18,26	18,26	40,16	59,84
7.	1:12	1:12	DABCO	8 ^{*)}	175	0,00	6,4	11,26	9,57	27,23	72,77
8.	1:12	1:12		4	170	0,60	4,17	11,24	11,82	27,83	72,17
9.	1:18	1:18		16	145-150	0,10	5,71	4,12	11,89	21,83	77,73
10.	1:18	1:18		16	165	1,16	4,35	3,63	11,09	19,39	80,49
11.	1:18	1:18		8 ^{*)}	175	0,00	4,45	11,23	11,26	26,94	73,06
12.	1:22	1:22		8 ^{*)}	175	0,00	1,90	10,66	12,50	25,06	74,94
13.	1:18 ^{*)}	1:18	bez katalizatora	- ^{*)}	170	0,00	3,83	11,28	12,29	27,40	72,60
14.	1:18	1:18		-	175	0,00	5,18	13,15	14,62	32,95	67,05

^{*)} synteza prowadzona w atmosferze azotu.

Beata MOSSETY-LESZCZAK

Politechnika Rzeszowska

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI WYBRANYCH MONOMERÓW EPOKSYDOWYCH Z MEZOGENEM*

W pracy otrzymano i scharakteryzowano cztery nieopisane dotąd mezogeniczne monomery diepoksydowe wraz z ich diolefinowymi prekursorami. Określono zakresy temperaturowe, w których występują one w formie mezofazy oraz zarejestrowano tekstury charakterystyczne dla pojawiających się faz. Wyznaczono ich budowę cząsteczkową i wybrane parametry strukturalne (wymiary, momenty dipolowe i energię izolowanych cząsteczek). Próbki monomerów przekazano do badań właściwości dielektrycznych. Oszacowano względne szybkości sieciowania oraz stopień przereagowania podczas utwardzania. Określono właściwości termiczne i optyczne próbek po usieciowaniu, a także potwierdzono ich anizotropową budowę, wynikającą z obecności w monomerach fragmentów mezogenicznych.

Wprowadzenie

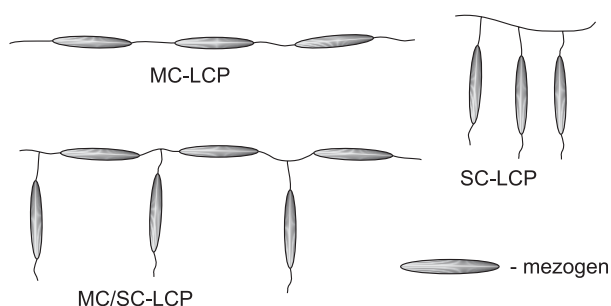
Szczególne znaczenie we współczesnej technologii mają materiały o uporządkowanej strukturze, zdolne do samoorganizacji na poziomie molekularnym. Takie właściwości mają m.in. substancje ciekłokrystaliczne. Znane od ponad stu lat małowcząsteczkowe ciekłe kryształy są powszechnie wykorzystywane do produkcji wskaźników i wyświetlaczy, w technice laserowej, holograficznej i mikrofalowej, w elektronice, jako detektory promieniowania elektromagnetycznego i ultradźwiękowego, w termografii. Jednym z nowszych obiektów badań są ciekłokrystaliczne układy polimerowe (LCP – *liquid crystalline polymers*). Podobnie jak w małowcząsteczkowych ciekłych kryształach, właściwości mezomorficzne układów polimerowych wynikają z obecności w cząsteczkach sztywnych fragmentów zwanych mezogenami. Ugrupowanie mezogeniczne ma najczęściej kształt pręta, który może być nieco ugięty, a także może mieć kształt sztywnego dysku.

* Autoreferat pracy doktorskiej wykonanej pod opieką naukową prof. dr. hab. inż. Henryka Galiny przedstawiony Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej podczas obrony publicznej w dniu 5 marca 2003 r.

Recenzenci pracy: dr hab. inż. Ewa Białecka-Florjańczyk – Katedra Chemii, SGGW, Warszawa; prof. dr hab. Włodzimierz Stańczyk – Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Łódź.

Połączenie właściwości anizotropowych układów ciekłokrystalicznych z typowymi cechami polimerów stwarza możliwość otrzymania nowych materiałów o wyszukanych właściwościach i specjalnych zastosowaniach. Charakteryzują się one, m.in., wielką wytrzymałością na zerwanie i dużym modulem sprężystości w kierunku zgodnym z orientacją, dużą odpornością chemiczną i ogniową, a także małym współczynnikiem rozszerzalności termicznej.

Jedno z kryteriów klasyfikacji ciekłokrystalicznych układów polimerowych stanowi położenie sztywnego ugrupowania mezogenicznego w strukturze makrocząsteczki. Mezogeny mogą być wprowadzone do łańcucha głównego polimeru (MC-LCP – *main-chain* LCP) lub stanowić ugrupowania boczne (SC-LCP – *side-chain* LCP). Opracowano także metody syntezy polimerów ciekłokrystalicznych o skomplikowanej budowie, w których mezogeny znajdują się jednocześnie w łańcuchu głównym i w rozgałęzieniach bocznych (MC/SC-LCP). Schemat budowy niektórych spośród nich pokazano na rys. 1.



Rys. 1. Sposoby przyłączania mezogenów do łańcucha polimerów

Innym kryterium klasyfikacji substancji ciekłokrystalicznych jest sposób wywołania samorzutnego uporządkowania mezogenów. Jeżeli mezofaza pojawia się podczas ogrzewania lub podczas chłodzenia substancji, mówi się o termotropowych ciekłych kryształach. Gdy porządek ciekłokrystaliczny pojawia się w roztworze o określonym stężeniu i temperaturze, ma się do czynienia z liotropowymi substancjami ciekłokrystalicznymi. Najważniejszą grupę polimerów o właściwościach liotropowych stanowią polipeptydy, polisacharydy i poliamidy aromatyczne, m.in. poli(*p*-fenylenotereftalamid), wielki przebój rynkowy firmy DuPont, znany pod nazwą handlową *kevlar*. Spośród polimerów termotropowych praktyczne zastosowanie znalazło kilka typów aromatycznych kopoliestrów złożonych z merów kwasu 4-hydroksybenzoesowego i kwasu 6-hydroksy-2-naftenowego, które określa się wspólną nazwą *vetra*. Duże znaczenie ma także komercyjny polimer o nazwie *xydar*, produkt firmy BP-Amoco. Jest on kopoliestrem zawierającym mery kwasu tereftalowego, 4-hydroksybenzoesowego i 4,4'-bifenolu, który można przetwarzać metodą wtrysku. Wymienione polimery charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną, wytrzymałością na rozciąganie, znikomą sorpcją wody, nieprzepuszczalnością gazów i znakomitą odpornością chemiczną. Przetwarzanie polimerów w fazie ciekłokrystalicznej

metodą wytlaczania lub wtrysku indukuje orientację łańcuchów polimeru w kierunku płynięcia materiału. Po ochłodzeniu produkt ma uporządkowaną strukturę, a ułożenie molekuł wzdłuż linii płynięcia prowadzi do samowzmocnienia materiału.

Ciekłokrystaliczne monomery i prekursorzy polimerowe są stosowane również do otrzymywania anizotropowych sieci polimerowych. Tu również przyjęto podział na dwie grupy materiałów, którego głównym kryterium jest stan fizyczny polimeru:

- polimery w obszarze wysokiej elastyczności, zwykle słabo usieciowane, określane jako elastomery ciekłokrystaliczne (LCE – *liquid crystalline elastomers*);
- polimery stosowane w stanie szklistym (LCNP – *liquid crystalline network polymers*), z zamrożonym porządkiem ciekłokrystalicznym praktycznie niezmiennym aż do temperatury degradacji polimeru.

Ciekłokrystaliczne sieci polimerowe otrzymuje się, stosując znane reakcje sieciowania, z wykorzystaniem typowych monomerów i prekursorów polimerowych. W zależności od rodzaju reaktywnych grup funkcyjnych sieciowanie może być inicjowane fotochemicznie, termicznie i przy udziale reaktywnych czynników sieciujących. Różnica polega głównie na tym, że na etapie syntezy prekursorów wprowadza się do cząsteczki ugrupowania mezogeniczne, których obecność w końcowym produkcie zasadniczo wpływa na właściwości otrzymanego materiału. Właściwości te wynikają z możliwości orientowania fragmentów mezogenicznych, tworzenia struktur uporządkowanych, co wywołuje anizotropię niektórych wielkości fizycznych. Przykład stanowią sieci otrzymywane z mezogenicznych monomerów epoksydowych. Budowę takiego monomeru przedstawiono schematycznie na rys. 2.

Rys. 2. Budowa cząsteczki mezogenicznego monomeru epoksydowego



Poza epoksydami, substancjami najczęściej stosowanymi w syntezie ciekłokrystalicznych sieci polimerowych są monomery akrylowe lub monomery zawierające reaktywne grupy cyjanianowe, maleinowe lub acetylenowe.

Badania własne

Celem prezentowanej pracy było opracowanie metody otrzymywania nowych, ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych oraz możliwie dokładne określenie ich właściwości, a także charakterystyka tworzonych faz ciekłokrystalicznych.

Cel ten realizowano w następujących etapach:

- dobór warunków syntezy ugrupowań mezogenicznych – fenoli diwodorotlenowych;

- próby otrzymania monomerów epoksydowych w reakcji addycji mezogenicznych fenoli diwodrotlenowych do adypinianu diglicydylu, ich wydzielenie i charakterystyka;
- synteza monomerów diolefinowych w estryfikacji mezogenicznych fenoli diwodrotlenowych z kwasem pent-4-enowym, określenie ich budowy i charakterystyka;
- utlenianie otrzymanych diolefin, określenie właściwości otrzymanych w ten sposób diepoksydów.

Drugi etap pracy, w którym prowadzono próby wykorzystania otrzymanych monomerów epoksydowych do syntezy anizotropowych sieci polimerowych, obejmował:

- analizę reakcji sieciowania ciekłokrystalicznych diepoksydów z wybranymi aminami aromatycznymi i dobór warunków utwardzania;
- wstępne określenie budowy produktów sieciowania.

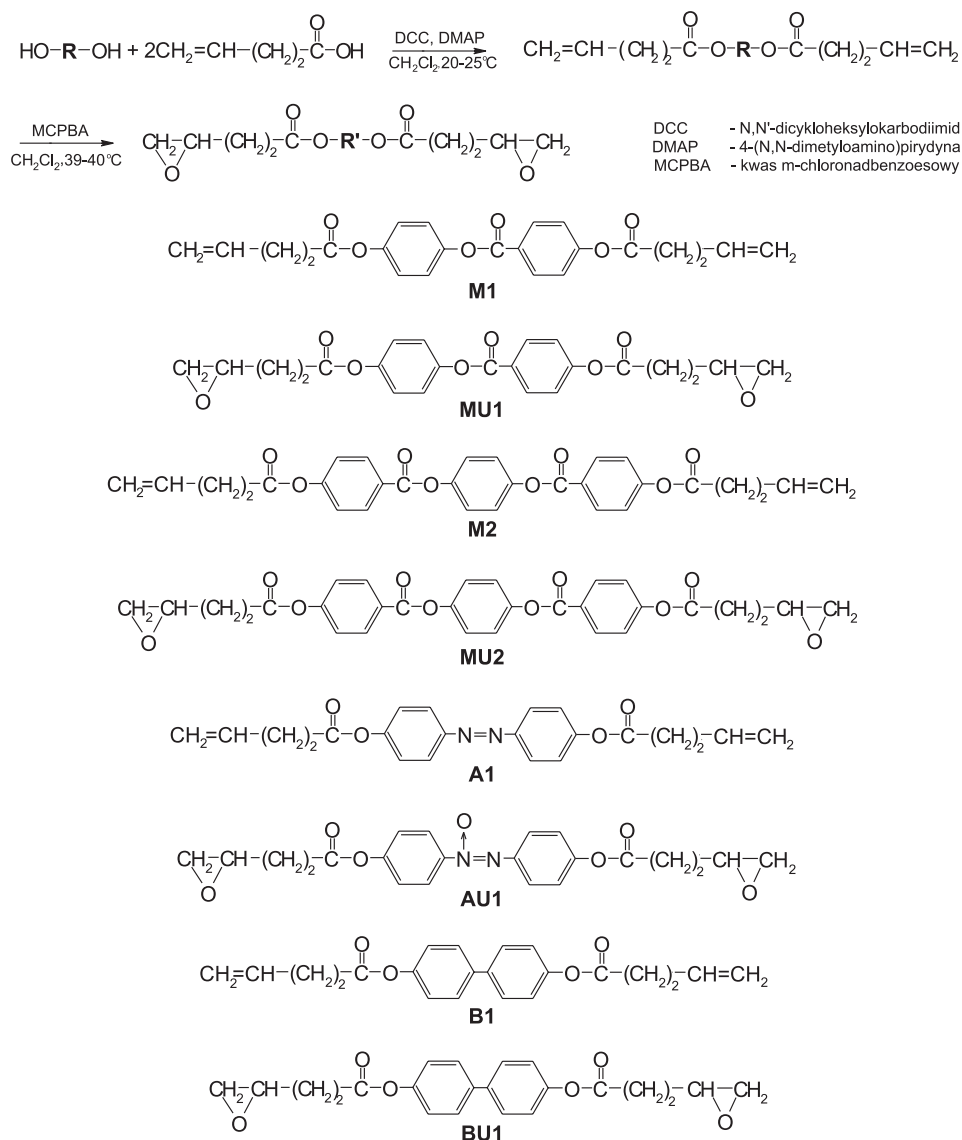
Właściwości otrzymanych monomerów, tzn. stwierdzenie obecności występowania fazy ciekłokrystalicznej, określenie zakresu temperatury występowania i typu mezofazy oraz przebieg procesu sieciowania i budowę otrzymanych produktów ustalono na podstawie analizy termooptycznej (TOA), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), obserwacji w mikroskopie polaryzacyjnym (POM) oraz szerokokątowej analizy rentgenograficznej (WAXS).

Synteza

Pierwsza stosowana w pracy metoda syntezy, w której planowano otrzymać ciekłokrystaliczne monomery epoksydowe, polegała na addycji mezogenicznych fenoli diwodrotlenowych (4-hydroksybenzoesanu 4-hydroksyfenylu lub bis(4-hydroksybenzoesanu)*p*-fenylenu) do adypinianu diglicydylu. Ponieważ metoda ta nie dała oczekiwanych produktów, nie będzie tu szczegółowo omawiana.

W dalszym etapie pracy przeprowadzono estryfikację mezogenicznych difenoli (4-hydroksybenzoesanu 4-hydroksyfenylu, bis(4-hydroksybenzoesanu) *p*-fenylenu, 4,4'-azobenzenodiolu lub bifenylu-4,4'-diolu) kwasem pent-4-enowym. Difenole otrzymano w bezpośredniej estryfikacji (lub w wyniku sprzęgania) odpowiednich prekursorów aromatycznych, a kwas pent-4-enowy w tzw. syntezie malonowej. Uzyskane mezogeniczne diolefiny (oznaczone skrótami **M1**, **M2**, **A1** i **B1**) epoksydowano następnie kwasem *m*-chloronadbenzoesowym, jak przedstawiono na rys. 3.

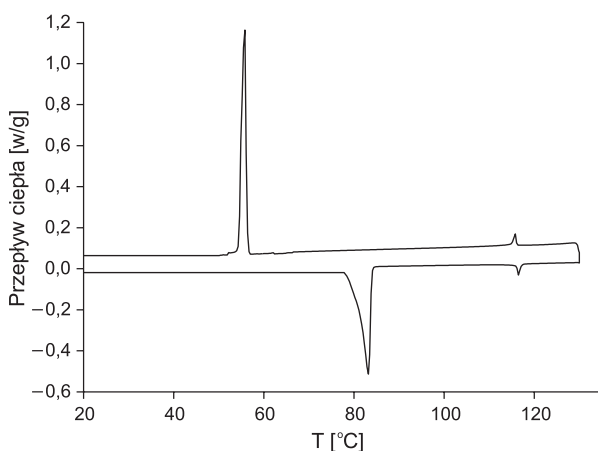
Budowę produktów potwierdzono metodami spektroskopowymi. Oznaczono liczbę epoksydową dla monomerów **MU1**, **MU2**, **AU1** i **BU1**, która we wszystkich przypadkach była zgodna z wyliczoną dla ich struktur.



Rys. 3. Schemat reakcji otrzymywania i budowa ciekłokrystalicznych monomerów diolefinowych i diepoksydowych

Budowa otrzymywanych monomerów diolefinowych i diepoksydowych, tzn. połączenie sztywnych ugrupowań mezogenicznych z giętkimi spacerami sugerowała, że związki te mogą być termotropowymi ciekłymi kryształami. Właściwości te charakteryzowano na podstawie opisanych dalej analiz. Na krzywych DSC, rejestrowanych w czasie grzania, przemiany typu ciało stałe ↔ ciecz krystaliczna i ciecz krystaliczna ↔ ciecz izotropowa są widoczne jako piki

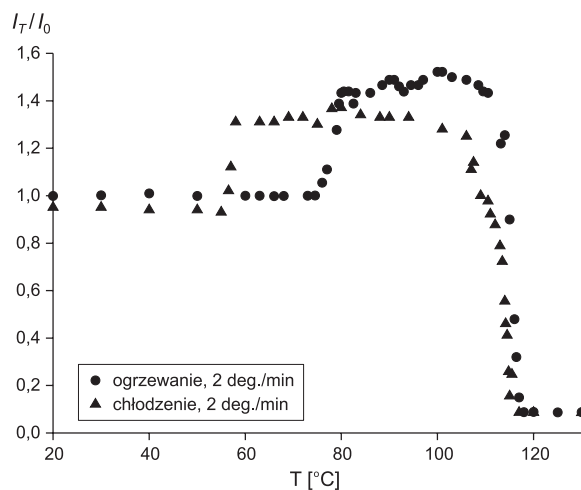
endotermiczne, a w czasie chłodzenia przemianom tym towarzyszy efekt egzotermiczny. Na termogramach są widoczne także efekty termiczne związane ze zmianami rodzaju struktury ciekłokrystalicznej i struktury wewnętrznej w kryształach. Wyniki analizy termicznej (DSC) uzupełnione obserwacjami w mikroskopie polaryzacyjnym i analizą rentgenograficzną pozwoliły na określenie typów tworzonych mezofaz. W pracy wykonano także analizę termooptyczną. Metoda ta ma duże znaczenie, zwłaszcza przy wyznaczaniu dokładnych wartości temperatury przejść fazowych. Na krzywych TOA obrazujących zależność $I_T/I_0 = f(T)$ (gdzie I_T jest natężeniem światła spolaryzowanego przechodzącego przez próbkę w badanej temperaturze, a I_0 natężeniem światła w temperaturze odniesienia) przemiany fazowe są widoczne jako nieciągłości. Dalej przedstawiono przykładowe termogramy DSC (rys. 4. i 8.), krzywe TOA (rys. 5. i 9.) oraz obrazy uzyskane metodami mikroskopową (rys. 6. i 11.) i rentgenograficzną (rys. 7. i 10.), wykonane dla nematycznego monomeru **MU1** i smektycznego **BU1**.



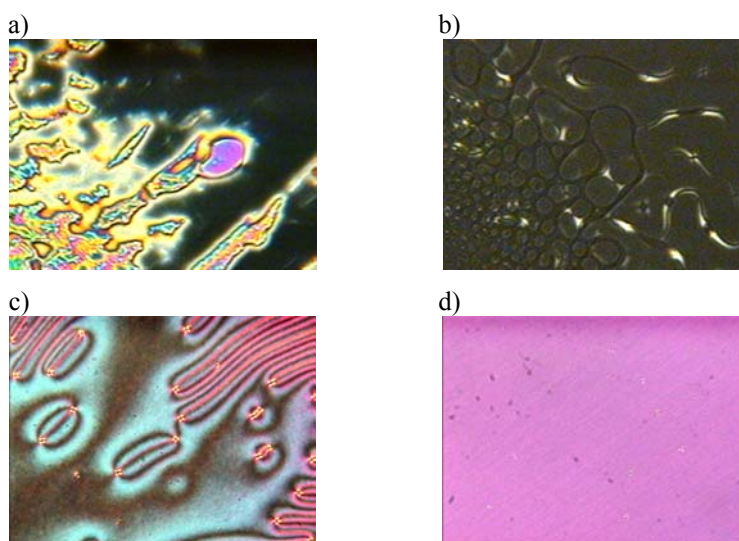
Rys. 4. Termogram DSC monomeru **MU1**; szybkość ogrzewania i chłodzenia 2 deg./min

Ustalono, że **MU1** jest ciekłym kryształem termotropowym w zakresie temperatury 78-116°C podczas ogrzewania i 115-57°C w trakcie chłodzenia.

W trakcie ogrzewania, po przejściu w stan mezofazy, cząsteczki monomeru **MU1** mają naturalną tendencję do układania się prostopadle do warstw ograniczających i tworzenia tekstury homeotropowej. Obserwowany obraz jest jednolicie czarny, charakterystycznie migający (rys. 6a). Przejściu w stan cieczy izotropowej towarzyszy utworzenie tekstury smugowej z tzw. kroplami nematyków (rys. 6b). Podczas chłodzenia, w trakcie przejścia cieczy izotropowej w ciekły kryształ powstaje najpierw tekstura typu schlieren (rys. 6c), a w temperaturze 111,5-110°C powstaje tekstura homeotropowa, stabilna do momentu krystalizacji, gdyż obniżeniu temperatury sprzyja wzrost uporządkowania ciekłego kryształu. Natomiast w komórce z porządkującym „rubbingiem” w stanie ciekłokrystalicznym obraz jest jednobarwny, charakterystyczny dla całkowicie planarnie zorientowanej cienkiej warstwy ciekłego kryształu (rys. 6d).



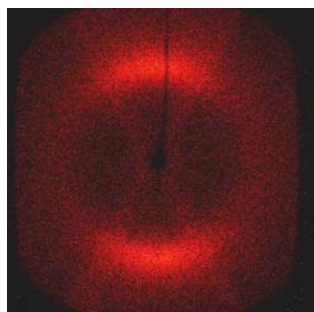
Rys. 5. Wykres TOA dla monomeru **MUI**



Rys. 6. Tekstury monomeru **MUI** (powiększenie 80×): a) proces powstawania tekstury homeotropowej, temp. 78°C, topnienie kryształów; b) tekstura smugowa z kroplami nematyków, temp. 115,5°C, izotropizacja; c) tekstura typu schlieren, temp. 113°C, chłodzenie; d) tekstura planarna, temp. 100°C, ogrzewanie

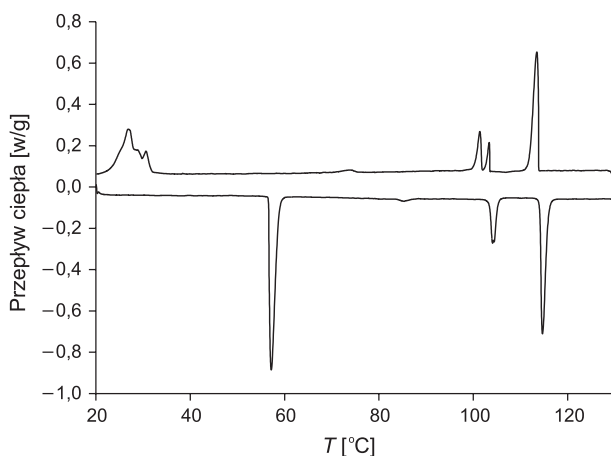
Obraz dyfrakcyjny (rentgenogram) monomeru **MUI** (rys. 7.) w fazie ciekłokrystalicznej, uzyskany po umieszczeniu próbki w polu magnetycznym, zawiera dwa pierścienie położone przy różnych kątach rozpraszania. Szerokokątny pierścień dyfrakcyjny nie jest równomierny (pełny) i składa się z dwóch części o kształcie sierpa, z maksimum przy 180°. Świadczy to o wewnętrznym upo-

rządkowaniu próbki. Brak innych maksimów dyfrakcyjnych oznacza, że w badanej próbce nie ma uporządkowania na wyższym poziomie, a więc badany monomer jest nematykiem.



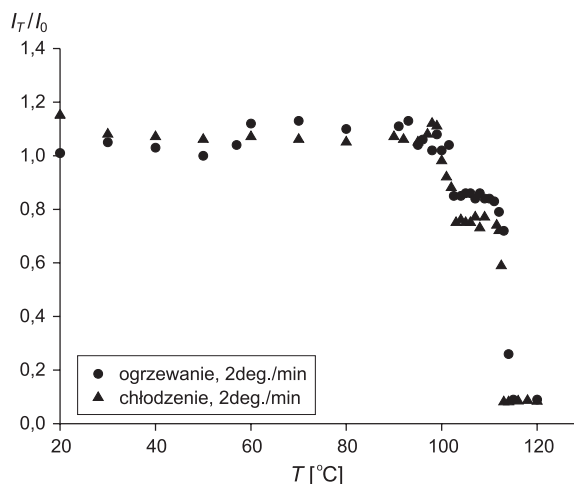
Rys. 7. Rentgenogram monomeru **MUI** (faza nematyczna – 100°C, chłodzenie)

Na termogramie DSC monomeru **BU1** (rys. 8.) zarówno w czasie grzania, jak i chłodzenia, oprócz przemian w ciekły kryształ i ciecz izotropową występują dodatkowe efekty cieplne, związane ze zmianami w uporządkowaniu struktury kryształu (w temperaturze ok. 58 i 84°C w czasie grzania oraz w 25 i 70°C w trakcie chłodzenia). Zmiany te są znacznie mniej wyraźne na krzywej TOA (rys. 9.).



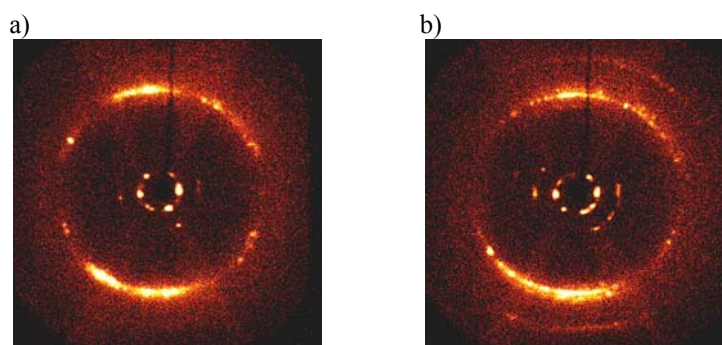
Rys. 8. Termogram DSC monomeru **BU1**; szybkość ogrzewania i chłodzenia: 2 deg./min

Jak ustalono na podstawie analizy rentgenograficznej i obserwacji mikroskopowych, **BU1** jest smektykiem w zakresie temperatury 103-114°C podczas ogrzewania i w 113,2-99,5°C podczas chłodzenia. Podczas chłodzenia zaobserwowano obecność dwóch rodzajów struktur smektycznych, które w czasie ogrzewania nie były widoczne z powodu zbyt małej różnicy temperatury tych przejść.



Rys. 9. Wykres TOA dla monomeru **BU1**

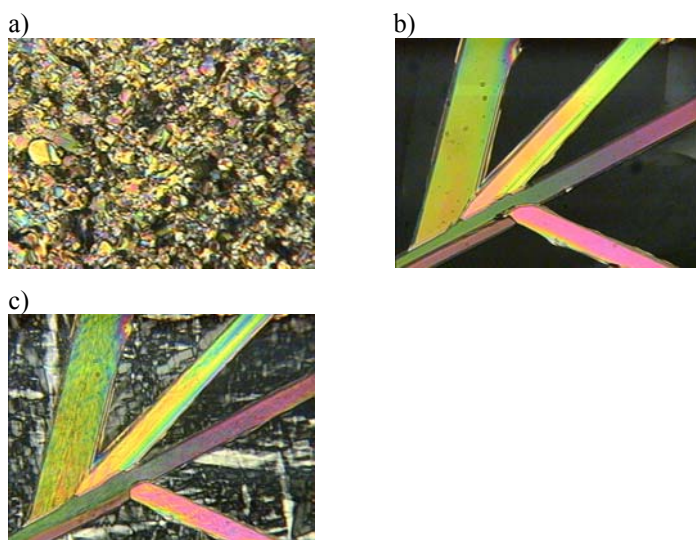
Analiza rentgenograficzna wykonana podczas chłodzenia w temperaturze 106 i 102°C (rys. 10.), czyli, jak wynika z termogramu DSC, w dwóch różnych stanach mezomorficznych, pozwoliła na określenie typów tworzonych faz smektycznych.



Rys. 10. Rentgenogramy monomeru **BU1**: a) faza smektyczna S_B , 106°C, chłodzenie; b) faza smektyczna S_E , 102°C, chłodzenie

Tekstury monomeru **BU1** w stanie ciekłokrystalicznym porównano z tekstu-rami opisanymi w literaturze. W czasie ogrzewania, w zakresie mezofazy obserwowano dla **BU1** teksturę przypominającą teksturę mozaikową, występującą m.in. dla smektyków typu B (rys. 11a). Natomiast podczas chłodzenia, w temperaturze 113,2-102,8°C, tekstura obserwowana dla **BU1** przypomina teksturę z podwójnie załamującymi światło granicami pomiędzy obszarami pseudoizotropowymi. Jest ona także charakterystyczna dla smektyków typu B (rys. 11b). W temperaturze ok. 104°C obraz mikroskopowy się zmienia. Zmianie ulega zwłaszcza wygląd obszarów pseudoizotropowych, w których cząsteczki zaczy-

nają przyjmować ułożenie częściowo planarne (rys. 11c). Obraz mikroskopowy monomeru **BU1** w temperaturze 102,8-99,5°C przypomina teksturę, jaką przypisuje się smektykom typu E.



Rys. 11. Tekstury monomeru **BU1** (powiększenie 80×): a) S_B , tekstura mozaikowa, temp. 110°C, ogrzewanie; b) S_B , temp. 106°C, chłodzenie; c) S_E , temp. 102°C, chłodzenie

Podobne analizy wykonano dla pozostałych mezogenicznych diepoksydów, a także dla ich diolefinowych prekursorów. W tabeli 1. zebrano dane dotyczące temperatury i entalpii przejść fazowych tych monomerów.

Tabela 1. Temperatura [°C] i entalpia przejść fazowych (podana w nawiasach w kJ/mol) mezogenicznych monomerów diolefinowych **M1**, **M2**, **A1**, **B1**, **MU1**, **MU2**, **AU1** i **BU1**

Mono- mer	Temperatura i entalpia przejść fazowych podczas ogrzewania	Temperatura i entalpia przejść fazowych podczas chłodzenia
M1	K 82,5 (15,09) N 116 (1,11)I	I 115 (-0,87) N 73,5 (-13,60) K
M2	K 165 (21,88) N 275*(1,80)I	N 160,5** (-21,78) K
A1	K 131,5 (21,16) I	I 130,5 (-0,47) N 129,5 (-20,31) K
B1	K 126,8 (16,83) I	I 126,2 (-16,68) K
MU1	K 78 (16,96) N 116 (0,57) I	I 115 (-0,64) N 57 (-15,09) K
MU2	K 168 (27,09) N 276,5*(1,00) I	N 157** (-24,23) K
AU1	K 105 (22,01) N 143(0,49) I	I 141 (-0,40) N 93,5 (-21,62) K
BU1	K 103 (3,08) S_B 114 (8,48) I	I 113,2 (-8,30) S_B 102,8 (-0,92) S_E 99,5 (-2,00) K

* początek degradacji termicznej;

** podczas chłodzenia po wcześniejszym ogrzaniu do 200°C.

Faza: K – krystaliczna; I – izotropowa; N – nematyk; S_B – smektyk B; S_E – smektyk E.

Sieciovanie ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych

W kolejnym etapie pracy przebadano reakcję sieciovania monomerów epoksydowych wybranymi utwardzaczami, którymi były diaminy aromatyczne: *p*-fenylenodiamina (**PDA**), 4,4'-diaminodifenylometan (**DDM**) i 4,4'-oksyfenylenodiamina (**DDE**). Wybór czynników sieciovujących wynikał stąd, że aminy te są reaktywne dopiero w temperaturze, w której badane monomery mają właściwości mezomorficzne.

Aby określić warunki utwardzania dla układu monomer diepoksydowy/diamina aromatyczna wykonano analizy DSC podczas ogrzewania oraz w stałej temperaturze. Rejestrowano także zmiany tekstury zachodzące podczas sieciovania. Obserwacje prowadzono dla warstwy reagującej kompozycji grubości 20 μm , umieszczonej pomiędzy dwoma gładkimi szkiełkami lub w komórce z porządkującą warstwą poliimidową (tzw. „rubbing”), wymuszającą planarne ułożenie cząsteczek.

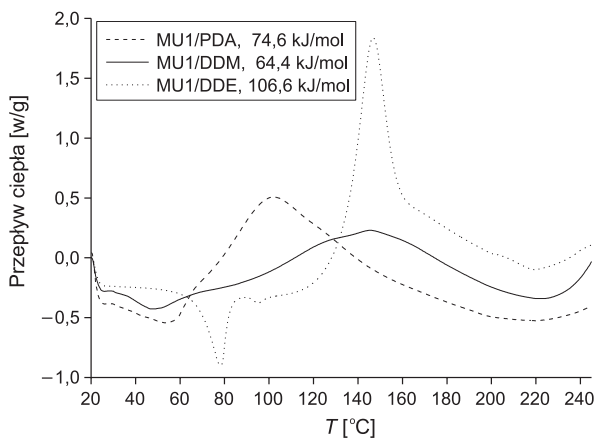
Ponieważ reakcja utwardzania monomerów epoksydowych jest reakcją egzotermiczną, proces ten może być rejestrowany przez DSC. W ten sposób można wstępnie oszacować reaktywność wybranego układu i wyznaczyć wartość entalpii procesu (podane wartości $-\Delta H$ odnoszą się do jednego mola grup epoksydowych). Na rysunku 12. przedstawiono uzyskane termogramy DSC układów **MU1/PDA**, **MU1/DDM** i **MU1/DDE**. Podano także wyznaczoną wartość entalpii reakcji sieciovania ($-\Delta H$) układu monomer epoksydowy/diamina aromatyczna. Uzyskane wartości odpowiadały danym literaturowym.

Wykonane analizy pozwoliły na wstępne określenie reaktywności badanych układów. Następnie wykonano analizy DSC kompozycji w warunkach izotermicznych. Próbkę umieszczano w celce pomiarowej aparatu, ogrzanej wcześniej do żądanej temperatury. Krzywe izotermiczne dla wszystkich kompozycji **MU1** wykonano w temperaturze 80, 90, 100 lub 110°C. W tych warunkach monomer **MU1** ma właściwości ciekłokrystaliczne. Dodatkowo wykonano także analizę w temperaturze 120°C. Termogramy kompozycji monomeru **MU1** wykonane w warunkach izotermicznych przedstawiono na rys. 13. dla układu z **DDM**.

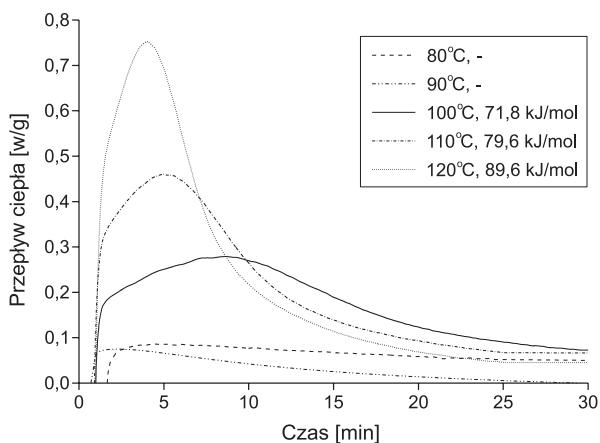
Jak wynika z termogramu ogrzanie próbek kompozycji **MU1/DDM** do 100, 110, 120°C zainicjowało reakcję. Po około 1 min od rozpoczęcia pomiarów na krzywych DSC pojawił się pik egzotermiczny świadczący o przebiegu procesu utwardzania. Reakcja nie przebiegała natomiast w 80 i 90°C. Podobne analizy wykonano dla wszystkich badanych kompozycji.

Utwardzanie monomerów ciekłokrystalicznych powinno przebiegać w temperaturze, w której mają one właściwości mezomorficzne, gdyż reakcja prowadzona w temperaturze powyżej temperatury izotropizacji monomeru daje zwykle produkty o strukturze izotropowej. Na podstawie wykonanych analiz DSC, po oszacowaniu reaktywności badanych układów oraz uwzględniając właściwości

monomerów (zakres ciekłokrystaliczności) ustalono warunki procesu utwardzania (tab. 2.). W celu zwiększenia stopnia przereagowania grup funkcyjnych, po sieciowaniu w dobranych warunkach, próbki wygrzewano dodatkowo w wyższej temperaturze.



Rys. 12. Termogramy DSC kompozycji **MU1/PDA**, **MU1/DDM**, **MU1/DDE**; szybkość ogrzewania 10 deg./min



Rys. 13. Termogramy DSC kompozycji **MU1/DDM** – pomiary izotermiczne

Stopień przereagowania grup epoksydowych i aminowych oszacowano na podstawie analizy widm FT-IR usieciowanych produktów. W widmach wszystkich kompozycji stwierdzono prawie całkowity zanik pasm przy 916 i 854-841 cm^{-1} , charakterystycznych dla grup epoksydowych, wskazujący na zaawansowany stopień przereagowania składników kompozycji.

Pierwszy etap utwardzania ciekłokrystalicznych monomerów diepoksydowych **MU1**, **MU2**, **AU1** i **BU1** wybranymi diaminami aromatycznymi przeprowadzono w temperaturze, w której monomery miały właściwości ciekłokrystaliczne. Na podstawie obserwacji w mikroskopie polaryzacyjnym stwierdzono

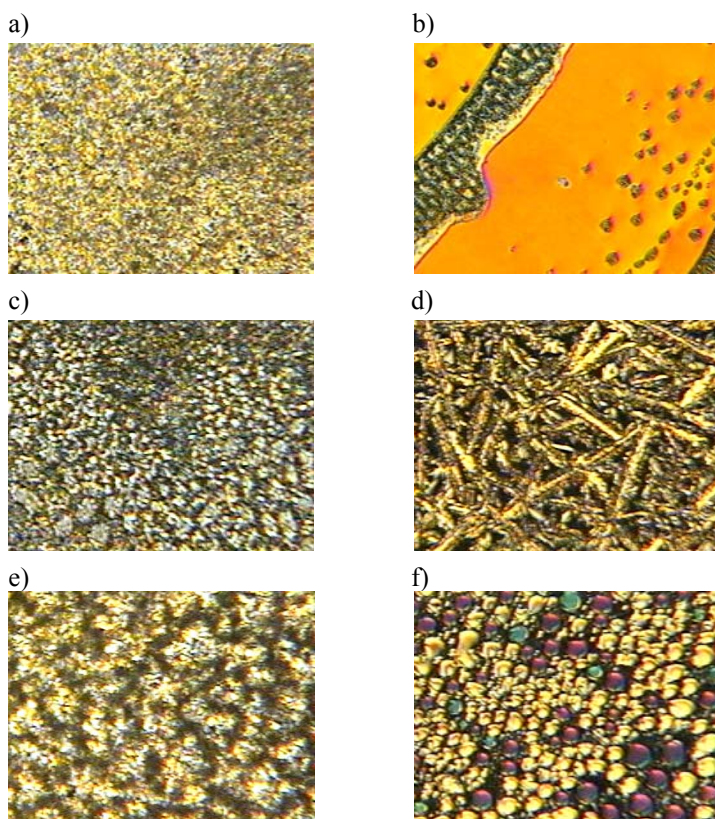
jednak, że dodatek stechiometrycznych ilości utwardzacza w większości wypadków spowodował, że po ogrzaniu do temperatury sieciowania próbki stawały się całkowicie izotropowe. Jedynie dla kompozycji z monomerem **MU2** obserwowano podczas ogrzewania powstawanie stabilnej fazy ciekłokrystalicznej. Wynika to zapewne z faktu, że monomer **MU2** ma największą masę molową, a dodatek stechiometrycznych ilości utwardzacza dla tego monomeru stanowi najmniejszy udział masowy w kompozycji. Reakcja sieciowania większości badanych kompozycji **MU1**, **AU1** i **BU1** prowadziła w efekcie do powstawania struktur anizotropowych. Podczas sieciowania kompozycji monomerów **MU1**, **AU1** i **BU1** w trakcie ogrzewania do temperatury sieciowania próbki w formach aluminiowych stawały się przezroczyste, co świadczy o ich izotropizacji. Ogrzewanie i przebieg reakcji sieciowania stopniowo powodował wzrost lepkości układów i pojawienie się charakterystycznego zmętnienia. Jedynie kompozycje **MU1/PDA** i **AU1/PDA** do końca procesu sieciowania pozostawały przezroczyste. Natomiast próbki kompozycji **MU2** po stopieniu i ogrzaniu do temperatury sieciowania były „mleczne”, a po ok. 10-15 min przezroczystość próbek wyraźnie malała. Klasyczne żywice epoksydowe pozostają przejrzyste przez cały czas sieciowania.

Tabela 2. Ustalone warunki utwardzania ciekłokrystalicznych monomerów diepoksydowych **MU1**, **MU2**, **AU1** i **BU1**

Kompozycja: monomer/amina	Sieciowanie: temperatura /czas	Dotwardzanie: temperatura /czas
MU1/PDA	100°C/4 godz.	140°C/2 godz.
MU1/DDM	110°C/4 godz.	140°C/2 godz.
MU1/DDE	110°C/4 godz.	140°C/2 godz.
MU2/PDA	180°C/4 godz.	200°C/2 godz.
MU2/DDM	180°C/4 godz.	200°C/2 godz.
MU2/DDE	180°C/4 godz.	200°C/2 godz.
AU1/PDA	110°C/4 godz.	150°C/2 godz.
AU1/DDM	120°C/4 godz.	150°C/2 godz.
AU1/DDE	120°C/4 godz.	150°C/2 godz.
BU1/PDA	110°C/4 godz.	140°C/2 godz.
BU1/DDM	110°C/4 godz.	140°C/2 godz.
BU1/DDE	110°C/4 godz.	140°C/2 godz.

Na rysunku 14. przedstawiono przykładowo mikrofotografie tekstur kompozycji utwardzanych pomiędzy szkiełkami, bez (rys. 14a, c i e) i z warstwą porządkującą (rys. 14b, d i f). Dla tych układów struktura po usieciowaniu zależy od budowy powierzchni, na której przeprowadzono utwardzanie. Wydaje się, że przebieg utwardzania w komórce z warstwą porządkującą zwiększa uporządek

kowanie w otrzymywanym materiale, np. dla kompozycji **MU2/PDA** w komórce z warstwą porządkującą w wyniku sieciowania zostało częściowo „zamrożone” planarne ułożenie cząsteczek nematycznego monomeru (jednobarwne obszary na rys. 14b). Z kolei tekstura kompozycji **MU2/DDE** (rys. 14f) sieciowanej w komórce z warstwą porządkującą przypomina teksturę kroplową nematyków – są widoczne anizotropowe, jednobarwne obszary w kształcie kulistych plamek. Tekstury te nie zmieniały się po ochłodzeniu i ogrzaniu do temperatury 275-280°C, w której badane próbki ulegały degradacji.



Rys. 14. Tekstury utwardzonych kompozycji **MU2/PDA** (a, b), **MU2/DDM** (c, d) i **MU2/DDE** (e, f); powiększenie 80×, temp. 25°C

Rentgenogramy tych kompozycji po usieciowaniu są jednak trudne do interpretacji. Wskazują one na złożoną budowę produktu, o znacznym udziale fazy krystalicznej, w którym trudno doszukać się uporządkowania charakterystycznego dla układów mezomorficznych. Wykonano je jednak dla kompozycji sieciowanych bez udziału porządkującego pola sił (w formach aluminiowych),

a w takim wypadku, jeśli zostałyby zamrożony porządek ciekłokrystaliczny, to raczej o charakterze wielodomenowym.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że sieciowanie ciekłokrystalicznych monomerów epoksydowych diaminami aromatycznymi może w konsekwencji dać materiały o właściwościach anizotropowych. Ważna przy tym jest „wielkość” sztywnego fragmentu monomeru – mezogenu i rodzaj tworzonej mezofazy. Użycie aminy **PDA**, która charakteryzuje się największą reaktywnością spośród wybranych powoduje, że w produktach nie pojawiają się struktury anizotropowe dla monomerów o mniejszych mezogenach i tworzących układy nematyczne. Natomiast dla układów zawierających „silne” mezogeny lub tworzących smektyczne uporządkowanie takie struktury się pojawiają, mimo że na początku procesu zostaje zaburzony porządek ciekłokrystaliczny (kompozycje monomeru **BU1**). Użycie zbyt reaktywnego utwardzacza i wysoki efekt egzotermiczny procesu, zwłaszcza w jego pierwszym etapie (tworzenia prepolimeru), może spowodować zanik uporządkowania cząsteczek nematycznych monomerów o małych mezogenach i w konsekwencji niewystępowanie struktury anizotropowej. Z kolei sieciowanie nematycznego **MU2**, który zawiera największy fragment mezogeniczny, w komórce z warstwą porządkującą wskazuje na częściowe zachowanie planarnego ułożenia molekuł w czasie tego procesu (widoczne szczególnie dla kompozycji **MU2/PDA** i **MU2/DDE**).

Proces utwardzania i tworzenie trwałych kowalencyjnych wiązań sieciujących narzuca ułożenie mezogenicznych cząsteczek w przestrzeni w strukturze sieci. Ponieważ próbki w formach aluminiowych były sieciowane bez pola sił (najczęściej stosuje się pole magnetyczne), które zapewniłoby jednorodne ułożenie molekuł, a próbka ma grubość ok. 0,5 mm, proces zachodzi prawdopodobnie w domenach. Ostatecznie powstaje produkt o skomplikowanej nieregularnej budowie. Obecność sztywnych fragmentów w strukturze sieci w większości badanych układów nadaje im jednak właściwości anizotropowe.

Podsumowanie

W poszukiwaniu układów polimerowych zdolnych do samoorganizacji na poziomie molekularnym opracowano metody syntezy ciekłokrystalicznych monomerów diepoksydowych oraz prowadzono próby ich utwardzania. Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań można streścić w następujących punktach.

1. Difenole, zawierające układ dwóch lub trzech pierścieni fenyłowych, połączonych wiązaniami estrowymi lub grupą azową i azoksy, a także układ bifenylu mogą być wykorzystane w syntezie ciekłokrystalicznych monomerów diepoksydowych.
2. Synteza monomerów diepoksydowych, za pośrednictwem ich diolefinowych prekursorów, pozwoliła na otrzymanie związków o wysokiej czystości, z wyraźnie występującymi przemianami fazowymi, związanymi z przejściem do

- i z mezofazy. Wyjątek stanowią monomery diolefinowy i diepoksydowy, zawierające układ trójpierścieniowy, które ulegają rozkładowi przed osiągnięciem temperatury izotropizacji (ok. 270°C).
3. Monomery zawierające mezogeny z grupą estrową, azową i azoksy tworzą fazę nematyczną. Z kolei, w wypadku monomerów otrzymanych z ugrupowaniem bifenyłu, obserwuje się wyżej zorganizowany porządek ciekłokrystaliczny (fazy smektyczne typu B i E). W tym ostatnim wypadku decydujący wpływ na właściwości ciekłokrystaliczne ma obecność w cząsteczce grup epoksydowych.
 4. Metoda, w której wykorzystywano addycję mezogenicznych difenoli do adypinianu diglicydyłu, nie dała w rezultacie produktów o oczekiwanych właściwościach ciekłokrystalicznych, z uwagi na polidispersyjność produktów reakcji oraz, prawdopodobnie, z powodu zbyt małego udziału sztywnych segmentów w cząsteczkach monomerów.
 5. Ciekłokrystaliczne monomery diepoksydowe ulegają reakcji sieciowania z użyciem diamin aromatycznych, a proces utwardzania przebiega podobnie jak reakcja utwardzania z udziałem typowych (dianowych) monomerów diepoksydowych.
 6. Podczas prób sieciowania mezogenicznych monomerów diepoksydowych, prowadzonych w temperaturze istnienia mezofazy stwierdzono, że porządek ciekłokrystaliczny pozostaje w znacznej mierze zachowany. Wniosek ten może być ostatecznie potwierdzony podczas utwardzania w polu siłowym, które zapewni makroskopowy zasięg uporządkowania.

Literatura

1. McArdle C.B. (ed.), *Side Chain Liquid Crystal Polymers*. Blackie and Son Ltd, Glasgow 1989.
2. Ciferri A. (ed.), *Liquid Crystallinity in Polymers, Principles and Fundamental Properties*. VCH Publisher, 1991.
3. Donald A.M. Windle A.H., *Liquid Crystalline Polymers*. Cambridge University Press, 1992.
4. Shibaev V.P., Lam L. (ed.), *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, Springer-Verlag, New York 1994.
5. Tai-Shung Chung (ed.), *Thermotropic Liquid Crystal Polymers: Thin-film Polymerization, Characterization, Blends and Applications*. Technomic Publ., Lancaster 2001.
6. Florjańczyk Z., Penczek S., *Chemia polimerów*, t. III. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
7. Brostow W., *Polym.*, **31**, 979 (1990).
8. Ober Ch.K., Jin J.I., Lenz R.W., *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 103 (1984).
9. Dobb M.G., McIntyre J.E., *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 61 (1984).
10. Finkelmann H., Rehage G., *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 99 (1984).

11. Shibaev V.P., Platé N.A., *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 173 (1984).
12. Mormann W., Bröcher M., *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 853 (1998).
13. Rozenberg B.A., *Adv. Polym. Sci.*, **75**, 113 (1986).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SELECTED EPOXY MONOMERS WITH MESOGEN

S u m m a r y

Four mesogenic epoxy monomers and their olefinic precursors are described. These compounds have not been yet described in literature. The temperature of mesophase of these monomers were determined and textures in the liquid crystalline state recorded. The structure of the monomers and their selected structural parameters (e.g. size, dipole moments, energy of isolated molecule) have been calculated. Samples of the monomers were forwarded to measurements of dielectric properties. The relative rate of cross-linking and degree of conversion during curing were estimated. Thermal and optical properties of cured samples were evaluated. Anisotropic structure of cured compositions of mesogenic monomers were also confirmed.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w lutym 2004 r.

Dorota NARÓG
Politechnika Rzeszowska

KATALIZOWANA KOMPLEKSAMI METALI PRZEJŚCIOWYCH AKTYWACJA TLENU CZĄSTECZKOWEGO W REAKCJACH UTLENIANIA WYBRANYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH*

Praca miała na celu przebadanie labilnych kompleksów żelaza (III, II) jako aktywatorów tlenu cząsteczkowego w reakcjach utleniania węglowodorów nienasyconych, jak również zbadanie wpływu antyutleniaczy na tego typu procesy. Podjęto również próby ustalenia fizykochemicznych właściwości stosowanych antyutleniaczy oraz opracowanie metod oceny ich właściwości antyutleniających.

Wprowadzenie

Procesy utleniania związków organicznych są szeroko stosowane w przemyśle chemicznym, pracach badawczych i w praktyce laboratoryjnej. W procesach utleniania wymagających wysokiej selektywności jako utleniacze są zwykle stosowane sole lub tlenki metali przejściowych. Otrzymuje się wówczas, oprócz pożądaných związków organicznych również produkty uboczne, będące często substancjami niebezpiecznymi. Ze względów ekologicznych i ekonomicznych dąży się do zastąpienia istniejących technologii przez tzw. technologie „czyste”, które w produktach ubocznych nie zawierają związków uciążliwych czy wręcz szkodliwych dla środowiska naturalnego. Wśród tych technologii duże znaczenie mają te, które wykorzystują tlen cząsteczkowy i wodoronadtlenki do utleniania substratów organicznych.

* Autoreferat pracy doktorskiej wykonanej pod opieką naukową dr. hab. inż. Andrzeja Sobkowiaka, prof. PRz, przedstawiony Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej podczas obrony publicznej w dniu 17.12.2003 r.

Recenzenci pracy: prof. dr hab. Henryk Scholl – Wydział Fizyki i Chemii, Uniwersytet Łódzki; prof. dr hab. Piotr Sobota – Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski; dr hab. inż. Maria Kopacz, prof. PRz – Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska.

Tlen cząsteczkowy oraz wodoronadtlenki są bardzo atrakcyjnymi utleniaczami związków organicznych, gdyż jedynym produktem ubocznym w wypadku ich użycia jest woda. Problem stanowi jednak relatywnie mała reaktywność tlenu w stosunku do większości związków organicznych. Aby tlen cząsteczkowy i nadtlenek wodoru mogły spełniać role utleniaczy, muszą być aktywowane. Najważniejszą grupę aktywatorów stanowią kompleksy metali przejściowych.

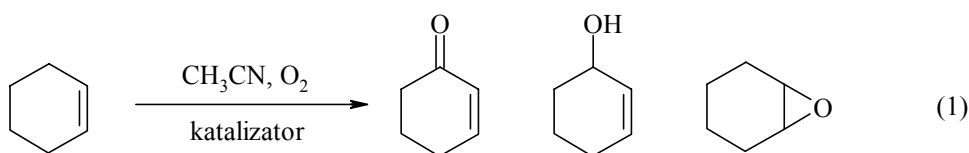
Tlen cząsteczkowy oraz nadtlenek wodoru ulegają w obecności kompleksów metali wielu interesującym przemianom, w wyniku których powstaje szeroka gama adduktów tych kompleksów z tlenem, będących czynnikami reakcyjnymi. Reaktywność i selektywność tych czynników może być dostosowywana do osiągnięcia najkorzystniejszych warunków procesów utleniania przez zmianę otoczenia koordynacyjnego jonu metalu, głównie na skutek doboru odpowiedniego liganda i rozpuszczalnika. Mechanizmy tych procesów są szeroko badane w celu lepszego zrozumienia i kontrolowania reaktywności oraz selektywności reakcji utleniania związków organicznych. Brak jest jednak w dalszym ciągu jednolitej teorii aktywacji tlenu i mechanizmu procesu utleniania.

Węglowodory nienasycone stanowią ciekawą grupę związków, których utlenianie może prowadzić do wytwarzania wielu produktów interesujących z punktu widzenia przemysłu, jak również przyczynić się do wyjaśnienia mechanizmów wielu istotnych procesów zachodzących w żywych organizmach. Obecność wiązania nienasyconego w związkach o znaczeniu biologicznym jest uważana za przyczynę ich degradacji pod wpływem reaktywnych form tlenu (RFT). Rolę w niwelowaniu skutków RFT w organizmie pełnią enzymy, jak również związki małowcząsteczkowe, określane mianem niskocząsteczkowych antyoksydantów.

Analiza i omówienie wyników

Badanie procesu utleniania cykloheksenu tlenem cząsteczkowym

W acetonitrylu jony żelaza (II) i żelaza (III) hydratowane lub solwatowane przez cząsteczki rozpuszczalnika oraz labilne kompleksy żelaza (II, III) katalitycznie aktywują tlen cząsteczkowy w reakcji utleniania cykloheksenu (*c*-C₆H₁₀) do ketonu [cykloheksen-3-on; *c*-C₆H₈(O)], alkoholu [cykloheksen-3-ol; *c*-C₆H₉OH] i epoksydu [tlenek cykloheksylu; *c*-C₆H₁₀O] [1].



Jak wynika z danych zawartych w tab. 1. układ 1 mM [Fe^{III}(bpy)₂]³⁺_{aq} /O₂ (1 atm)/1 M *c*-C₆H₁₀ jest najbardziej reaktywny. Użycie powietrza (0,21 atm O₂)

zamiast tlenu zmniejsza szybkość reakcji. Zmniejszenie ilości zastosowanego katalizatora (0,05 mM) powoduje zmniejszenie ilości otrzymywanych produktów do 39 mM w czasie 24 h, zwiększenie stężenia katalizatora, 2 mM, również zmniejsza szybkość reakcji. Obecność dodatkowych ilości liganda (2,2'-bipirydylu lub wody, tab. 1., wiersze 4-6) powoduje zahamowanie reakcji utleniania substratu tlenem cząsteczkowym, dodanie do tego układu reakcyjnego 10 mM H_3O^+ wywołuje słabszy efekt inhibujący (reakcja ulega całkowitemu zahamowaniu dopiero po dodaniu 100 mM H_3O^+). Nadmiar wody inhibuje bardziej powstawanie jako produktu reakcji ketonu niż alkoholu. Przedstawione wyniki procesu utleniania cykloheksenu tlenem cząsteczkowym sugerują, że jony żelaza (III) są redukowane przez substrat.

Tabela 1. Utlenianie cykloheksenu ($c\text{-C}_6\text{H}_{10}$) do ketonu [$c\text{-C}_6\text{H}_8(\text{O})$], alkoholu [$c\text{-C}_6\text{H}_9\text{OH}$] i epoksydu [$c\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O}$] tlenem cząsteczkowym katalizowane kompleksami żelaza

Lp.	Katalizator ^a [1 mM]	Produkty [mM \pm 5%] ^b			
		1 M $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$			
		keton	alkohol	(on/ol) ^c	epoksy
1	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$; Ar	0,2	2,0	(0,1)	0,0
2	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$; powietrze	4,9	8,4	(0,6)	0,0
3	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$	51[21]^d	42[29]^d	(1,2)	3,1[0,5]^d
4	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$ / 7 bpy	5,9	0,9	(6,6)	0,0
5	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$ / 10 H_3O^+	45[10] ^d	45[13] ^d	(1,0)	0,0
6	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$ / 2% H_2O	22[8,8] ^d	31[13] ^d	(0,9)	0,0
7	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_6]^{3+}$	33[1,7]^d	12[0,6]^d	(2,8)	0,0
8	0,05 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$	26	13	(2,0)	0,0
9	2 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$	19[10] ^d	24[18] ^d	(0,8)	0,0
10	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{2+}$	0,2	0,1	(2,0)	0,0
11	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]_{\text{MeCN}}^{2+}$ ^e	21 ^d	14 ^d	(1,5)	1,6 ^d
12	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_6]^{2+}$	35[5,4]^d	16[6,1]^d	(2,2)	0,1

^a katalizator przygotowany in situ przez zmieszanie $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w acetonitrylu z 2,2'-bipirydylem;

^b mieszanina katalizatora i $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ w 10 cm³ MeCN (25°C) nasycana O_2 (1 atm) lub powietrzem do zainicjowania reakcji, produkty reakcji analizowano po 24 h;

^c stosunek produktów $c\text{-C}_6\text{H}_8(\text{O})$ do $c\text{-C}_6\text{H}_9\text{OH}$;

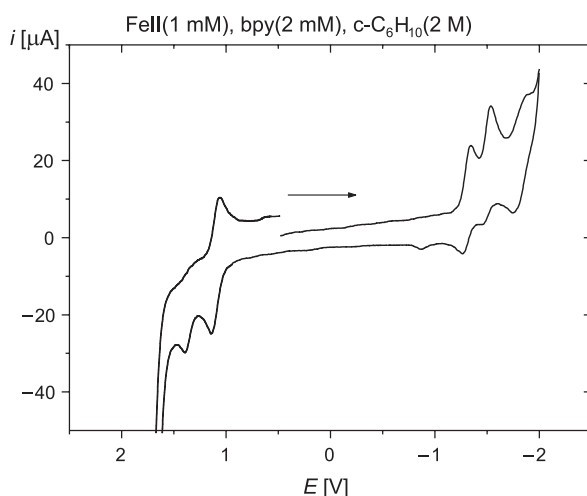
^d czas reakcji 1 h;

^e katalizator przygotowany in situ z $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)_2$ w MeCN; czas reakcji 1h [2].

W układzie 1 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$ /argon/1M $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ obserwuje się powstawanie niewielkich ilości produktów reakcji. Część produktów w tym wypadku mogła powstać w wyniku utleniania cykloheksenu jonami żelaza (III).

W celu określenia właściwości redoks badanego układu wykonano pomiary cyklowoltamperometryczne dla jonów żelaza (II, III) w obecności cykloheksenu.

Rysunki 1., 2. i 3. przedstawiają utleniająco-redukujący charakter układu reakcyjnego katalizator/substrat w obecności i przy braku tlenu. Analizując cyklowoltamogram (rys. 1.), dla 1 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}_{\text{aq}}$ w obecności substratu oraz przy braku tlenu można zaobserwować, że kompleks ten nie ulega przemianom i pozostaje w formie zredukowanej. Na cyklowoltamogramie (rys. 2.) zarejestrowanym dla 1mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}_{\text{aq}}$ w analogicznych warunkach można zaobserwować w wypadku przeprowadzenia początkowej polaryzacji anodowej (rys. 2b) pik przy potencjale $E_a = +1,2$ V vs. NEK, pochodzący od Fe^{II} . Również w wypadku przeprowadzenia w pierwszym przebiegu polaryzacji katodowej (rys. 2a) można zaobserwować pik redukcji przy potencjale $+0,5$ V, który odpowiada redukcji Fe^{III} . Piki te mają porównywalną wysokość, co świadczy, że około 50% z 1 mM kompleksu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}_{\text{aq}}$ jest redukowane przez substrat w ciągu pierwszych minut reakcji.

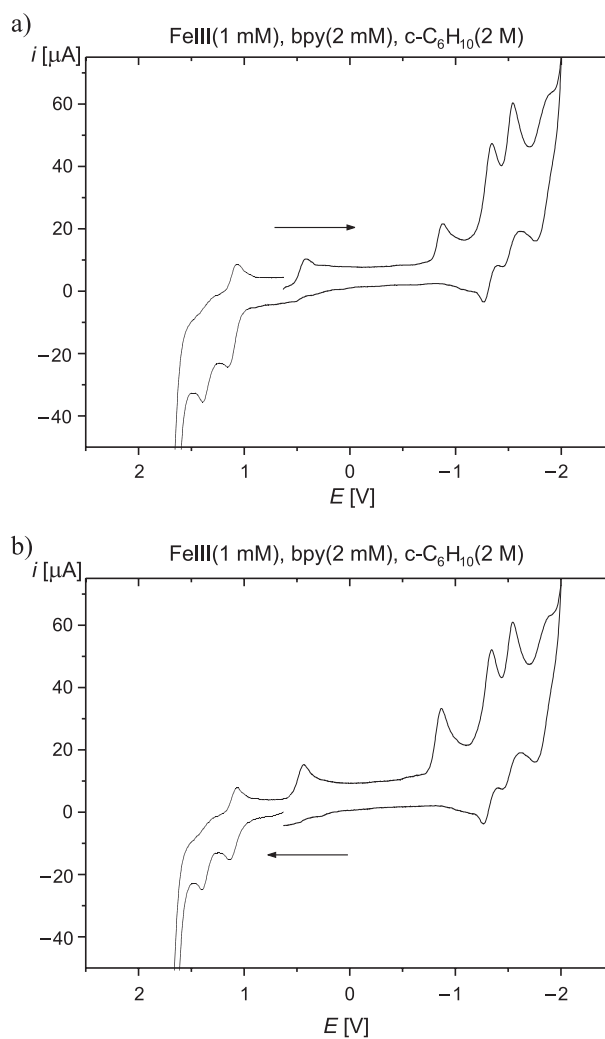


Rys. 1. Cyklowoltamogramy zarejestrowane w acetonitrylu $[0,1 \text{ M } (\text{Et}_4\text{N})\text{ClO}_4]$ dla 1 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}_{\text{aq}}$ w obecności 2 M $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ przy braku tlenu; cyklowoltamogram rejestrowano po 3 min od zmieszania substratów (szybkość polaryzacji $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, GCE ($0,09 \text{ cm}^2$; NEK vs. NEW; $+0,242 \text{ V}$))

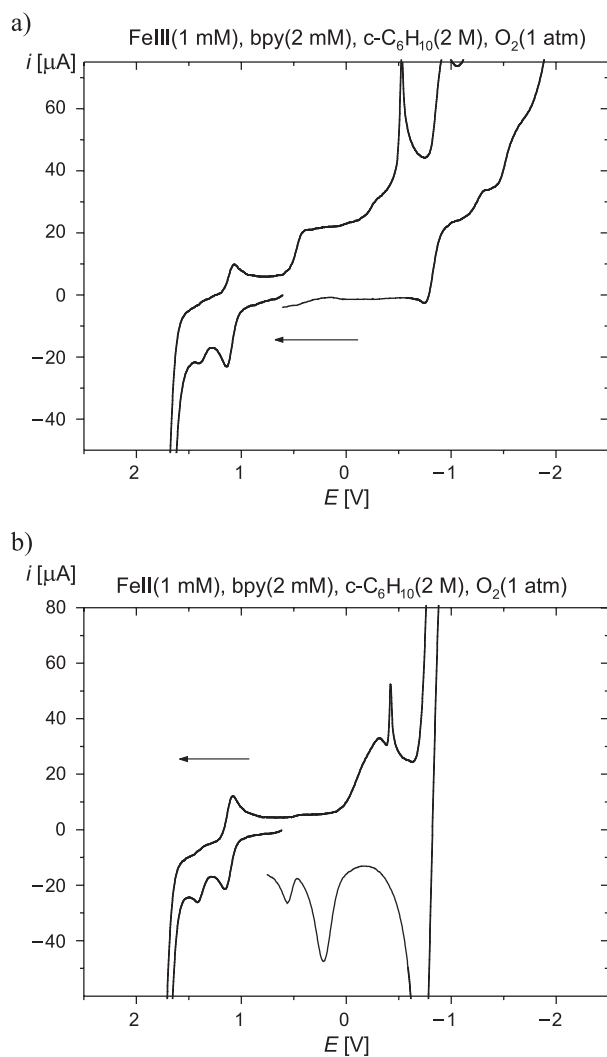
W obecności tlenu cząsteczkowego oraz cykloheksenu na woltamogramie cyklicznym (rys. 3.) obserwuje się w przebiegu anodowym wyraźny pik pochodzący od jonów żelaza(II), zarówno gdy stosowano $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}_{\text{aq}}$, jak i $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}_{\text{aq}}$ jako katalizatory. Wynika stąd, że kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}_{\text{aq}}$ pozostaje w formie zredukowanej, natomiast kompleks $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}_{\text{aq}}$ ulega częściowej redukcji do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}_{\text{aq}}$.

Przy braku tlenu tylko hydroksykompleks żelaza $[(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH} \text{ (1)}]$ reaguje z cząsteczką $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$, wytwarzając cząsteczkę alkoholu. Początkowy etap wymaga rozerwania wiązania allilowego C-H w cząsteczce cykloheksenu

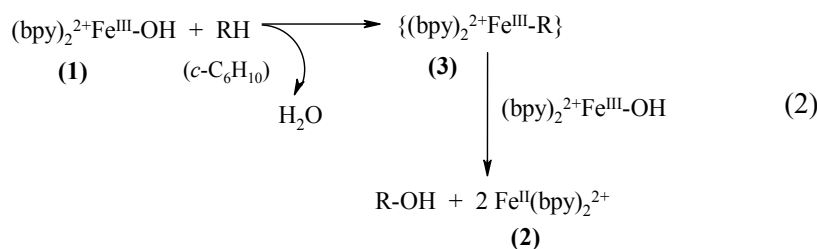
($\Delta H_{\text{DBE}} = 346,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) przez kompleks **1** ($\Delta H_{\text{DBE}} = 221,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) z wytworzeniem cząsteczki wody.



Rys. 2. Cyklowoltamogramy zarejestrowane w acetonitrylu $[0,1 \text{ M } (\text{Et}_4\text{N})\text{ClO}_4]$ dla $1 \text{ mM } [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$ w obecności $2 \text{ M } \text{c-C}_6\text{H}_{10}$, przy braku tlenu; cyklowoltamogramy rejestrowano po 3 min od zmieszania substratów (szybkość polaryzacji $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, GCE ($0,09 \text{ cm}^2$; NEK vs. NEW; $+0,242\text{V}$))

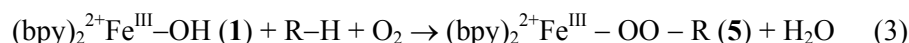


Rys. 3. Cyklowoltamogramy zarejestrowane w acetonitrylu [0,1 M (Et₄N)ClO₄]: a) dla 1 mM [Fe^{III}(bpy)₂]_{aq}³⁺ w obecności 2 M c-C₆H₁₀ i tlenu; b) dla 1 mM [Fe^{II}(bpy)₂]_{aq}²⁺ w obecności 2 M c-C₆H₁₀ i tlenu; cyklowoltamogram rejestrowano po 3 min od zmieszania substratów (szybkość polaryzacji 0,1 V·s⁻¹, GCE (0,09 cm²; NEK vs. NEW; +0,242V))



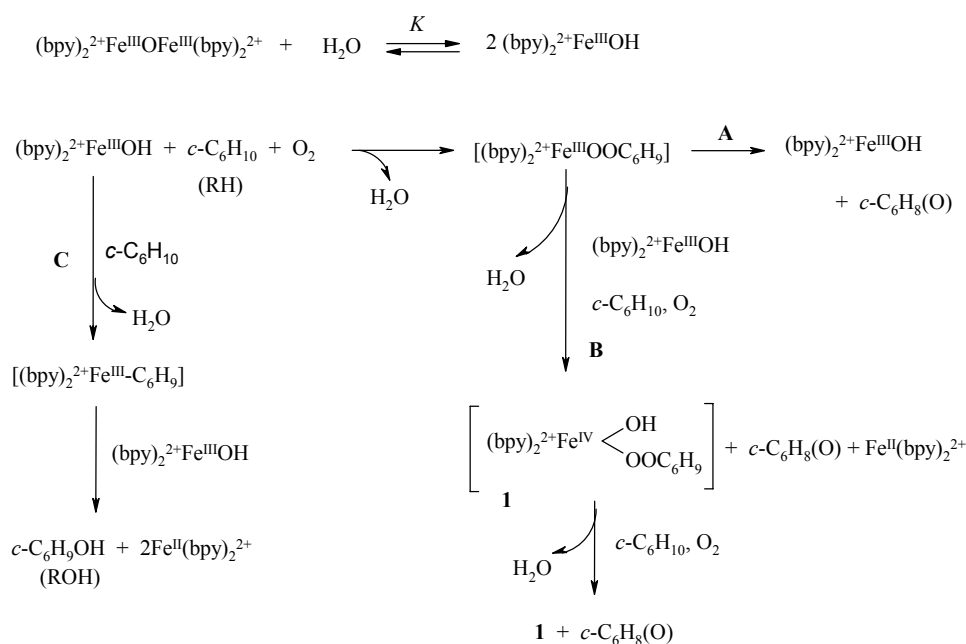
Ponieważ całkowita energia rozrywanych wiązań jest sumą rozrywanego wiązania C-H w cząsteczce substratu i wiązania Fe-OH w kompleksie ($\Delta H_{\text{DBE}} = 346,9 + 221,5 = 568,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) jest większa od energii swobodnej powstającego wiązania dla HO-H ($-\Delta G_{\text{BF}} = 463,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [3-5], dlatego wydaje się uzasadnione założyć, że w mechanizmie reakcji występuje produkt pośredni zawierający wiązanie żelazo-węgiel (dla którego oszacowana wartość $-\Delta G_{\text{BF}}$ wynosi $568,4 - 463,9 = 104,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [6]. Produkt pośredni $\{(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{III}}\text{-R}\}$ może dalej reagować z szybkością kontrolowaną dyfuzją z drugą cząsteczką $(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$, prowadząc do powstania cząsteczki alkoholu.

W obecności tlenu energia rozrywanych wiązań jest taka sama ($568,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), lecz energia swobodna tworzących się wiązań jest podwyższona przez powstawanie wiązań żelazo-tlen i tlen-węgiel (oszacowane wartości wynoszą odpowiednio $-\Delta G_{\text{BF}} \approx 62,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $83,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [3, 4, 7] zamiast wiązania żelazo-węgiel:



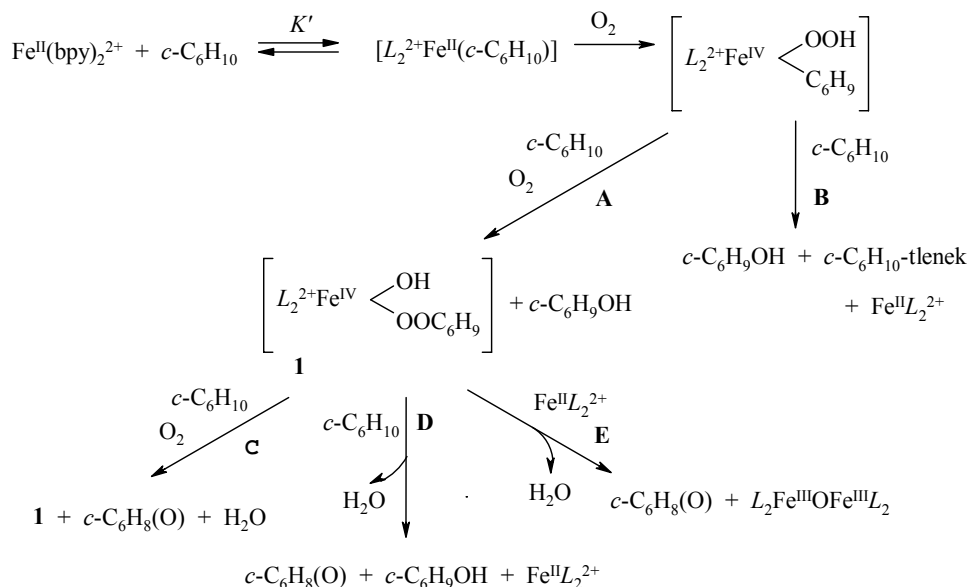
Tak więc, substrat redukuje jony żelaza (III) do żelaza (II), lecz jednocześnie w obecności tlenu cząsteczkowego może tworzyć addukt alkiloperoxy, który również uczestniczy w procesie utleniania substratu (schemat 1.). Możliwe drogi przebiegu reakcji składają się: (A) z rozkładu adduktu do ketonu i cząsteczki katalizatora, $(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}$; (B) z reakcji adduktu z substratem w obecności katalizatora i utleniacza, prowadzącej do hipotetycznego produktu pośredniego **(1)** $\{(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{OOC}_6\text{H}_9)\}$, ketonu $[\text{c-C}_6\text{H}_8(\text{O})]$ i cząsteczki $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2^{2+}$; (C) z opisanej wcześniej reakcji utleniania substratu przez $(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}$ prowadzącej do powstania alkoholu i $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2^{2+}$.

Zaproponowany hipotetyczny reaktywny produkt pośredni **(1)** jest czynnikiem zapewniającym występowanie cyklu katalitycznego w omawianym układzie, prowadzącego do powstawania ketonu. Powstawanie produktu jest związane z zaangażowaniem jedynie zredukowanej formy katalizatora $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{2+}\}$.



Schemat 1. Mechanizm aktywacji O_2 kompleksami żelaza (III) w procesie utleniania cykloheksenu ($c\text{-C}_6\text{H}_{10}$) tlenem cząsteczkowym

Wyniki przedstawione w tab. 1. oraz dane elektrochemiczne wskazują, że zredukowany kompleks żelaza $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2^{2+}]$ jest efektywnym katalizatorem. Cząsteczka $(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}$ jest prawdopodobnie bardziej efektywnym inicjatorem reakcji i jest ona redukowana do formy $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2^{2+}$ w etapie inicjującym reakcję. Selektywna reaktywność cykloheksenu (powstawanie głównie ketonu), gdy katalizator znajduje się początkowo w formie zredukowanej jest prawdopodobnie powodowana powstawaniem adduktu $\{(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{II}}(c\text{-C}_6\text{H}_{10})\}$ przed reakcją z tlenem, dając addukt $\{(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OOH})(\text{C}_6\text{H}_9)\}$ (schemat 2.). Następnie produkt ten reaguje z cząsteczką tlenu i cykloheksenu tworząc, podobnie jak w poprzednim schemacie, $\{(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{OOC}_6\text{H}_9)\}$, **1** oraz cząsteczkę alkoholu $c\text{-C}_6\text{H}_9\text{OH}$ (schemat 2., ścieżka A) lub reaguje z cząsteczką substratu, tworząc alkohol ($c\text{-C}_6\text{H}_9\text{OH}$), epoksyd ($c\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) oraz cząsteczkę $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2^{2+}$ (schemat 2., ścieżka B). Przedstawione w tabeli wyniki wskazują, że aktywność katalityczna jest duża, dlatego też addukt **1** może reagować z następną cząsteczką tlenu i substratu, dając addukt **1** oraz keton (schemat 2., ścieżka C) lub z samą cząsteczką substratu tworząc keton, alkohol i $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2^{2+}$ (schemat 2., ścieżka D) lub też ze zredukowaną formą katalizatora, dając keton i nieaktywny utleniony kompleks żelaza (schemat 2., ścieżka E).



Schemat 2. Mechanizm aktywacji O_2 kompleksami żelaza (II) w procesie utleniania cykloheksenu ($c\text{-C}_6\text{H}_{10}$) tlenem cząsteczkowym

Tabela 2. Wpływ antyutleniaczy i wybranych flawonoidów na proces utleniania $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ tlenem cząsteczkowym katalizowany kompleksami $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2^{3+}$ aq o stężeniu 1 mM

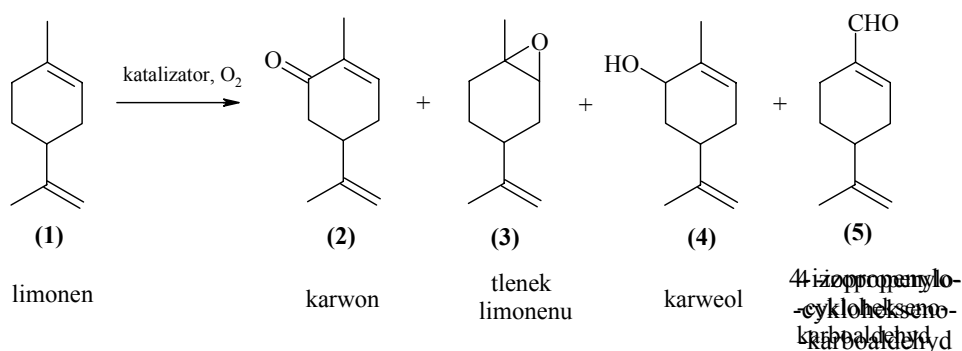
Antyutleniacz [mM]		Produkty [mM, $\pm 5\%$]		
		keton	alkohol	epoxy
Brak	-	51	42	3,1
BHT	0,1	25	31	0,6
	1	-	-	-
Witamina E	0,3	-	-	-
Kwercetyna	0,01	48,14	43,45	-
	0,1	2,6	-	-
	1	2,6	-	-
Myrecetyna	0,01	40,54	33,15	-
	0,1	2,26	-	-
Moryna	0,1	40,52	33,8	-
	0,5	37,9	28,56	-
	1	3,32	-	-
Chryzyna	0,1	41,4	34,7	-
	1	37,9	33,15	-
	10	3,0	-	-

Przedstawione mechanizmy mogą mieć miejsce także w wypadku utleniania innych związków zawierających wiązanie nienasycone, np. składników produktów spożywczych. W tym wypadku utleniające właściwości tlenu nie są pożądane. Dlatego przeprowadzono badania popularnego antyutleniacza BHT

(2,5-ditertbutylo-4-metylofenol) oraz flawonoidów na omawiany proces utleniania cykloheksenu tlenem cząsteczkowym. Tabela 2. podaje stężenia używanych antyutleniaczy potrzebne do całkowitej inhibicji procesu utleniania. Jak widać flawonoidy są dobrymi inhibitorami procesu utleniania.

Badanie procesu utleniania limonenu tlenem cząsteczkowym

Kolejnym węglowodorem nienasyconym, którego proces utleniania tlenem cząsteczkowym, katalizowany kompleksami metali przejściowych, został przebadany jest limonen. Związek ten w temperaturze pokojowej w acetonitrylu jest utleniany tlenem cząsteczkowym w obecności kompleksów żelaza (II, III) z bipyrydylem do ketonu, alkoholu, epoksydu i aldehydu.



Profil produktów po 24 h reakcji (tab. 3.) pokazuje, że układ 1 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}/\text{O}_2(1 \text{ atm})/1\text{M}$ limonen jest najbardziej reaktywny. Wydajność reakcji ulega zmniejszeniu w wypadku zastosowania katalizatora przy stężeniu 0,5 mM i 5 mM żelaza. Dodanie wody do układu reakcyjnego lub 10 mM H_3O^+ całkowicie hamuje proces utleniania limonenu. Reakcja $\text{O}_2/\text{substrat}$ jest inhibtowana także przez dodanie lub zmniejszenie ilości liganda (te dwa efekty są podobne). Zbadano także wpływ kompleksów manganu na proces utleniania limonenu. Jak wynika z danych, rodzaj liganda salenowego ma wpływ na aktywność katalityczną katalizatora. Spośród kompleksów manganu (III) z ligandami salenowymi, kompleks $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})_{\text{aq}}^+$ okazał się najbardziej efektywny przy stężeniu substratu 1 M. Układ $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{etoksyalen})_{\text{aq}}^+/\text{O}_2(1 \text{ atm})/1\text{M}$ limonen nie jest efektywny.

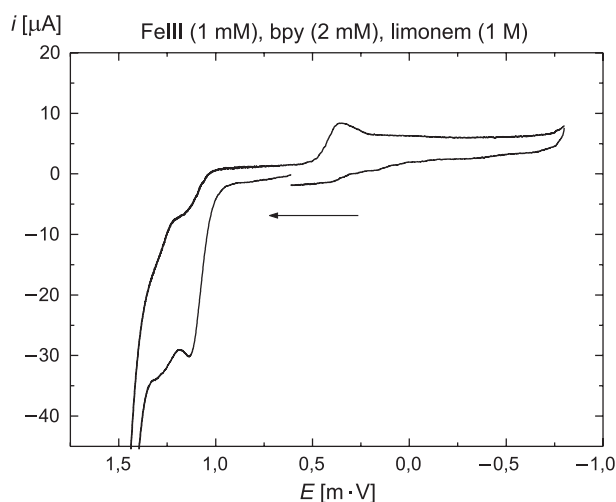
Podobnie jak w wypadku cykloheksenu zbadano utleniająco/redukujący charakter układu reakcyjnego katalizator/substrat w obecności i przy braku tlenu. W badanym zakresie potencjałów limonen jest nieaktywny. Przy braku tlenu (rys. 4.) kompleks $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$ jest redukowany przez substrat w ciągu pierwszych minut reakcji, na voltamogramie cyklicznym obserwuje się pik utleniania Fe^{II} . W obecności tlenu cząsteczkowego kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{2+}$ pozostaje w formie zredukowanej (rys. 5.), zaś kompleks $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{aq}}^{3+}$ jest redukowany.

Tabela 3. Utlenianie limonenu do ketonu (karwon), alkoholu (karweol), aldehydu (4-izopropyleno-cykloheksenokarbonyl) i epoksydu (tlenek limonenu) tlenem cząsteczkowym katalizowane kompleksami żelaza

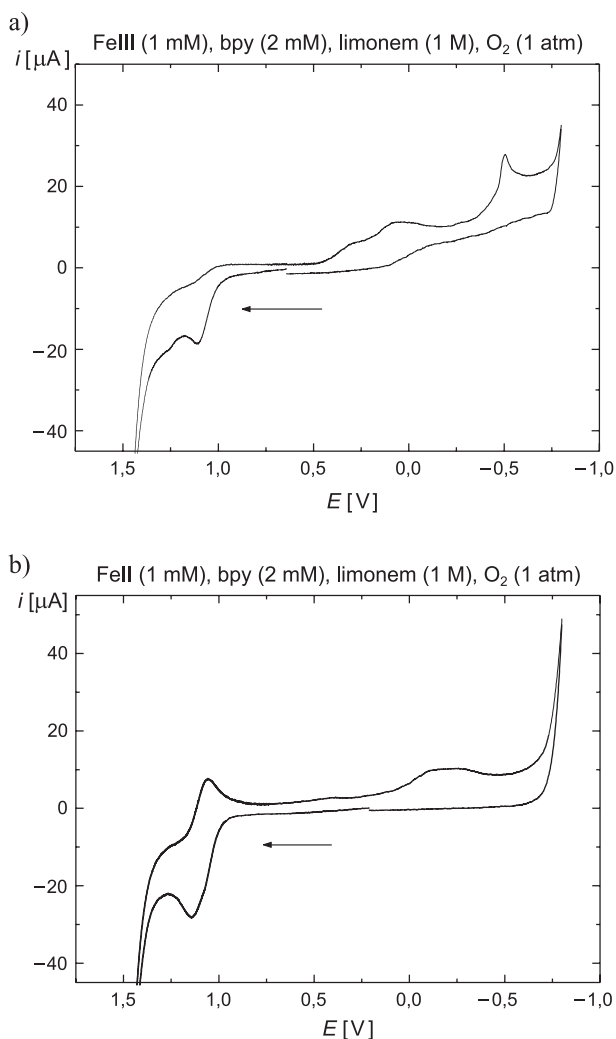
Lp.	Katalizator ^a (1 mM)	Produkty (mM±5%) ^b			
		1 M limonen			
		on	ol	epox	al
1	[Fe ^{III} (bpy) ₂] _{aq} ³⁺ , Ar	ślady	ślady	0,5	ślady
2	[Fe ^{III} (bpy) ₂] _{aq} ³⁺	14,9	13,8	25,6	6,16
3	0,5 mM[Fe ^{III} (bpy) ₂] _{aq} ³⁺	6,06	5,3	6,78	3,24
4	5 mM[Fe ^{III} (bpy) ₂] _{aq} ³⁺	5,1	8,3	2,75	2,5
5	[Fe ^{III} (bpy) ₂] _{aq} ³⁺ /7bpy	5,24	4,97	7,16	-
6	[Fe ^{III} (salen)] _{aq} ⁺	6,4	2,8	5,45	-
7	[Fe ^{II} (bpy) ₂] _{aq} ²⁺ , Ar	ślady	ślady	0,8	ślady
8	[Fe ^{II} (bpy) ₂] _{aq} ²⁺ , powietrze	4,8	5,0	6,5	1,4
9	[Fe ^{II} (bpy) ₂] _{aq} ²⁺	5,8	8,7	12,2	2,7
10	0,5 mM[Fe ^{II} (bpy) ₂] _{aq} ²⁺	-	-	-	-
11	5 mM[Fe ^{II} (bpy) ₂] _{aq} ²⁺	5,0	5,6	6,3	2,7

^a kompleks katalizatora był przygotowany in situ poprzez zmieszanie Fe^{III}(ClO₄)₃·9H₂O; Fe^{II}(ClO₄)₂·6H₂O w acetonitrylu z 2,2'-bipirydylem;

^b mieszanina katalizatora i limonenu w 10 cm³ MeCN (25°C) nasycana O₂ (1 atm) lub powietrzem do zainicjowania reakcji; po czasie reakcji 24 h analizowano produkty reakcji (przedstawione wyniki są średnią wartością z trzech niezależnych pomiarów).



Rys. 4. Cyklowoltamogramy zarejestrowane w acetonitrylu [0,1 M (Et₄N)ClO₄] dla 1 mM [Fe^{III}(bpy)₂]_{aq}³⁺ w obecności 1 M limonenu przy braku tlenu; cyklowoltamogramy rejestrowano po 3 min od zmieszania substratów (szybkość polarizacji 0,1 V·s⁻¹, GCE (0,09 cm²; NEK vs. NEW; +0,242V))

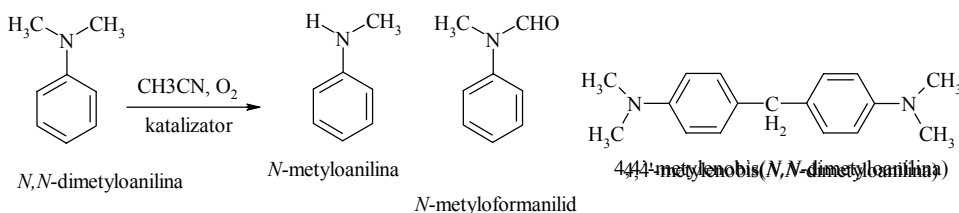


Rys. 5. Cyklowoltamogramy zarejestrowane w acetonitrylu [0,1 M (Et₄N)ClO₄]: a) dla 1 mM [Fe^{III}(bpy)₂]_{aq}³⁺ w obecności 1M limonenu i tlenu; b) dla 1 mM [Fe^{II}(bpy)₂]_{aq}²⁺ w obecności 1 M limonenu i tlenu; cyklowoltamogram rejestrowano po 3 min od zmieszania substratów (szybkość polaryzacji 0,1 V·s⁻¹, GCE (0,09 cm²; NEK vs. NEW; +0,242V))

Limonen wykazuje więc bardzo podobne właściwości do cykloheksenu. Jest on utleniany układem Fe (II, III)/O₂ w analogiczny sposób, jednak obserwowana selektywność reakcji jest znacznie mniejsza (otrzymuje się cztery produkty w porównywalnych ilościach).

Badanie utleniającej *N*-dealkilacji amin

Utleniająca *N*-dealkilacja amin jest procesem modelowym utleniania cytochromem P-450, co było powodem zainteresowania się tymi reakcjami. Układ żelazo (II,III)/O₂ zastosowano do zbadania procesu utleniającej *N*-dealkilacji amin aromatycznych.



W pracy [8] stwierdzono, że w acetonitrylu kompleksy żelaza (II, III) aktywują tlen cząsteczkowy, powodując reakcje utleniania *N,N*-dimetyloaniliny (DMA) do *N*-metyloaniliny (MA), *N*-metyloformanilidu (MF) oraz 4,4'-metylenobis(*N,N*-dimetyloaniliny) (MBDMA). Profil produktów po 24 h reakcji (tab. 4.) wskazuje, że układ 1 mM [Fe^{II}(bpy)₂]²⁺_{MeCN}/O₂ (1 atm) jest najbardziej reaktywny. W wypadku zastąpienia tlenu powietrzem (0,21 atm O₂) szybkość reakcji jest zredukowana. Zastosowanie żelaza (III) w miejsce żelaza (II) powoduje tylko nieznaczne zmniejszenie ilości powstających produktów.

Tabela 4. Utlenianie *N,N*-dimetyloaniliny do *N*-metyloaniliny (MA), *N*-metyloformanilidu (MF) oraz 4,4'-metylenobis(*N,N*-dimetyloaniliny) (MBDMA) tlenem cząsteczkowym katalizowane kompleksami żelaza

Lp.	Katalizator	Utleniacz	Produkty (mM ±5%)		
			MA	MF	MBDMA
1	1mM [Fe ^{II} (H ₂ O) ₆] ²⁺ _{MeCN}	O ₂	21,9	2,3	18,0
2	1mM [Fe ^{II} (H ₂ O) ₆] ²⁺ _{MeCN}	powietrze	19,6	2,5	18,3
3	1mM [Fe ^{III} (H ₂ O) ₆] ³⁺ _{MeCN}	O ₂	22,9	2,4	18,7
4	1mM [Fe ^{III} (H ₂ O) ₆] ³⁺ _{MeCN}	powietrze	15,6	2,0	13,3
5	1mM [Fe ^{II} (bpy) ₂] ²⁺ _{MeCN}	O ₂	31,4	17,4	22,1
6	1mM [Fe ^{II} (bpy) ₂] ²⁺ _{MeCN}	powietrze	23,0	11,1	19,3
7	1mM [Fe ^{III} (bpy) ₂] ³⁺ _{MeCN}	O ₂	23,3	5,3	16,6
8	1mM [Fe ^{III} (bpy) ₂] ³⁺ _{MeCN}	powietrze	14,8	2,1	12,3
9	1mM [Fe ^{II} (bpy) ₂] ²⁺ _{MeCN}	O ₂ , Ph ₂ Se ₂	5,8	12,6	7,8

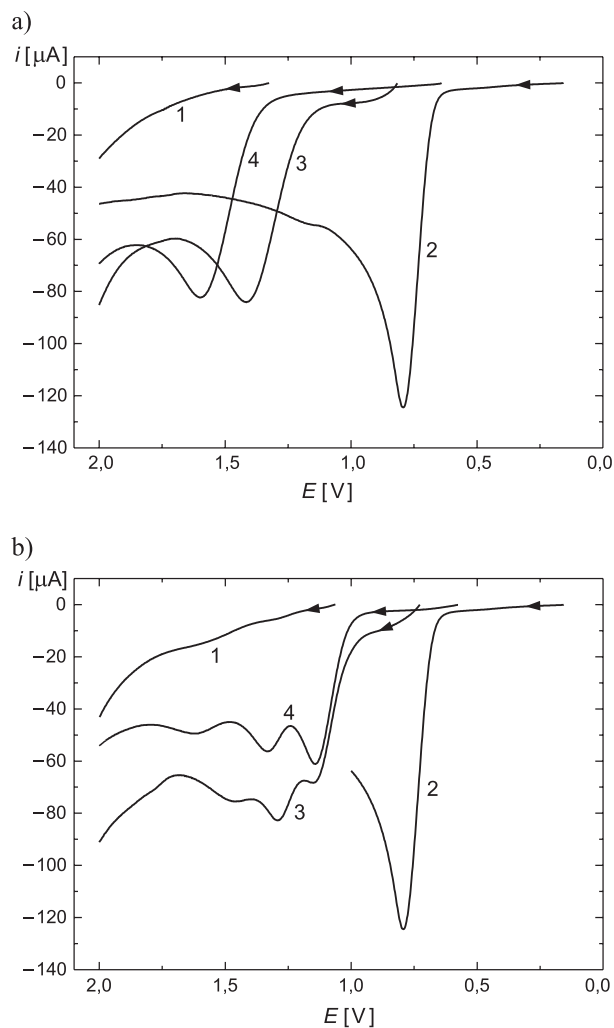
Stwierdzono również, że obecność w mieszaninie reakcyjnej zmiatacza rodników, diselenku difenyłu (PhSeSePh) powoduje zmniejszenie wydajności reakcji. Powstawanie produktów przyłączenia do -SePh nie zostało zaobserwowane.

Opisane wcześniej układy przekształcają również *N*-metyloanilinę oraz w równym stopniu *N*-etyloanilinę do aniliny. Wydajność reakcji w tych wypadkach jest znacznie mniejsza niż dla *N,N*-dimetyloaniliny. Przy użyciu *N,N*-dietyloaniliny jako substratu tylko niewielkie ilości aniliny zidentyfikowano jako produkt reakcji po 24 h.

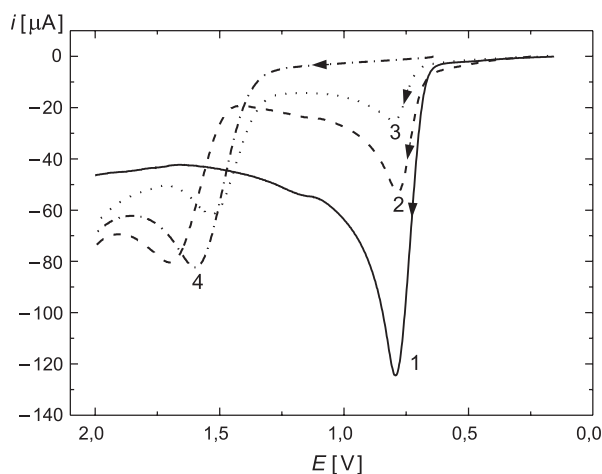
Cyklowoltamogramy zamieszczone na rys. 6. przedstawiają utleniająco/redukujący charakter układu katalizator/substrat. Dla przejrzystości jest prezentowany tylko przebieg anodowy. Pomiarzy cyklowoltamperometryczne wskazują, że układ w stosunku molowym 2:1 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{\text{MeCN}}$ z *N,N*-dimetyloaniliną powoduje wystąpienie pików utleniania Fe(II) (rys. 6a, krzywa 3.). Pik utleniania Fe(II) jest przesunięty w stronę potencjałów ujemnych (od +1,6 do +1,4 V) w porównaniu do pików utleniania Fe(II) przy braku DMA (rys. 6a, krzywa 4.). W tym samym czasie obserwuje się zanik pików utleniania substratu (DMA) (rys. 6a, krzywa 2.). Analogiczny efekt występuje dla kompleksu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{2+}_{\text{MeCN}}$ w miejsce $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}_{\text{MeCN}}$ (rys. 6b). Na woltamogramie cyklicznym zarejestrowanym w acetonitrylu przy stosunku Fe(II)/bpy 1:2 (krzywa 4.) można zaobserwować występowanie trzech pików utleniania, które mogą być przypisane: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}_{\text{MeCN}}$ (+1,15 V), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}_{\text{MeCN}}$ (+1,35 V) i $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{\text{MeCN}}$ (+1,6 V). Dla mieszaniny Fe(III) z bipyridylenem nie obserwuje się pików anodowych (krzywa 1.). Dodanie DMA do roztworu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}_{\text{MeCN}}$ powoduje zniknięcie pików utleniania substratu, a pojawienie się pików utleniania Fe(II) (rys. 6b krzywa 3., drugi i trzeci pik utleniania jest przesunięty w stronę bardziej ujemnych potencjałów). Opisane zjawisko jest najbardziej widoczne w atmosferze argonu. Analogiczne zachowanie obserwowano dla pozostałych badanych substratów. Wyniki przedstawione na rys. 6. wskazują, że żelazo (III) jest redukowane do żelaza (II) przez metylovaną anilinę i występują oddziaływania (przesunięcie pików) pomiędzy Fe(II) a metylovaną aniliną lub jej produktem utlenienia.

Na woltamogramie cyklicznym zarejestrowanym z roztworu zawierającego $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{\text{MeCN}}$ i DMA po zmieszaniu reagentów można zaobserwować, że wysokość pików utleniania DMA jest nieznacznie mniejsza (rys. 7., krzywa 1.) i pik ten jest przesunięty w stronę potencjałów bardziej ujemnych (rys. 7., krzywa 2.). Pik utleniania $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{\text{MeCN}}$ jest także widoczny. Po 2 h od zmieszania substratów (w atmosferze argonu) pik odpowiadający utlenianiu DMA uległ prawie kompletnemu zanikowi, natomiast potencjał pików utleniania Fe(II) uległ przesunięciu w stronę bardziej ujemnych potencjałów (rys. 7., krzywa 3.). W wypadku użycia labilnych kompleksów Fe(II)-bpy oddziaływania pomiędzy Fe(II) a DMA nie są tak wyraźnie widoczne. Podobne zachowanie obserwowano dla innych metylovaných anilin, które były używane w miejsce *N,N*-dimety-

loaniliny. Wyniki te wskazują na występowanie oddziaływań pomiędzy Fe(II) a metylowanymi anilinami.



Rys. 6. Woltamogramy zarejestrowane w acetonitrylu [0,1M (Et₄N)ClO₄] z roztworów: a) (1) 5 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]_{\text{MeCN}}^{3+}$, (2) 2,5 mM *N,N*-dimetyloanilina, (3) mieszanina 5 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]_{\text{MeCN}}^{3+}$ i 2,5 mM *N,N*-dimetyloaniliny po 2 h w atmosferze argonu, (4) 2,5 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]_{\text{MeCN}}^{2+}$; b) (1) 5 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{MeCN}}^{3+}$, (2) 2,5 mM *N,N*-dimetyloanilina, (3) mieszanina 5 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]_{\text{MeCN}}^{3+}$ i 2,5 mM *N,N*-dimetaniliny po 2 h w atmosferze argonu, (4) 5 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]_{\text{MeCN}}^{2+}$ (szybkość polaryzacji 0,1 V·s⁻¹, GCE (0,09 cm²; NEK vs. NEW; +0,242 V))

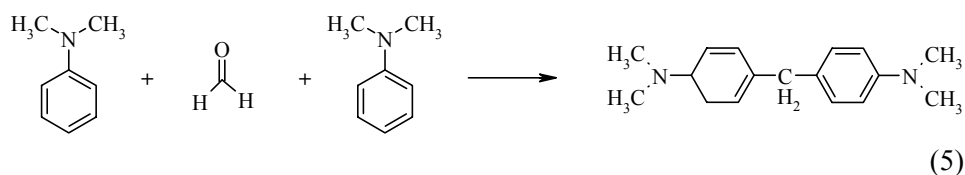


Rys. 7. Woltamogram cykliczny: (1) 2,5 mM *N,N*-dimetyloanilina (DMA), (2) mieszanina 2,5 mM *N,N*-dimetyloanilina i 5 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ MeCN po zmieszaniu, (3) to samo co (2) po 2 h reakcji w atmosferze argonu, (4) 5 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ MeCN (szybkość polaryzacji $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, GCE ($0,09 \text{ cm}^2$; NEK vs. NEW; $+0,242 \text{ V}$))

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że przy braku tlenu cząsteczkowego tylko cząsteczka $(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ reaguje z *N,N*-dimetyloaniliną, wytwarzając *N*-metyloanilinę i formaldehyd zgodnie z równaniem:

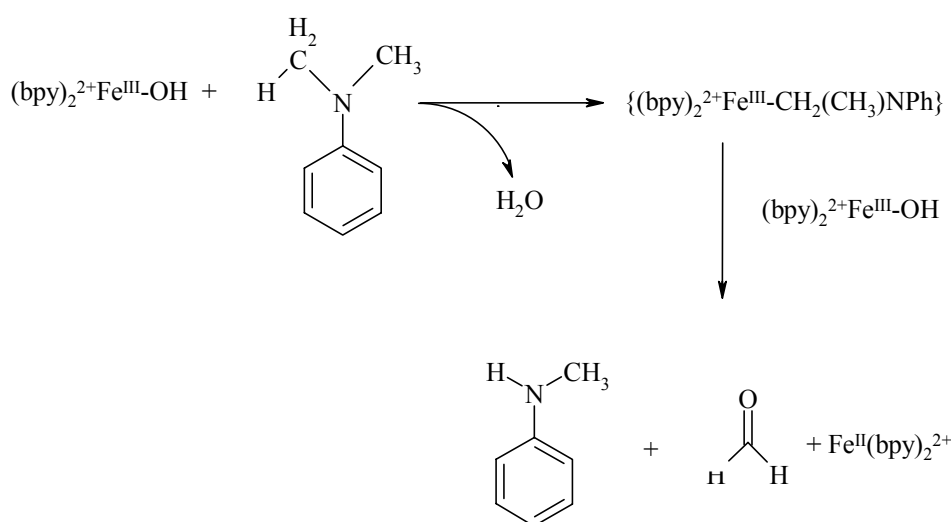


Stechiometria reakcji wynosi 2:1 (żelazo do substratu). Reakcja kondensacji pomiędzy *N,N*-dimetyloaniliną a formaldehydem prowadząca do powstania 4,4'-metylenobis(*N,N*-dimetyloaniliny) zachodzi z porównywalną szybkością w stosunku do reakcji demetylacji. Występowanie reakcji kondensacji powoduje, że całkowita stechiometria reakcji pomiędzy Fe(III) a *N,N*-dimetyloaniliną jest równa 2 : 3.



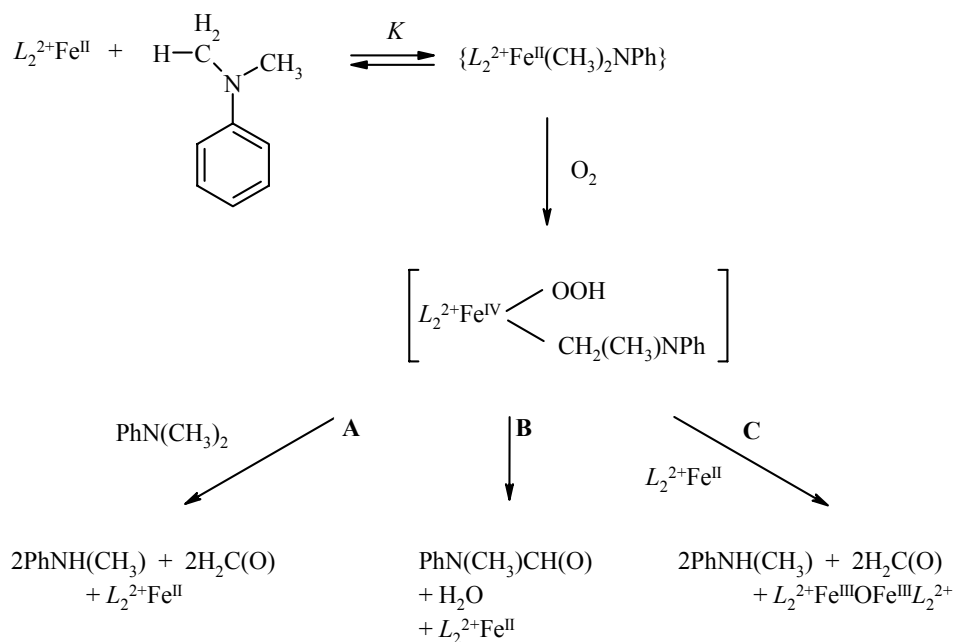
W acetonitrylu, Fe(III) może wychwytywać atom wodoru z alkilowego wiązania C–H. W związku z tym, w początkowym etapie reakcji wiązanie C–H

w grupie metylenowej jest rozrywane z utworzeniem cząsteczki wody. Całkowita energia wiązań jest sumą rozrywanego wiązania C–H w cząsteczce *N,N*-dimetyloaniliny [$\text{H}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NPh}$], $\{\Delta H_{\text{DBE}} = 352 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, poprzez analogię do $\text{H}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ [3] i wiązania Fe–OH w $(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ ($\Delta H_{\text{DBE}} = 222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [5, 6], tworząc cząsteczkę wody. Ponieważ całkowita energia rozrywanych wiązań ($\Delta H_{\text{DBE}} = 352 + 222 = 574 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) jest większa niż entalpia swobodna powstającego wiązania HO–H ($-\Delta G_{\text{BF}} = 465 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [5] w obserwowanym procesie, fakt ten można wyjaśnić przez założenie, że tworzy się produkt przejściowy, zawierający wiązanie żelazo–węgiel ($\{(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{III}}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}\}$; $-\Delta G_{\text{BF}} \sim 110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [6], analogicznie jak w procesie utleniania cykloheksenu. Produkt ten może reagować z szybkością kontrolowaną dyfuzją z drugą cząsteczką $(\text{bpy})_2^{2+}\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$, prowadząc do powstania produktów demetylacji (schemat 3.).



Schemat 3. Proponowany mechanizm utleniania *N,N*-dimetyloaniliny katalizowanego żelazem (III) przy braku tlenu

Uzyskane wyniki wskazują, że kompleksy Fe(III) są redukowane przez substrat i powstający Fe(II) jest odpowiedzialny za aktywację tlenu cząsteczkowego. Pomiarzy cyklowoltamperometryczne pokazują przesunięcie w stronę potencjałów ujemnych piku utleniania Fe(II) w obecności DMA, co sugeruje występowanie oddziaływań pomiędzy katalizatorem (żelazem) a substratem. W oparciu o te fakty zaproponowano mechanizm, który opisuje aktywację tlenu cząsteczkowego i substratu.



Schemat 4. Mechanizm aktywacji O_2 kompleksami żelaza (II) w procesie utleniania *N,N*-dimetyloaniliny

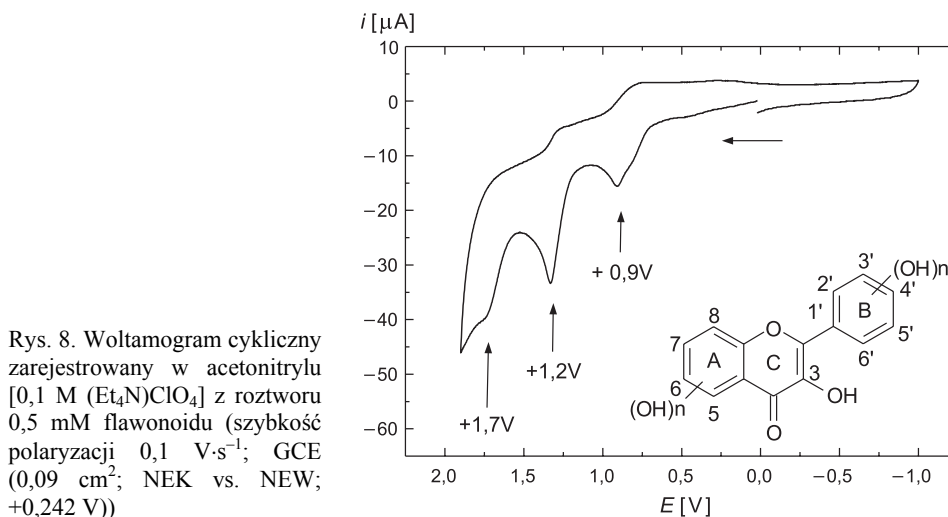
Reaktywne indywiduum $\{L_2^{2+}Fe^{IV}(OOH)(CH_2(CH_3)NPh)\}$ jest produktem hipotetycznym.

Proponowany produkt pośredni może:

- reagować z drugą cząsteczką substratu, dając demetylowany produkt, formaldehyd oraz Fe(II) (droga A);
- ulegać rozkładowi do pochodnych formanilidu, wody i katalizatora Fe(II) (droga B);
- reagować z katalizatorem Fe(II), dając demetylowany produkt, formaldehyd oraz μ -oxodżelazo (III) addukt, który jest często końcowym produktem utleniania Fe(II) (droga C).

Elektrochemiczne badanie antyutleniaczy

Jak wynika z przedstawionych wcześniej danych flawonoidy są dobrymi antyutleniaczami. Interesujące jest zatem znalezienie metody określającej tę aktywność. Wydaje się, że zastosowanie technik elektroanalitycznych może być pomocne w badaniu antyutleniaczy. Z tego powodu zbadano 0,5 mM roztwory flawonoidów w acetonitrylu, stosując 0,1 M roztwór $(C_2H_5)_4NClO_4$ jako elektrolit podstawowy. Tak przygotowane roztwory odtleniano przez 10 min, po czym rejestrowano cyklowoltamogramy. Stosowana szybkość polaryzacji wynosiła $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (rys. 8.).



Analizując otrzymane voltamogramy, można było zaobserwować występowanie od jednego do trzech pików utleniania. Można to powiązać z budową związku, konkretnie z ilością i położeniem grup hydroksylowych. Jeżeli grupa hydroksylowa znajduje się w pierścieniu C flawonoidu, wówczas pik utleniania występuje przy potencjale około +1,2 V. Z pojawieniem się pików utleniania przy potencjale około +1,7 V jest związane występowanie grup hydroksylowych w pierścieniu A. Występowanie pików utleniania przy potencjale około +0,9 V można powiązać z obecnością grup hydroksylowych w pierścieniu B. Dla wszystkich badanych flawonoidów pików utleniania są nieodwracalne.

Zestawiając pierwszy potencjał utleniania z danymi przedstawiającymi wpływ tych związków na proces utleniania cykloheksenu (tab. 5.), można zauważyć istnienie pewnej analogii pomiędzy potencjałem pierwszego pików utleniania, ilością grup hydroksylowych i ich położeniem a aktywnością antyutleniającą flawonu.

Im pierwszy potencjał elektrochemicznego utleniania badanych związków jest mniej dodatni, tym silniej jest inhibitowany proces utleniania cykloheksenu tlenem cząsteczkowym. Najlepszymi inhibitorami okazała się witamina E oraz flawonoidy zawierające w pierścieniu B grupy hydroksylowe w pozycjach 3' i 4' oraz grupę hydroksylową w pierścieniu C, np. kwercetyna, myrecetyna, moryna, fisetyna, kaempferol. Większa ilość grup hydroksylowych oraz ich obecność w pierścieniach C i B zwiększa właściwości antyutleniające flawonoidów.

Badania eksperymentalne uzupełniono obliczeniami kwantowo-mechanicznymi. Do obliczeń wykorzystano programy CAChe (Fujitsu) oraz HyperChem (HyperCube), stosując dostępne półempiryczne metody chemii kwantowej

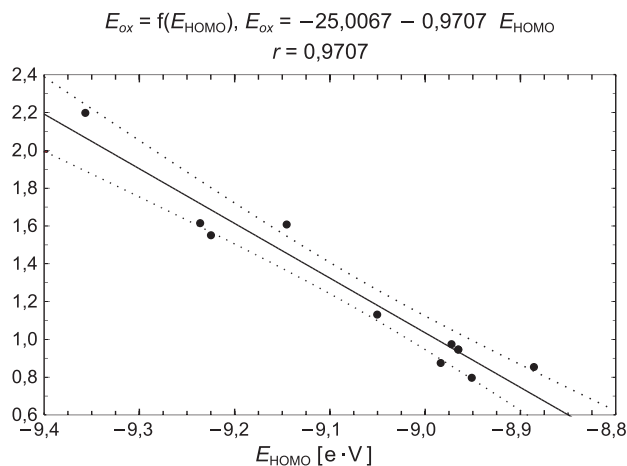
Tabela 5. Wpływ wybranych flawonoidów na proces utleniania c-C₆H₁₀ tlenem cząsteczkowym katalizowany kompleksami Fe^{III}(bpy)₂³⁺ aq o stężeniu 1mM

Antyutleniacz [mM]		Potencjał	Produkty [mM, ±5%]		
		E_a [V]	keton	alkohol	epoxy
Brak	-	-	51	42	3,1
Myrecetyna	0,01	0,79	40,54	33,15	-
	0,1		2,26	-	-
Kwercetyna	0,01	0,94	48,14	43,45	-
	0,1		2,6	-	-
	1		2,6	-	-
Moryna	0,1	0,97	40,52	33,8	-
	0,5		37,9	28,56	-
	1		3,32	-	-
Chryzyna	0,1	1,61	41,4	34,7	-
	1		37,9	33,15	-
	10		3,0	-	-

(PM3, AM1). Wyniki były dodatkowo wzbogacone analizą korelacyjną z wykorzystaniem programu STATISTICA. Obliczono wielkości fizykochemiczne, takie jak: entalpia tworzenia, energia cząsteczki, energia HOMO i LUMO i na tej podstawie stwierdzano, która grupa hydroksylowa jest najbardziej podatna (w danym etapie reakcji) na oderwanie atomu wodoru i utworzenie aktywnych struktur. Tabela 6. zawiera obliczone (metodami PM3 i AM1) wartości energii HOMO oraz wartości pierwszego potencjału utleniania (zmierzone woltamperometrycznie) dla badanych flawonoidów. Zależności zawarte w tab. 6. graficznie ilustruje rys. 9. Wysokie wartości (lepsze w odniesieniu do metody PM3 niż AM1) współczynnika korelacji liniowej (między E_{ox} i E_{HOMO}) $r = 0,9709$ i jego kwadratu $r^2 = 0,9427$ wskazują na dobre wzajemne zależności (mniejszej wartości energii HOMO odpowiada mniej dodatnia wartość potencjału utleniania).

Tabela 6. Zależność E_{ox} od energii HOMO (AM1 i PM3)

Lp.	Związek	Potencjał E_{ox} [V]	Energia E_{HOMO} [e·V]	
			AM1	PM3
1	3-hydroksyflawon	1,14	-9,0201	-9,0511
2	5-hydroksyflawon	1,61	-9,1152	-9,1460
3	7-hydroksyflawon	1,62	-9,374	-9,3576
4	4'-hydroksyflawon	1,55	-9,2049	-9,2257
5	5,7-dihydroksyflawon (<i>chryzyna</i>)	1,61	-9,2393	-9,2365
6	3,5,7,4'-tetrahydroksyflawon (<i>kempferol</i>)	0,98	-8,9769	-8,9731
7	3,7,3',4'-tetrahydroksyflawon (<i>fisetyna</i>)	0,85	-8,8970	-8,8861
8	3,5,7,2',4'-pentahydroksyflawon (<i>moryna</i>)	0,97	-8,9784	-8,9657
9	3,5,7,3',4'-pentahydroksyflawon (<i>kwercetyna</i>)	0,94	-8,9815	-8,9665
10	3,5,7,3',4',5'-heksahydroksyflawon (<i>myrecetyna</i>)	0,79	-8,9873	-8,9515

Rys. 9. Zależność graficzna E_{ox} względem E_{HOMO} (metoda PM3)

Wnioski

Na podstawie przedstawionych faktów wyciągnięto następujące wnioski.

1. W badanych procesach utleniania tlenem cząsteczkowym katalizator żelazo (III) jest redukowany do żelaza (II) przez substrat organiczny. Żelazo (II) jest efektywnym katalizatorem badanych reakcji utleniania.
2. Reakcje utleniania są poprzedzone etapem równowagi między substratem a katalizatorem, w którym to następuje oddziaływanie substratu z cząsteczką katalizatora.
3. Znaleziono inne, niezawierające żelaza układy katalizujące proces utleniania.
4. Właściwości antyutleniające flawonoidów, które są efektywnymi inhibitorami badanych procesów można określać za pomocą potencjału pierwszego utleniania. Im pierwszy potencjał utleniania jest mniej dodatni, tym lepszą aktywność antyutleniającą wykazuje cząsteczka flawonoidu.

Literatura

1. Sobkowiak A., Naróg D., Sawyer D.T., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **159**, 247 (2000).
2. Hage J.P., Powell J.A., Sawyer D.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12897 (1995).
3. Lide D.R., [w]: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71st edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
4. Tsang P.K.S., Sawyer D.T., *Inorg. Chem.*, **29**, 2848 (1989).
5. Sawyer D.T., *Inorg. Chim. Acta*, **226**, 99 (1994).
6. Qiu A., Sawyer D.T., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 125 (1997).

7. Richert S.A., Tsang P.K.S., Sawyer D.T., *Inorg. Chem.*, **28**, 2471 (1989).
8. Naróg D., Lechowicz U., Pietryga T., Sobkowiak A., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **212**, 25(2004)

TRANSITION METALS COMPLEXES CATALYZED ACTIVATION OF DIOXYGEN FOR THE OXYGENATION OF SELECTED ORGANIC COMPOUNDS

S u m m a r y

The goal of present work was limited to: investigation of activation of dioxygen by iron (III, II) complexes for oxygenation of organic compounds; investigation of influence of antioxidants on this processes; correlation of the physicochemical properties of antioxidants with their antioxidative properties.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w lutym 2004 r.

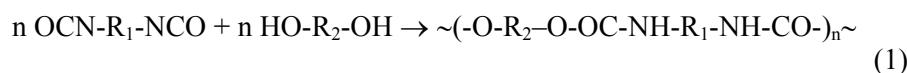
Barbara PILCH-PITERA
Politechnika Rzeszowska

SYNTEZA OLIGOMERÓW URETANOWYCH JAKO PÓLPRODUKTÓW DO OTRZYMYWANIA POLIURETANÓW O REGULOWANYM ROZKŁADZIE MAS CZĄSTECZKOWYCH*

Wykorzystując model kinetyczny procesu stopniowej poliaddycji 2,4- i 2,6-TDI oraz butano-1,4-diolu, opracowano wieloetapową metodę wytwarzania elastomerów PU o wąskim, kontrolowanym RMC. Opracowana metoda polegała na otrzymywaniu liniowych prepolimerów uretanowo-izocyjanianowych lub uretanowo-hydroksylowych przy znacznym nadmiarze jednego z monomerów, które po zakończeniu reakcji wydzielano z mieszaniny reakcyjnej, a uzyskany prepolimer w kolejnym etapie poddawano reakcji z drugim monomerem. Struktury uzyskiwanych oligomerów zidentyfikowano na podstawie oznaczeń zawartości grup -NCO oraz analizy widm IR i NMR. Dokładny skład chemiczny oraz RMC powstałych oligouretanów ustalono na podstawie analiz GPC i spektrometrii MS (ESI i MALDI ToF). W celu otrzymania PU prepolimery izocyjanianowe sieciowano trietanolaminą, zaś hydroksylowe triizocyjanianem (Desmodurem RE). Badania termiczne i mechaniczne potwierdziły, że otrzymane usieciowane PU są elastomerami charakteryzującymi się bardziej uporządkowaną strukturą nadcząsteczkową i korzystniejszymi właściwościami termicznymi i mechanicznymi niż PU otrzymane klasyczną metodą jednoetapową.

Wprowadzenie

Proces poliaddycji diizocyjanianu i diolu ogólnie można zobrazować następującą reakcją:



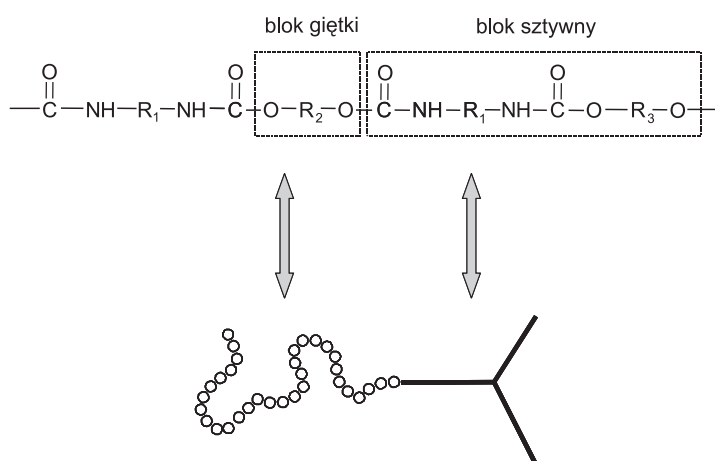
gdzie: R_1 – ugrupowanie alifatyczne, aromatyczne lub cykloalifatyczne diizocyjanianu;

R_2 – ugrupowanie alifatyczne lub aromatyczne typu polieteru lub poliesteru poliolu.

* Autoreferat pracy doktorskiej wykonanej pod opieką naukową dr. hab. inż. Piotra Króla, prof. PRz, przedstawiony Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej podczas obrony publicznej w dniu 14.05.2003 r.

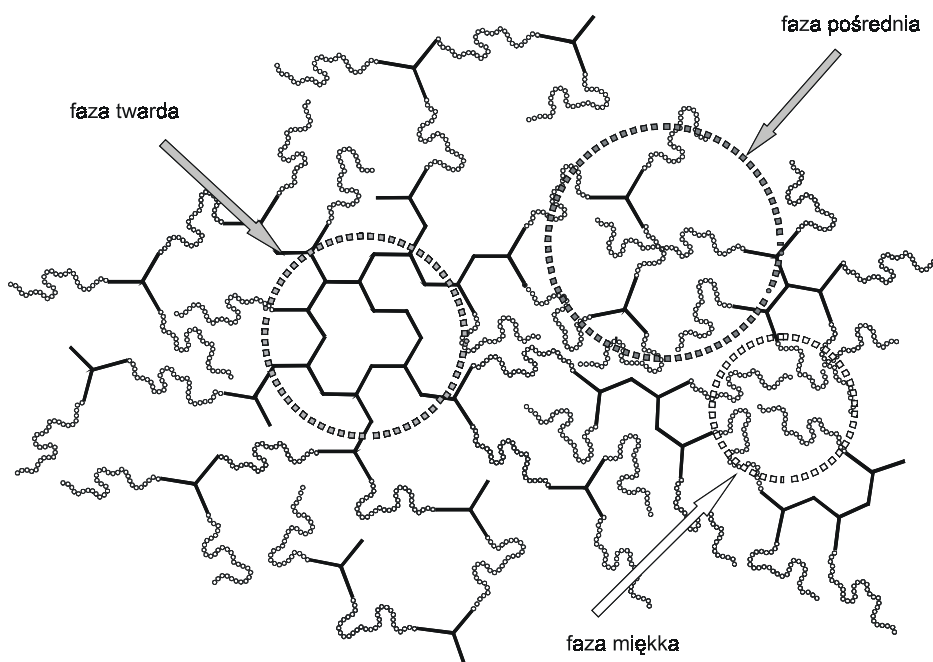
Recenzenci pracy: prof. dr inż. Piotr Penczek, Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa; dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski, prof. PK, Politechnika Krakowska; dr hab. inż. Jacek Lubczak, prof. PRz, Politechnika Rzeszowska.

Technologicznie proces ten można zrealizować metodą jednoetapową lub prepolimerową. Metoda jednoetapowa polegająca na jednoczesnym zmieszaniu wszystkich komponentów: izocyjanianu, polioliu i środka przedłużającego, mimo że jest prostsza ma mniejsze znaczenie technologiczne ze względu na gorsze właściwości uzyskiwanych tą drogą wyrobów. W metodzie prepolimerowej najpierw wytwarza się prepolimer izocyjanianowy lub hydroksylovowy, a następnie miesza się go ze związkami przedłużającymi. Skład powstającego polimeru można kontrolować tutaj przez: odpowiedni dobór surowców, zmianę stosunku molowego substratów, co prowadzi do otrzymywania prepolimerów o założonej masie \bar{M}_n i kontrolowanym RMC [1-3], zmianę środka przedłużającego oraz kontrolę przebiegu reakcji. Metoda ta jest szczególnie preferowana w wypadku syntezy elastomerów, ponieważ prowadzi do otrzymywania PU o większym stopniu uporządkowania struktury łańcuchów, co sprzyja mikroseparacji fazowej sztywnych segmentów uretanowo-izocyjanianowych i giętkich polioliowych (rys. 1.).



Rys. 1. Schemat budowy segmentowej PU

Polarne i trudno topliwe segmenty sztywne silnie oddziałują ze sobą poprzez wiązania wodorowe i nie mieszają się w temp. poniżej 120°C z mniej polarnymi, łatwo topliwymi segmentami giętkimi. W wyniku tego segmenty sztywne wydzielają się spośród segmentów giętkich i tworzą tzw. domeny sztywne, a układ staje się wtedy wielofazowy (rys. 2.). Uporządkowane domeny sztywne stanowią tzw. fazę twardą, przenikającą się z fazą (zwykle ciągłą) segmentów giętkich, czyli fazą miękką. Grupy uretanowe łączące segmenty sztywne i giętkie układają się w większości na pograniczu domen. Rozdział mikrofazowy nie jest jednak zupełny, więc niektóre segmenty sztywne są rozproszone w domenach segmentów giętkich, tworząc fazę pośrednią [4].



Rys. 2. Struktura fazowa poliuretanu

Mikroseparacja ta przyczynia się do uzyskiwania korzystniejszych właściwości mechanicznych i termicznych otrzymywanych produktów. Dzięki takiej strukturze nadcząsteczkowej poliuretany mają właściwości elastomerów – ujemną temperaturę zeszklenia (T_g), duże wydłużenie przy zerwaniu (powyżej 500%) oraz generalnie są odporne na niskie temperatury.

1. Cel pracy

Zasadniczym celem pracy było opracowanie wieloetapowej metody syntezy oligomerów uretanowych o regulowanym RMC oraz otrzymanie zgodnie z opracowaną metodą z TDI i wybranych surowców polioliowych tworzyw PU, potwierdzenie przewidywanej struktury chemicznej powstałych oligomerów uretanowych, budowy nadcząsteczkowej PU oraz jej wpływu na właściwości termiczne i mechaniczne.

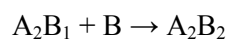
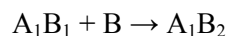
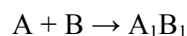
Cel ten realizowano w następujących etapach:

- opracowanie wieloetapowej metody syntezy oligomerów uretanowych o regulowanym RMC;
- synteza oligomerów uretanowych o regulowanym rozkładzie mas cząsteczkowych;
- analiza produktów metodami: oznaczania grup -NCO, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, GPC, ESI, MALDI ToF;

- synteza poliuretanów metodą prepolimerową z otrzymanych oligomerów o regulowanym RMC oraz metodą jednoetapową o identycznym składzie surowców;
- badanie struktur nadcząsteczkowych oraz właściwości termicznych i mechanicznych uzyskanych produktów.

2. Opracowanie wieloetapowej metody syntezy oligomerów uretanowych o regulowanym RMC

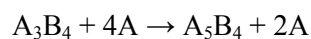
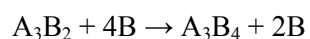
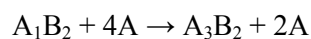
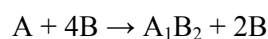
Proces poliaddycji rozpatrywano jako układ składający się z ciągu następczo-równoległych reakcji elementarnych prowadzących do powstania coraz dłuższych łańcuchów oligomerów i polimerów uretanowych:



itd.

gdzie: A – składnik polioliowy;
B – składnik izocyjanianowy.

Opracowana metoda syntezy składała się z ciągu reakcji, które prowadzono według następującego schematu:



W każdym etapie reakcję prowadzono przy znacznym nadmiarze jednego z reagentów (100% nadmiar), aby umożliwić całkowite przereagowanie grup funkcyjnych, oraz aby zawsze część (tutaj: 2 mole) wprowadzanego substratu

pozostawała nieprzereagowana. Zastosowanie tak dużego nadmiaru jednego z monomerów znacznie ogranicza masę cząsteczkową i monodispersyjność prepolimeru, a nieprzereagowany nadmiar jest niepożądany ze względu na niekorzystny wpływ na właściwości produktów, a także dużą toksyczność izocyjanianów w wypadku otrzymywania prepolimerów izocyjanianowych. Dlatego też po każdym etapie należy usuwać ten nadmiar i dopiero tak oczyszczone półprodukty stosować jako substraty w kolejnych etapach poliaddycji.

W kolejnych etapach otrzymuje się naprzemiennie prepolimery uretanowe zakończone grupami -NCO o wzorach np.: A_1B_2 , A_3B_4 , A_5B_6 oraz diole uretanowe zakończone grupami -OH o wzorach np.: A_3B_2 , A_5B_4 .

3. Synteza oligomerów uretanowych o regulowanym rozkładzie mas cząsteczkowych

Surowce

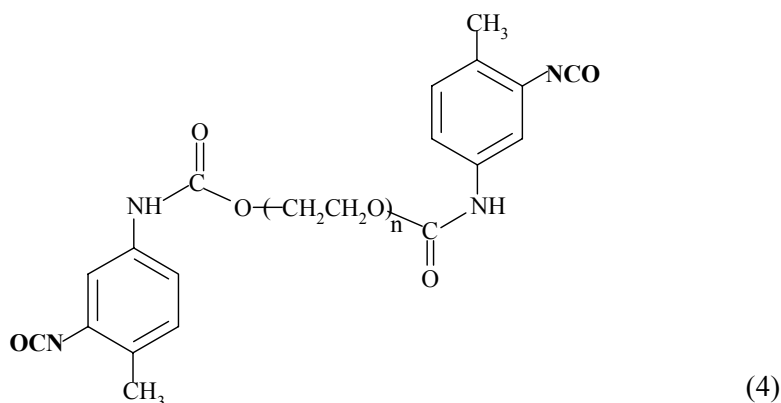
- 2,4- i 2,6-Diizocyjanian tolilenu (TDI). Produkt handlowy będący mieszaniną izomerów 2,4-TDI i 2,6-TDI w stosunku 80 i 20%, Aldrich.
- Glikole polyoksyetylenowe (PEG) o masach $\bar{M}_n = 200, 300, 400, 600$ i 1000 g/mol, Aldrich. Glikole osuszano w próżni, w atmosferze azotu, w temp. 110°C, przez 2 h.
- Polykaprolaktonodiele (PKD) o masach $\bar{M}_n = 530$ i 1250, Aldrich.
- Trietanolamina (TEA) (cz.), POCh-Gliwice, Polska.
- Desmodur RE (D-RE) (4,4',4''-triizocyjanian trifenylometanu), Bayer A.G., Niemcy.

Opierając się na opracowanej metodzie wykonano syntezy oligomerów uretanowych o regulowanym RMC. Reakcje prowadzono metodą w stopie, w atmosferze azotu, stosując chlorek benzoilu w ilości 0,3% wag. w przeliczeniu na sumę 2,4- i 2,6-TDI, jako stabilizator lepkości otrzymywanych produktów. Proces poliaddycji rozpoczynano zawsze od reakcji zachodzącej w znacznym nadmiarze diizocyjanianu (B). Każdorazowo do określonej ilości TDI lub odpowiedniego glikolu dozowano obliczoną na podstawie stechiometrii ilość otrzymanego we wcześniejszym etapie oligomeru uretanowo-hydroksylowego lub prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego, a więc do monomeru stosowanego w nadmiarze dozowano każdorazowo w czasie 30 min substrat, stanowiący dla danej reakcji składnik niedomiarowy, utrzymując temp. mieszaniny $65 \pm 1^\circ\text{C}$. Od momentu zakończenia wkraplania ogrzewano układ jeszcze przez 2 godz. Po każdym etapie przy wykorzystaniu ekstrakcji w układzie ciecz–ciecz usuwano nadmiar nieprzereagowanego monomeru. Do usuwania nieprzereagowanego TDI użyto mieszaniny heksanu i octanu etylu w stosunku wag. od 2 : 1 do 1 : 1. Zawartość octanu etylu zwiększano wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej glikolu. Nadmiar butan-1,4-diolu usuwano wodą, nieprzereagowane PEG 200, 300 i 400

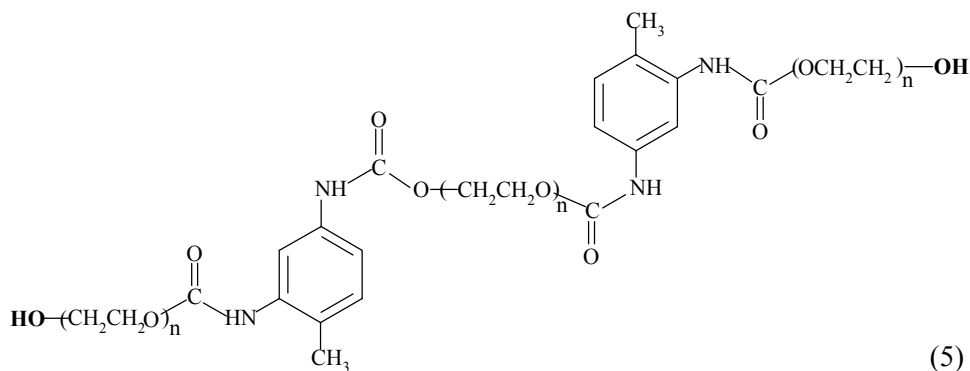
– toluenem, nadmiar polioli 530 i 600 – mieszaniną toluenu i ksyłenu (1 : 1), a dioli 1000 i 1250 – CCl_4 . Produkty o dużej lepkości (powyżej 50 Pa·s) rozpuszczano przed rozpoczęciem ekstrakcji w niewielkiej ilości THF, a po wykonaniu ekstrakcji rozpuszczalniki oddestylowano na wyparce próżniowej.

Łącznie otrzymano 40 różnych oligomerów. Próbki oznaczono symbolami, np. II-200 a, V-530 b, w których cyfra rzymska oznacza numer etapu syntezy prepolimeru, arabska – masę cząsteczkową użytego do syntezy polioliu, a litery „a” lub „b” dotyczą odpowiednio produktów przed i po ekstrakcji nadmiarowego monomeru.

Wzór najbardziej prawdopodobnej struktury prepolimeru, o wzorze np. A_1B_2 , otrzymanego z glikoli polioksyetylenowych i TDI można przedstawić następująco:



Na końcach łańcucha znajdują się reaktywne grupy -NCO zdolne do dalszej reakcji ze związkami hydroksylowymi. Najbardziej prawdopodobną strukturę diolu uretanowego o wzorze A_3B_2 można opisać następującym wzorem:

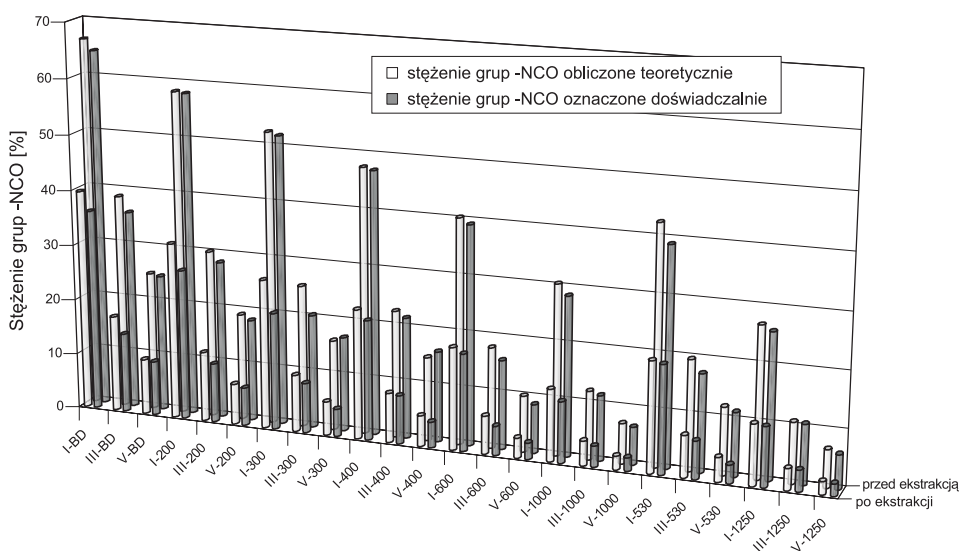


Reaktywne grupy -OH na końcu łańcucha są z kolei zdolne do dalszej reakcji z izocyjanianem.

4. Analiza struktury i składu oligomerów metodami oznaczania grup -NCO, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, GPC, ESI, MALDI TOF

Oznaczanie zawartości grup -NCO

Po zakończeniu reakcji w produktach izocyjanianowych oznaczono zawartość wolnych grup -NCO przed i po ekstrakcji. Celem potwierdzenia, że reakcje zachodziły zgodnie z przewidywaniem uzyskane wyniki zestawiono z wartościami obliczonymi (rys. 3.). Zaobserwowano, że wyniki uzyskane doświadczalnie są nieznacznie niższe niż obliczone teoretycznie.



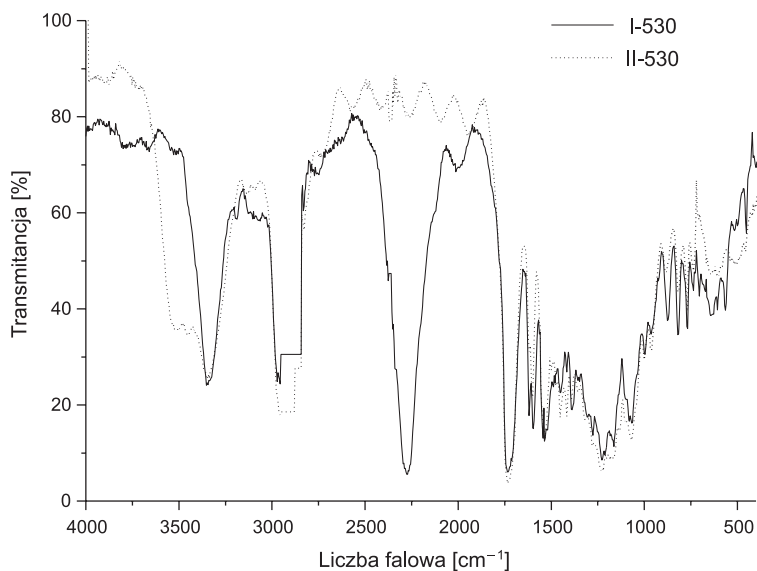
Rys. 3. Porównanie zawartości wolnych grup -NCO z wartościami obliczonymi

Spektroskopia IR

Strukturę oczekiwanych produktów potwierdzono na podstawie widm IR (rys. 4.). W widmach wszystkich prepolimerów pojawiły się charakterystyczne pasma przy około 1730 i 3300 cm^{-1} , które odpowiadają drganiom rozciągającym grupy karbonylowej i iminowej w ugrupowaniu uretanowym -NHCOO. Pasma przy ok. 2272 cm^{-1} pochodzące od grupy -NCO występuje tylko w wypadku oligomerów izocyjanianowych, natomiast pasmo przy 3450 cm^{-1} pochodzące od grupy -OH pojawia się tylko dla oligomerów hydroksylowych.

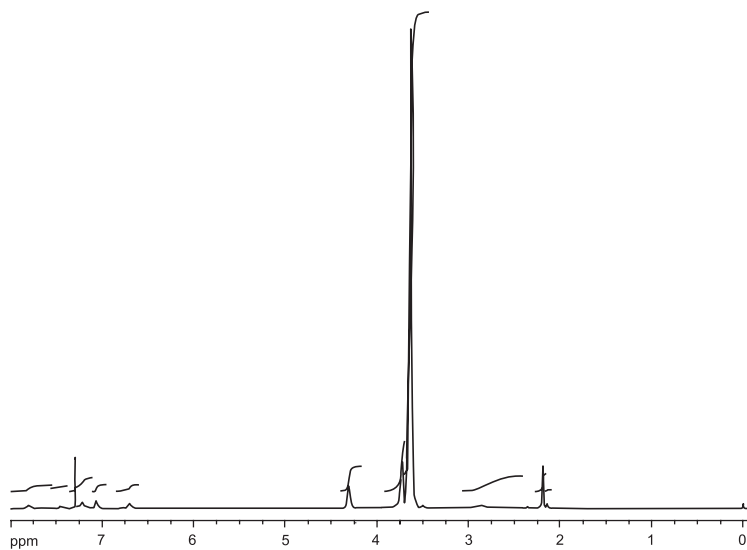
Spektroskopia $^1\text{H-NMR}$

W widmach $^1\text{H-NMR}$ pojawiły się charakterystyczne singlety przy ok. 7,5 i 7,8 ppm pochodzące od protonów grupy -NHCOO- utworzonej odpowiednio



Rys. 4. Widma IR oligomerów otrzymanych z PKD o masie $\bar{M}_n = 530$ g/mol i TDI

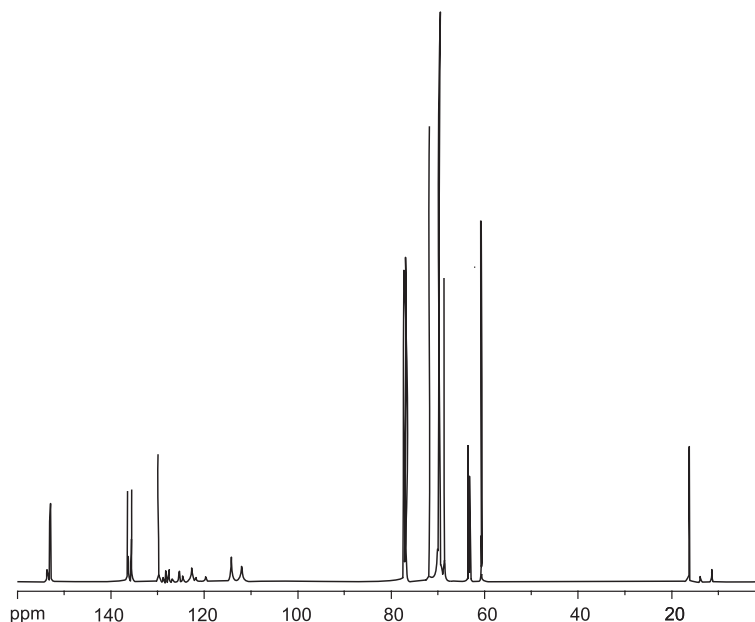
z izomeru 2,4- i 2,6-TDI oraz multiplety przy ok. 4,25 ppm pochodzące od protonów grupy metylenowej sąsiadującej z grupą uretanową $-\text{CH}_2\text{OCONH}-$ (rys. 5.).



Rys. 5. Widmo ¹H-NMR produktu otrzymanego w drugim etapie z PEG o masie $\bar{M}_n = 600$ g/mol i TDI

Spektroskopia ^{13}C -NMR

We wszystkich widmach ^{13}C -NMR pojawiają się sygnały w zakresie 153 ppm pochodzące od atomu węgla grupy uretanowej $-\text{NHCOO}-$, zaś przy ok. 69,1 i 63,9 ppm występują sygnały pochodzące od atomów węgla grup metylenowych przy ugrupowaniu uretanowym (rys. 6.).

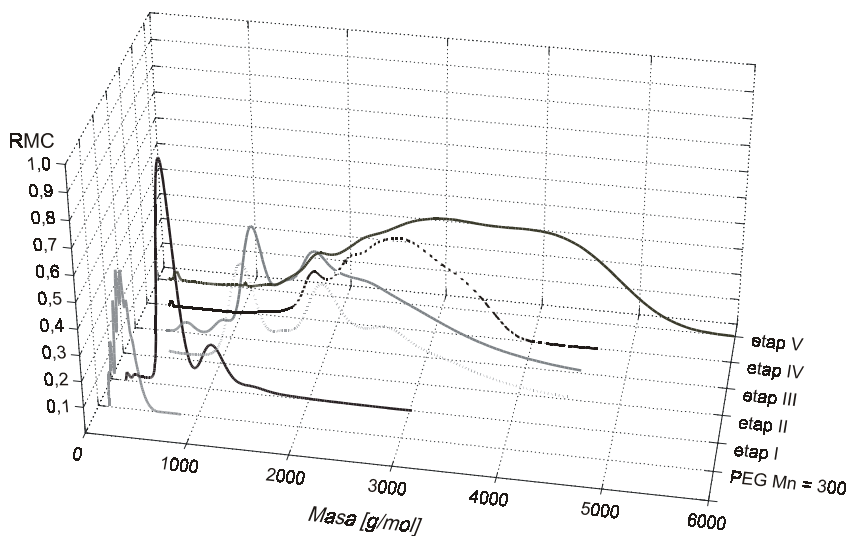


Rys. 6. Widmo ^{13}C -NMR produktu otrzymanego w drugim etapie z PEG o masie $\bar{M}_n = 600$ g/mol i TDI

Chromatografia żelowa (GPC)

Analizę składu chemicznego otrzymanych produktów przeprowadzono przy pomocy GPC i spektrometrii masowej ESI i MALDI ToF.

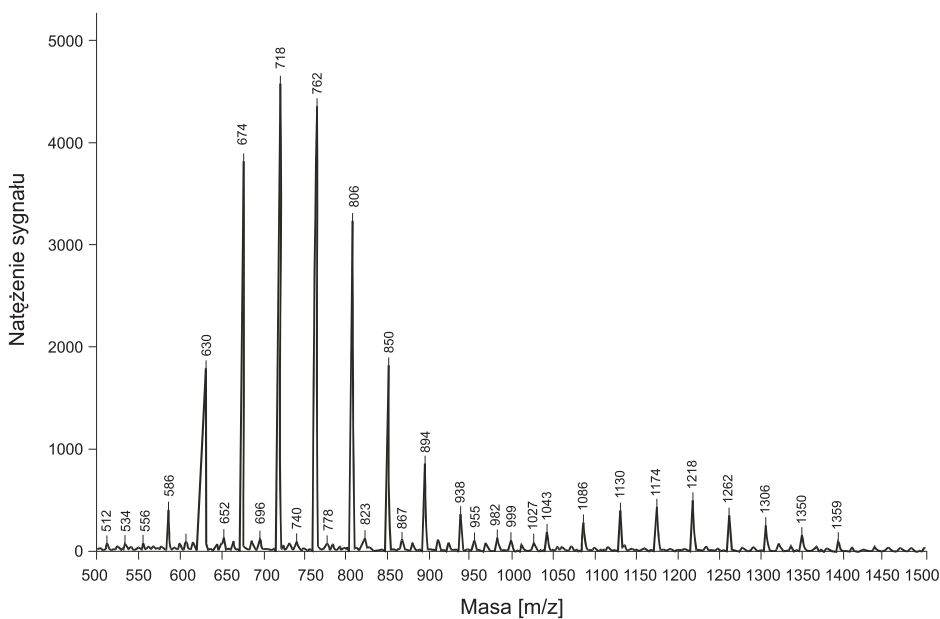
Skład chemiczny produktów otrzymywanych w kolejnych etapach jest bardziej złożony niż wynika z przeprowadzonych obliczeń teoretycznych (rys. 7.). Zaobserwowano stopniowy wzrost mas cząsteczkowych otrzymanych oligomerów w miarę postępu reakcji polimeryzacji. Oprócz oczekiwanych produktów będących składnikami głównymi, w mieszaninie są obecne zarówno wyższe oligomery, nawet w początkowych etapach poliaddycji, jak też niewielkie ilości niższych oligomerów, których ilość wzrasta z ilością wykonanych etapów. Najlepszy rozdział chromatograficzny uzyskano dla próbek otrzymanych w początkowych etapach.



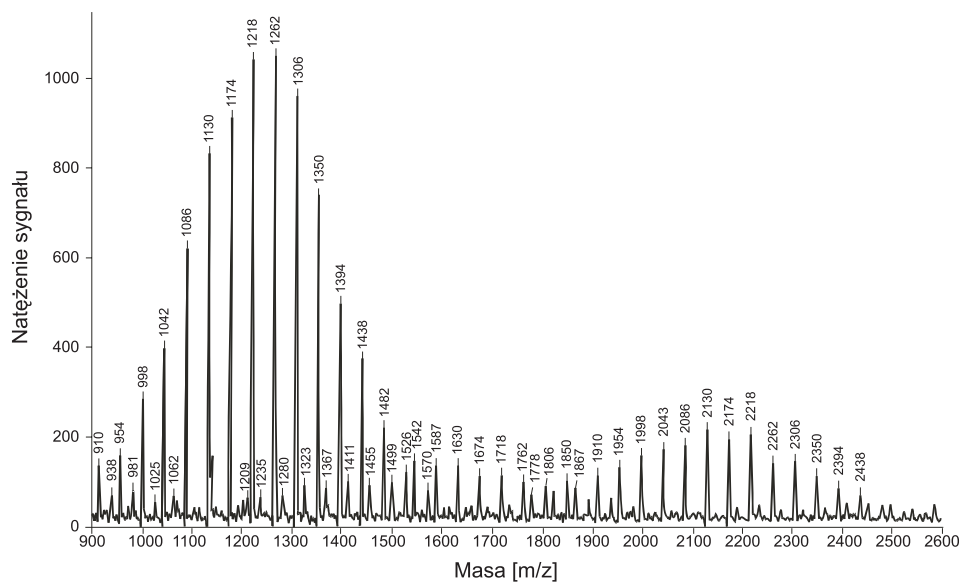
Rys. 7. Krzywe RMC oligomerów uzyskanych w kolejnych etapach syntezy z glikolu o masie $\bar{M}_n = 300$ g/mol i TDI – próbek (I-V)-300 b

Spektrometria masowa (MS MALDI ToF)

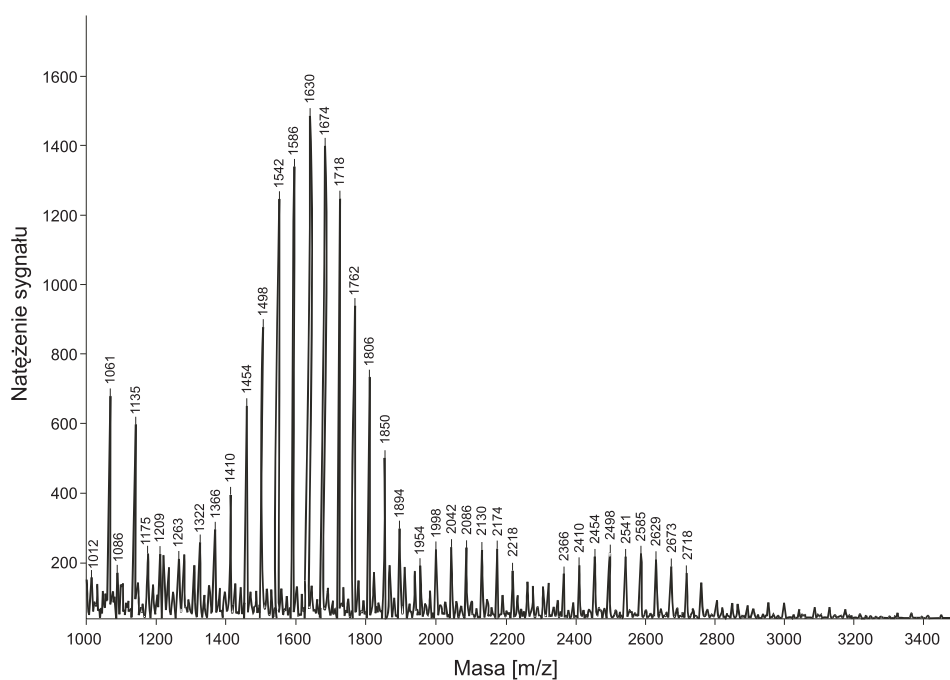
Widma MS wykonane techniką MALDI ToF próbek oligomerów otrzymanych w kolejnych etapach z PEG 300 i TDI przedstawiono na rys. 8-12. Widma te



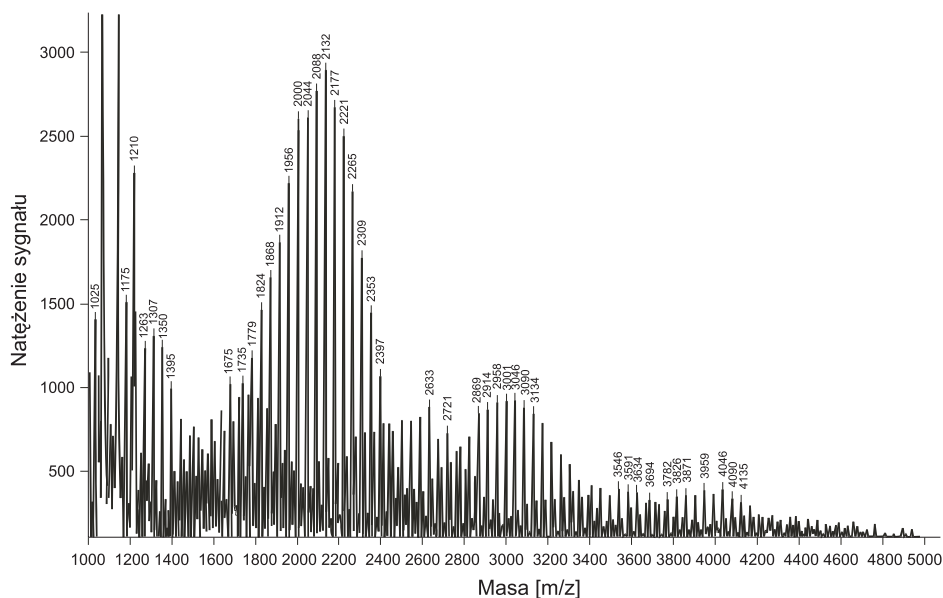
Rys. 8. Widmo MALDI ToF próbki I-300 b



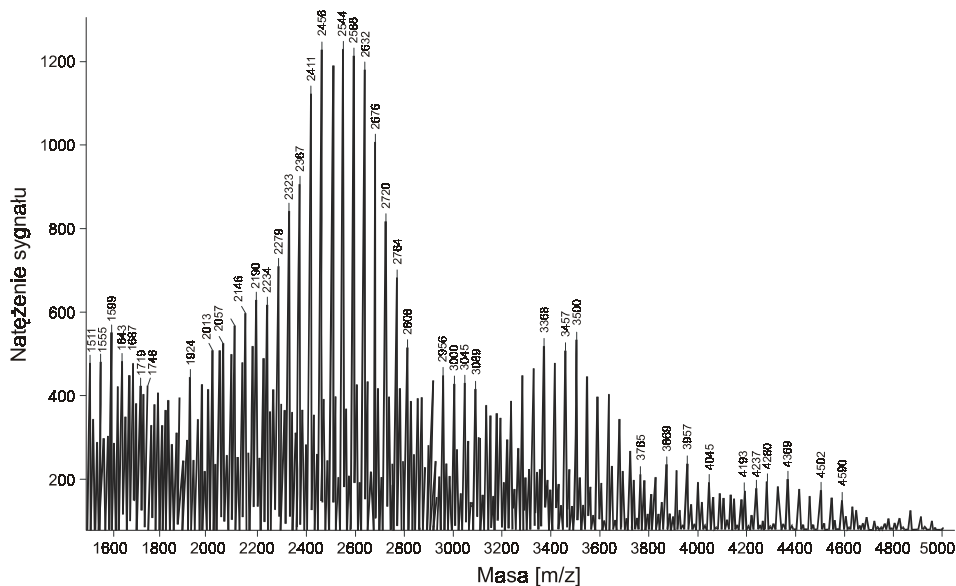
Rys. 9. Widmo MALDI ToF próbki II-300 b



Rys. 10. Widmo MALDI ToF próbki III-300 b



Rys. 11. Widmo MALDI ToF próbki IV-300 b



Rys. 12. Widmo MALDI ToF próbki V-300 b

składają się z szeregu sygnałów, które różnią się o 44 jednostki masowe w wypadku PEG, co odpowiada masie powtarzającego się fragmentu glikolu – grupie oksyetylenowej ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$). Wartości sygnałów w widmach są identyczne

z wartościami obliczonymi dla oczekiwanych oligomerów. Obserwuje się, podobnie jak w GPC, oprócz oczekiwanych produktów obecność związków o niższych i wyższych ciężarach cząsteczkowych. Ilość tych produktów zwiększa się wraz z ilością wykonanych etapów.

5. Synteza poliuretanów metodą prepolimerową z otrzymanych oligomerów o regulowanym RMC oraz metodą jednoetapową o identycznym składzie surowców

W celu otrzymania PU uzyskane po każdym etapie oligomery izocyjanianowe o regulowanym RMC bezpośrednio przedłużano trietanolaminą, zaś hydroksylowe 4,4',4'' – triizocyjanianem trifenylometanu o nazwie handlowej Desmodur RE. Ilość środków sieciujących obliczono dla stosunku molowego grup NCO : OH = 1 : 1. Kształtki do badań otrzymywano metodą odlewania.

Niezależnie od tego otrzymano również PU metodą jednoetapową, tak aby ich skład chemiczny był z założenia taki sam jak odpowiednich polimerów uzyskanych metodą prepolimerową: np. PU otrzymanemu z oligomeru o wzorze A_3B_2 i Desmoduru RE odpowiada PU o składzie 3 części A, 2 części B i odpowiedniej ilości Desmoduru.

Otrzymane PU oznaczono symbolami np. PU-III-300 (2), w których cyfra rzymska oznacza numer etapu syntezy prepolimeru, arabska – podobnie jak w oznaczeniach prepolimerów, masę cząsteczkową użytego do syntezy polioliu, a cyfra w nawiasie metodę syntezy PU – prepolimerową (2) lub jednoetapową (1). Łącznie otrzymano po pięć próbek PU dla każdego PEG o masie $\bar{M}_n = 200, 300, 400, 600$ i 1000 g/mol oraz PKD o $\bar{M}_n = 530$ i 1250 g/mol metodą prepolimerową i taką samą ilość próbek metodą jednoetapową.

6. Badanie struktur nadcząsteczkowych oraz właściwości termicznych i mechanicznych uzyskanych produktów

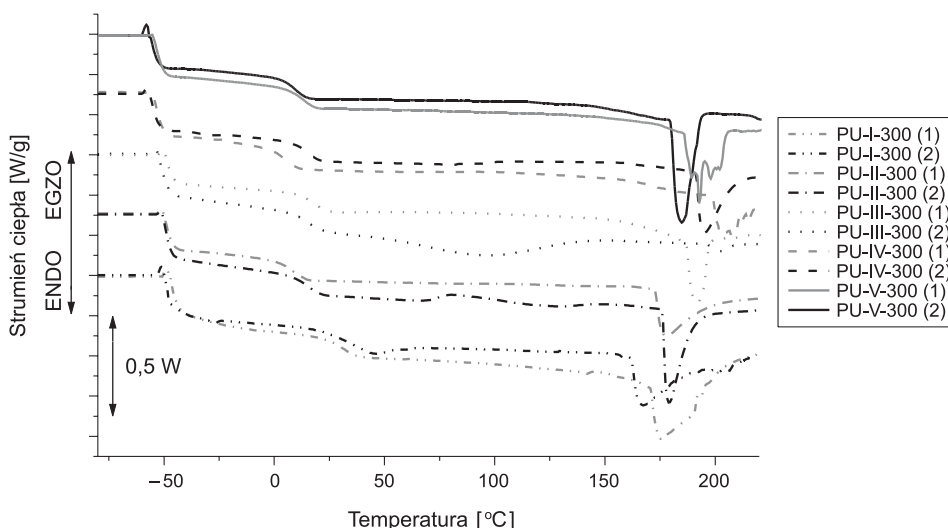
Próbki poddano badaniom struktur nadcząsteczkowych oraz właściwości mechanicznych i odporności termicznej. Analizę wyników przeprowadzono, uwypuklając następujące czynniki:

- sposób syntezy poliuretanu: metoda jednoetapowa lub prepolimerowa;
- średnią masę molową polioliu użytych do syntezy oligomerów;
- rodzaj środka sieciującego: triizocyjanian trifenylometanu lub trietanolamina;
- długość liniowego segmentu uretanowego pomiędzy dwoma wiązaniami sieciującymi wynikającego z ilości etapów podczas syntezy prepolimerów lub odpowiednio dobranych surowców w metodzie jednoetapowej.

Badania struktur nadcząsteczkowych PU

Analizę struktur nadcząsteczkowych przeprowadzono na podstawie badań metodą DSC.

W niskotemperaturowym zakresie termogramów DSC można zaobserwować dwa wyraźnie zaznaczone obszary zeszklenia odpowiadające przejściom szklistym segmentów giętkich pochodzących od polioliu i sztywnych uretanowizocyjanianowych (rys. 13.). W zakresie 170-250°C pojawia się endoterma topnienia segmentów sztywnych, a w niektórych wypadkach także endoterma pochodząca od segmentów giętkich.



Rys. 13. Termogramy DSC PU otrzymanych z glikolu o masie $\bar{M}_n = 300$ g/mol

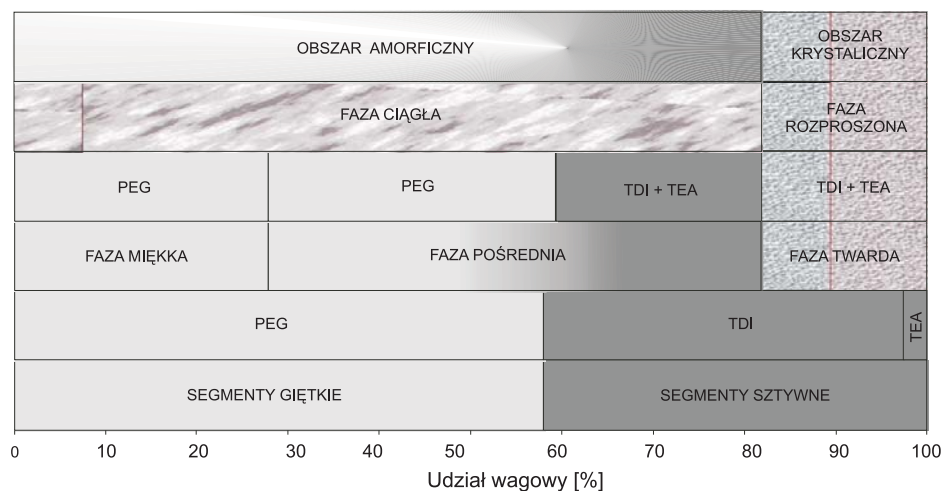
Na podstawie otrzymanych termogramów obliczono:

- zmiany ciepła właściwego w temperaturach zeszklenia ($\Delta C_{p,s}$, $\Delta C_{p,h}$);
- entalpie topnienia segmentów sztywnych i giętkich ($\Delta H_{m,s}$, $\Delta H_{m,h}$);
- stopień separacji segmentów giętkich (SR_s);
- ilości bloków giętkich w fazie pośredniej (OS_s);
- stopnie krystaliczności segmentów sztywnych i giętkich ($W_{c,h}$, $W_{c,s}$);
- udziały wagowe poszczególnych bloków w PU ($w_{p,s}$, $w_{p,h}$), w fazie miękkiej ($w_{s,s}$), pośredniej ($w_{fp,s}$, $w_{fp,h}$) i twardej ($w_{h,h}$) oraz udział fazy pośredniej w polimerze ($w_{p,fp}$).

Dokonana w ten sposób ocena ilościowa pozwoliła na przedstawienie składu poszczególnych faz PU na odpowiednich diagramach (rys. 14-16).

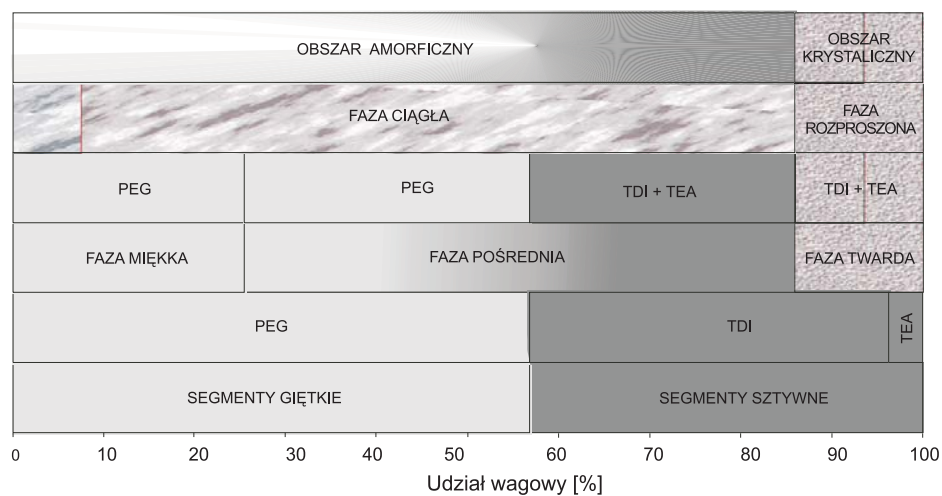
W każdej próbce PU można wyróżnić trzy fazy: fazę miękką zbudowaną z segmentów giętkich oligomeroli, fazę pośrednią będącą mieszaniną segmentów giętkich i sztywnych oraz fazę twardą zawierającą segmenty sztywne po-

chodzące od TDI i środka sieciującego. We wszystkich wypadkach faza twarda stanowi fazę rozproszoną w fazie ciągłej.



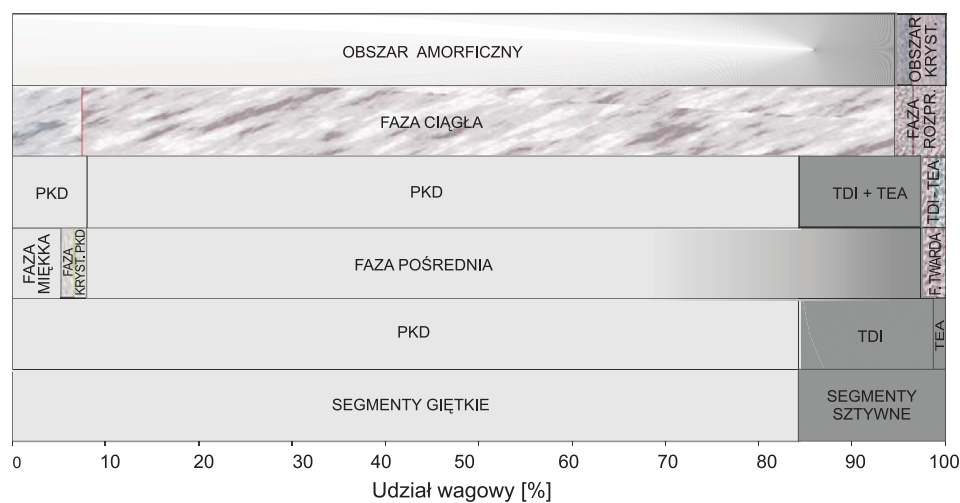
Rys. 14. Diagram fazowy PU otrzymanego z PEG o masie $\bar{M}_n = 300$ g/mol i TDI w metodzie prepolimerowej PU-V-300 (2)

Pogorszenie się separacji fazy miękkiej i mniejsze uporządkowanie w domenach fazy twardej wykazują PU otrzymywane metodą jednoetapową (rys. 14., 15.).



Rys. 15. Diagram fazowy PU otrzymanego z PEG o masie $\bar{M}_n = 300$ g/mol i TDI w metodzie jednoetapowej PU-V-300 (1)

PU otrzymane z PKD charakteryzują się znacznie mniejszą separacją faz niż PU otrzymane z PEG (rys. 16.).



Rys. 16. Diagram fazowy PU otrzymany z PKD o masie $\bar{M}_n = 1250$ g/mol i TDI w metodzie prepolimerowej PU-V-1250 (2)

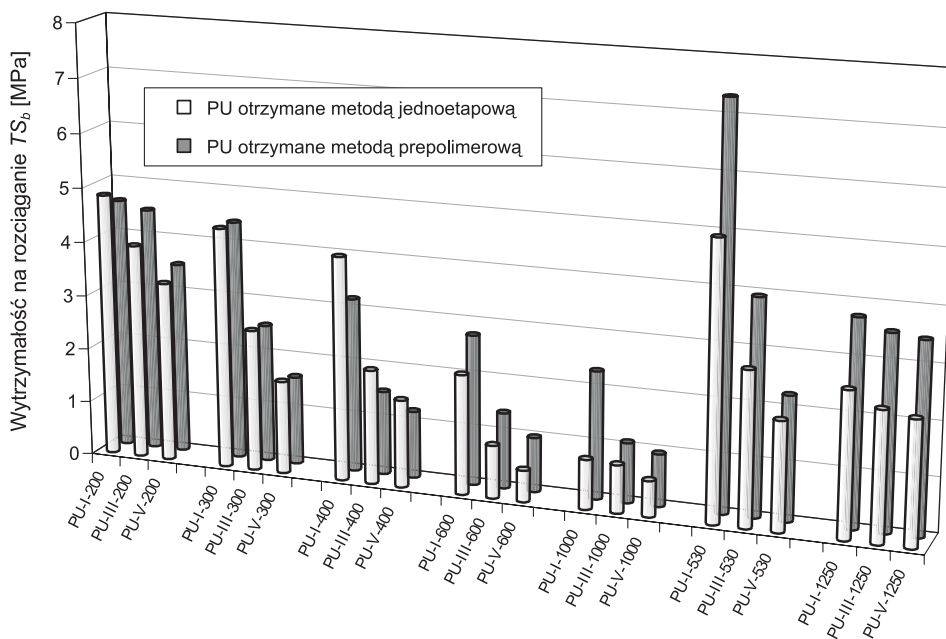
W niektórych próbkach można także wyróżnić fazę krystaliczną zbudowaną z segmentów giętkich. Tendencja do krystalizacji fazy miękkiej rośnie ze wzrostem \bar{M}_n oligodiolu. PU staje się wówczas układem czterofazowym zawierającym dwie fazy krystaliczne i dwie bezpostaciowe.

Badania właściwości mechanicznych otrzymanych polimerów

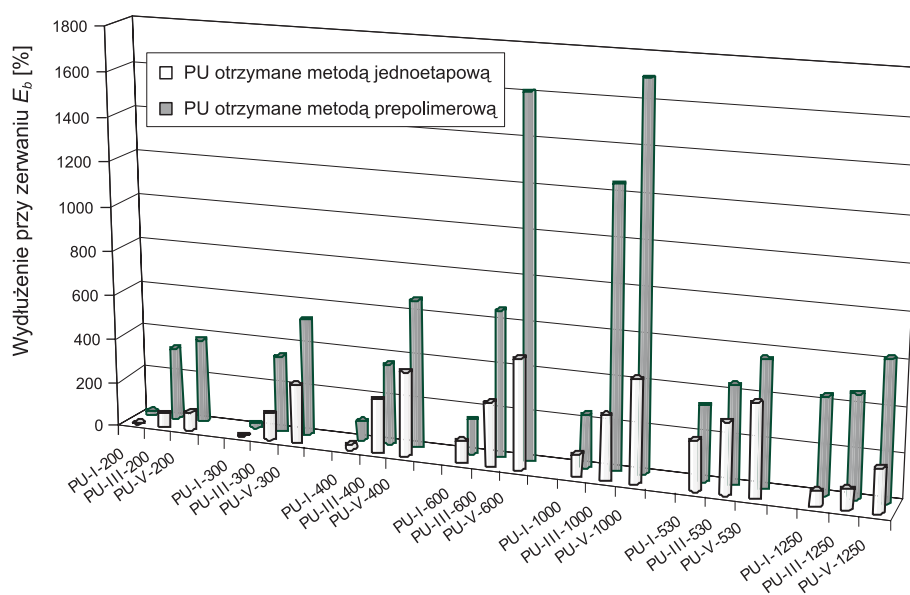
W celu wyjaśnienia wpływu struktury polimeru na jego właściwości mechaniczne oznaczono wytrzymałość na rozciąganie (rys. 17.), wydłużenie przy zerwaniu (rys. 18.), twardość (rys. 19.) i odporność na ścieranie (rys. 20.).

Wytrzymałość na rozciąganie maleje ze wzrostem masy cząsteczkowej użytego glikolu i wzrostem długości liniowego segmentu uretanowego (rys. 17.). Mniejsze wartości przyjmuje dla PU otrzymywanych metodą jednoetapową, bardziej widoczne dla PU otrzymanych z prepolimerów o dłuższych łańcuchach.

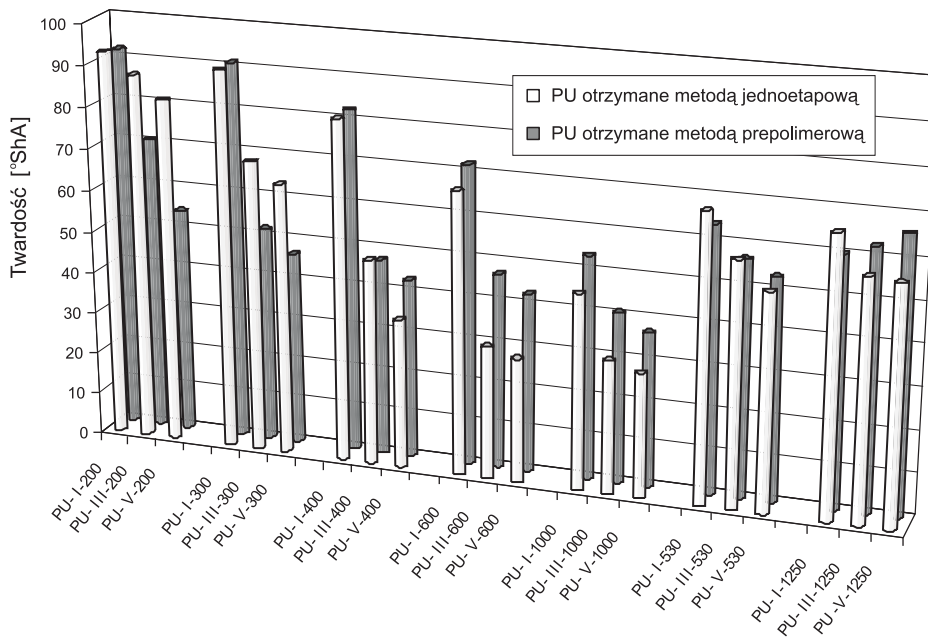
Wydłużenie przy zerwaniu wzrasta ze wzrostem długości użytego do reakcji glikolu oraz ze wzrostem długości liniowego segmentu uretanowego, a PU otrzymywane metodą stopniową mają większe wydłużenia niż odpowiednie otrzymywane metodą jednoetapową (rys. 18.).



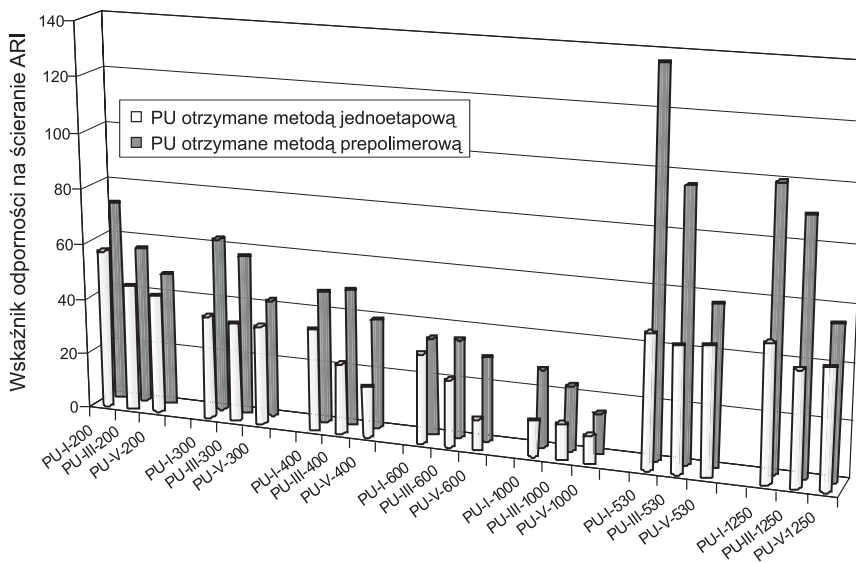
Rys. 17. Wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) PU utwardzanych TEA



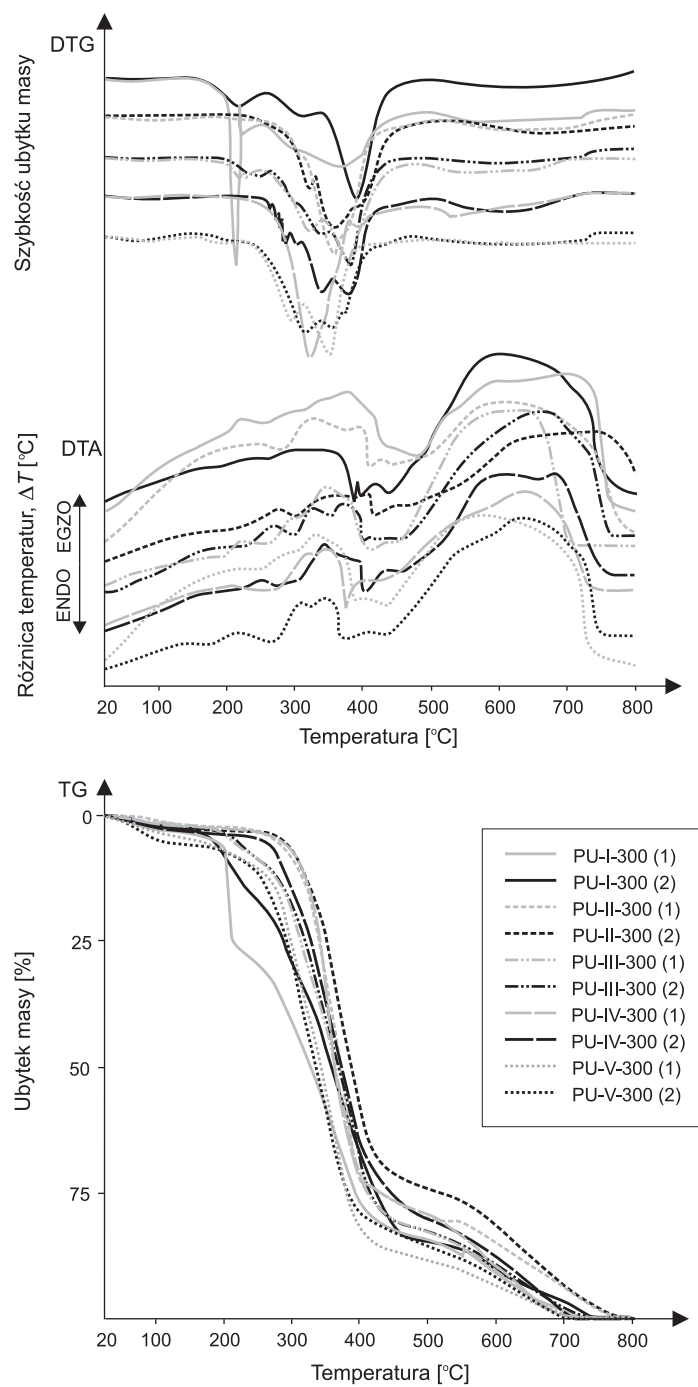
Rys. 18. Wydłużenie przy zerwaniu (E_b) PU utwardzanych TEA



Rys. 19. Twardość PU utwardzanych TEA



Rys. 20. Wskaźnik odporności na ścieranie (ARI) PU utwardzanych TEA



Rys. 21. Termogramy DTA, TG i DTG PU otrzymanych z PEG 300 metodą prepolimerową oraz ich analogów otrzymanych metodą jednoetapową

Twardość maleje wraz ze wzrostem masy użytego glikolu i długości liniowego segmentu uretanowego (rys. 19.). Większą twardość mają PU otrzymane metodą prepolimerową i utwardzane triizocyjanianem trifenylometanu.

Odporność na ścieranie, podobnie jak wytrzymałość na rozciąganie i twardość, maleje ze wzrostem \bar{M}_n użytego do reakcji polioliu i wzrostem długości liniowego segmentu uretanowego (rys. 20.). Dla PU otrzymanych z PKD oraz metodą prepolimerową odporność na ścieranie jest znacznie większa.

Badania trwałości termicznej PU

Trwałość termiczną PU badano metodą termicznej analizy różnicowej (DTA i TG) (rys. 21.). Podczas rozkładu termicznego PU na krzywej DTG są widoczne dwa piki: w zakresie 300-360°C (I) i 370-440°C (II), wyraźnie zaznaczone w wypadku PU otrzymanych z polioli o mniejszych masach cząsteczkowych i mniejszej gęstości usieciowania. Maksimum temp. (I) odpowiada reakcji destrukcji grup uretanowych, zaś reakcji (II) – odnosi się do rozrywania wiązań eterowych i estrowych odpowiednio w polieterouretanach lub poliesterouretanach. PU otrzymywane metodą jednoetapową ulegają degradacji generalnie w temperaturze niższej niż otrzymane metodą prepolimerową. Za wzrost stabilności zarówno grup uretanowych oraz wiązań eterowych i estrowych jest bowiem odpowiedzialny lepszy rozdział segmentów sztywnych i giętkich w PU syntezowanych metodą prepolimerową, co wcześniej wykazano.

7. Podsumowanie

1. Wykonane badania pozwoliły opracować wieloetapową metodę syntezy, prowadzącą do wytworzenia liniowych oligouretanów o stopniowo wzrastających masach cząsteczkowych i stosunkowo wąskim RMC.
2. Badania otrzymanych oligomerów wykonane za pomocą spektroskopii IR, ^1H - i ^{13}C -NMR potwierdziły oczekiwaną liniową strukturę łańcuchów uretanowych, natomiast analizy GPC pozwoliły scharakteryzować jednorodność składu chemicznego i rozkłady mas cząsteczkowych wytworzonych oligouretanów.
3. Metody spektrometrii masowej ESI i MALDI ToF umożliwiły dokładną identyfikację poszczególnych związków. Zastosowane metody spektroskopii MS uzupełniły i uwiarygodniły skład chemiczny oligomerów oznaczony metodą GPC oraz potwierdziły wąski RMC oligouretanów uzyskanych w kolejnych etapach procesów poliaddycji.
4. Usieciowanie otrzymanych oligomerów prowadzi do otrzymania elastomerów o dobrych właściwościach mechanicznych i termicznych.
5. Badania DSC otrzymanych PU pozwoliły na dokonanie identyfikacji struktur nadcząsteczkowych i obliczenie składu utworzonych faz.

6. Na właściwości termiczne i mechaniczne usieciowanych PU wywiera wpływ szereg czynników strukturalnych, takich jak: rodzaj i zawartość segmentów sztywnych i giętkich, ich zdolność do krystalizacji lub separacji mikrofazowej, rodzaj sieciujących wiązań kowalencyjnych oraz tendencje do tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

Literatura

1. Martin D.J., Meijs G.F., Gunatillake P.A., McCarthy S.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 803 (1997).
2. Furukawa M., Komiya M., Yokoyama T., *Angew. Makromol. Chem.*, **240**, 205 (1996).
3. Shilov V.V., Shevchenko V.V., Pissis P., Kyritsis A., Georgoussis G., *J. Non-Cryst. Sol.*, **275**, 166 (2000).
4. Goering H., Krüger H., Bauer M., *Macromol. Mater. Eng.*, **278**, 23 (2000).

SYNTHESIS OF URETHANE OLIGOMERS AS INTERMEDIATE PRODUCTS FOR THE PRODUCTION OF POLYURETHANES WITH CONTROLLED MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION

Summary

Based on the kinetic model for the step-growth polyaddition process of 2,4-TDI or 2,6-TDI and 1,4-butanediol (BD), multi-stage method for the manufacture of PU elastomers with narrow and controlled MWD was proposed. The developed method consists in preparing linear urethane-isocyanate or urethane-hydroxyl prepolymers with the significant excess of one of the monomers, that after the end of the reaction were separated from the reaction mixture. The obtained prepolymer was – in the next stage – subjected to another reaction with the second monomer. The structures of obtained oligomers were identified on the basis of –NCO group concentrations as well as analysis of IR and NMR spectra. The exact chemical compositions and MWD of created oligourethanes were found by means of GPC analyses and MS spectrometry (ESI and MALDI ToF). In order to obtain polyurethane, isocyanate prepolymers were crosslinked with triethanolamine, whereas hydroxyl oligomers were crosslinked with triisocyanate (Desmodur RE). Thermal and mechanical investigations confirmed that the prepared crosslinked PUs were elastomers, they were characterized by more orderly supermolecular structures and more advantageous thermal-mechanical properties than polyurethanes obtained using typical one-step method.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w lutym 2004 r.

Janusz PUSZ
Bronisława NITKA
Stanisław KOPACZ
Politechnika Rzeszowska

BADANIA NAD OTRZYMANIEM KRYSTALICZNYCH FORM NIEKTÓRYCH FLAWONOIDÓW, ICH SULFONOWYCH POCHODNYCH ORAZ KOMPLEKSÓW Z JONAMI METALI

Zbadano 276 układów do krystalizacji moryny, chryzyny, kwercetyny, ich sulfonowych pochodnych oraz kompleksów z jonami metali. Uzyskano formy krystaliczne dla moryny i soli sodowej kwasu moryno-5'-sulfonowego (NaMSA), sulfonowych pochodnych kwercetyny – kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego (QSA-5') i soli sodowej kwasu kwercetyno-8,5'-disulfonowego (Na₂QDSA) oraz kompleksów In(III) i Fe(III) z chryzyną, które zbadano metodą rentgenografii strukturalnej. Uzyskane wyniki wskazują, że QSA-5' może mieć układ regularny, tetragonalny lub heksagonalny, natomiast pozostałe związki – układ jednoskośny lub trójskośny. Wykonano zdjęcia uzyskanych form krystalicznych metodą elektronowej mikroskopii skaningowej.

Wprowadzenie

Każdy proces krystalizacji składa się z dwóch podstawowych etapów: powstawania zarodków krystalizacji oraz wzrostu monokryształów. Przesycenie roztworu, jak również występowanie w nim cząstek stanowiących zarodki krystalizacji jest niezbędne, aby proces krystalizacji mógł się rozpocząć. Zarodki mogą powstawać samoistnie – homogenicznie, bądź można je wywoływać sztucznie, czyli heterogenicznie. Cząsteczki w omawianym procesie powinny się łączyć w większe aglomeraty, tworząc w określony sposób sieć krystaliczną.

Szybkość wzrostu kryształu zależy od przesycenia roztworu, które w czasie krystalizacji powinno się utrzymywać na stałym poziomie. Należy więc prowadzić proces w metastabilnym obszarze przesycenia tak, aby roztwór można było przechładzać lub przesycać, nie wywołując tworzenia się zarodków. Tworzenie się zarodków następuje wówczas, gdy w wyniku statycznych wahań energii kinetycznej lub zmian gęstości (stężenia) zachodzi łączenie się cząsteczek. Czą-

steczki osadzają się na ściankach lub też na innych obcych ośrodkach krystalizacji, budując w ten sposób sieć wewnętrzną kryształu [1].

W wypadku gdy w układzie oprócz śladowych ilości zanieczyszczeń lub domieszek występuje tylko jeden składnik (materiał krystalizujący), ma się do czynienia z krystalizacją jednoskładnikową. Natomiast jeśli wzrost zachodzi w warunkach dużych koncentracji składników (gdy materiał krystalizujący jest rozpuszczony w rozpuszczalniku) lub powstaje jako produkt reakcji chemicznej, wówczas można mówić o krystalizacji wieloskładnikowej [2].

Jeśli kryształy powstają z dobrych zarodków, tzn. niemających defektów wzrostowych (otoczki, inkluzje, bliźniaczy wzrost) i mechanicznych (pęknięcia), to tworzące się monokryształy powinny mieć dobrze uformowane, czyste powierzchnie czołowe [2].

Jakość kryształu można określić za pomocą badania mikroskopowego, mając do dyspozycji mikroskop z przystawką polaryzującą. Oglądany pomiędzy skrzyżowanymi biegunami (na czarnym tle) kryształ powinien błyszczeć, a przy obracaniu płytki wygaszać światło ostro i jednocześnie. Jeśli jedna część kryształu jest błyszcząca a druga ciemna, można przypuszczać, że nie jest to pojedynczy kryształ. Przy określaniu jakości należy również zwracać uwagę na wielkość i kształt kryształu. Najlepsze są kryształy równowymiarowe, chociaż zdarzają się też płytki lub igielki. Optymalna wielkość i kształt monokryształu zależą od typu obecnych w nim atomów. Do badań rentgenograficznych rozmiar badanego kryształu powinien zawierać się w przedziale 0,1-0,3 mm. Można w ten sam sposób badać bardzo małe kryształy o wielkości około 0,03 mm pod warunkiem, że są one silnie dyfrakcyjne (płytki lub igielki) [3].

Metody otrzymywania monokryształów z ciekłych roztworów można rozpatrywać, biorąc pod uwagę rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika lub sposób uzyskiwania przesylenia.

Zgodnie z tym drugim kryterium rozróżnia się metody izotermiczne oraz metody nieizotermiczne. Do metod izotermicznych zalicza się:

- a) odparowanie rozpuszczalnika lub obniżenie rozpuszczalności przez dodanie innego rozpuszczalnika;
- b) otrzymywanie monokryształów w warunkach hydrotermicznych z wodnych roztworów oraz z roztworów w ciekłym stopie;
- c) chemiczne lub elektrochemiczne reakcje (stosowane w zasadzie przy otrzymywaniu monokryształów z wodnych roztworów).

Do metod nieizotermicznych zalicza się:

- a) powolne ochładzanie;
- b) topienie sferowe w obecności gradientu temperatury, kiedy gradient jest przyłożony do całej próbki [2].

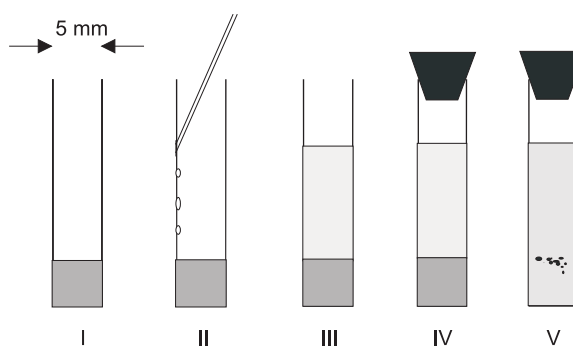
Przewaga metod izotermicznych polega na lepszych warunkach kontroli zależności dowolnych właściwości monokryształów od temperatury. Jeżeli dana faza jest trwała w niskiej temperaturze, to istnieje duże prawdopodobieństwo, że za pomocą metod izotermicznych powstanie monokryształ.

Podstawową zaletą procesów powolnego ochładzania jest mniejsza charakterystyczna droga dyfuzyjnego przenoszenia, pozwalająca na uzyskanie wymaganych szybkości wzrostu bez stosowania złożonych układów regulowania np. temperatury, drogiej aparatury.

Wadą metody odparowania rozpuszczalnika lub obniżenia rozpuszczalności w wyniku dodania innego rozpuszczalnika jest powstawanie niejednorodnego monokryształu [2].

W literaturze można znaleźć wiele opisów metod otrzymywania monokryształów, do których należą: krystalizacja niskotemperaturowa, powolne ochładzanie w krystalizatorze Haldena, odparowywanie roztworu w stałej temperaturze, metoda zamkniętej bańki, krystalizacja z małej ilości roztworu, metoda cyrkulacyjna, krystalizacja płytkowa, metoda hydrotermiczna, metoda spadku temperatury, metoda dosycania, dyfuzja roztworów reagujących, metoda z zastosowaniem kryształów zaszczipających, wolne chłodzenie roztworu przesyconego oraz metoda wykorzystująca dyfuzję cieczy.

W niniejszej pracy podjęto próby otrzymania pojedynczych kryształów metodą wykorzystującą dyfuzję cieczy [2]. W tym celu niewielką ilość roztworu umieszczano w menzurce i po jej ściankach ostrożnie dodawano odczynnik strącający (rys. 1.).



Rys. 1. Metoda wykorzystująca dyfuzję cieczy: I – roztwór związku, który ma być krystalizowany; II-III – powolne układanie warstw na rozpuszczalnik strącający; IV – układ przygotowany do krystalizacji; V – tworzenie kryształów na granicy faz

Rozpuszczalnik strącający miał mniejszą gęstość niż roztwór, z którego otrzymywano kryształy. Bardzo ważna jest też wzajemna rozpuszczalność obu tych roztworów. Następnie menzurkę zakorkowano i pozostawiono na 24 godz. Podczas dyfuzji rozpuszczalnika strącającego do roztworu, na granicy ośrodków powinny tworzyć się kryształy. Aby mogły one powstawać zastosowano stosunek objętościowy rozpuszczalnika do rozpuszczalnika strącającego 1:4 lub 1:5. Roztwór, z którego otrzymywano postacie krystaliczne związków był dostatecznie stężony i natychmiast po dodaniu rozpuszczalnika strącającego, na granicy ośrodków tworzyło się zmętnienie.

Najczęściej stosowano następujące pary rozpuszczalnik – rozpuszczalnik strącający:

- woda – aceton;

- chloroform lub chlorek metylenu – eter naftowy lub cykloheksan;
- kwas mrówkowy – eter diizopropylowy;
- alkohol metylowy lub alkohol etylowy – eter dietylowy.

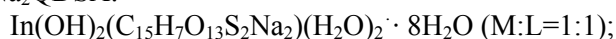
Opisana metoda jest bardzo przydatna w wypadku bardzo małych ilości roztworu (około 0,1 cm³) [2].

Część doświadczalna

Odczynniki

- Flawonoidy:
 - kwercetyna, C₁₅H₁₀O₇;
 - chryzyna, C₁₅H₁₀O₄;
 - moryna, C₁₅H₁₀O₇ · 2H₂O.
- Sulfonowe pochodne flawonoidów:
 - kwercetyno-5'-sulfonowy, C₁₅H₁₀O₁₀S (QSA-5');
 - kwercetyno-8,5'-disulfonowy, C₁₅H₁₀O₁₃S₂ (QDSA);
 - sól disodowa kwasu kwercetyno-8,5'-disulfonowego, C₁₅H₈O₁₃S₂Na₂ (Na₂QDSA);
 - kwercetynosulfonowy, C₁₅H₁₀O₆S (ChSA);
 - kwercetynodisulfonowy, C₁₅H₁₀O₈S₂ (ChDSA);
 - sól potasowa kwasu kwercetynodisulfonowego, C₁₅H₈O₈S₂K₂ (K₂ChDSA);
 - sól sodowa kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego C₁₅H₈O₁₀SNa (NaMSA).
- Kompleksy jonów metali z następującymi ligandami:
 - kwercetyną:
 - Cu₂(OH)(C₁₅H₇O₇)(H₂O)₃ · 4H₂O (M: L = 1:1);
 - Ni(OH)(C₁₅H₉O₇)(H₂O)₃ (M:L = 2:1);
 - chryzyną:
 - Al(C₁₅H₉O₄)₃ · H₂O;
 - Ga(C₁₅H₉O₄)₃;
 - In(C₁₅H₉O₄)₃ · 3H₂O;
 - Cr(C₁₅H₉O₄)₃ · 5H₂O;
 - Ti(C₁₅H₉O₇)₄;
 - Fe(C₁₅H₉O₄)₃ · 5H₂O;
 - moryną:
 - Cu(C₁₅H₁₀O₇)₂ · 6H₂O (M: L = 1:2);
 - Ni(C₁₅H₁₀O₇)₂ (M:L = 1:2);
 - Co(C₁₅H₁₀O₇)₂ · 4H₂O (M: L = 1:2);
 - QSA-5':
 - Mn(H₂O)₂(C₁₅H₉O₁₀S)₂ · 6H₂O (M:L = 1:2);

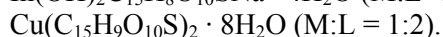
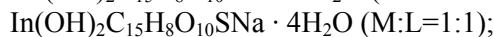
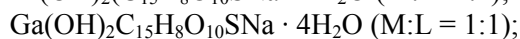
Na₂QDSA:



ChSA:



NaMSA:



- Rozpuszczalniki organiczne:

alkohole:

metanol, CH₃OH, cz.d.a.;

etanol, C₂H₅OH (96%), cz.d.a.;

1-pentanol, C₅H₁₁OH;

2-propanol, C₃H₇OH;

kwasy:

mrówkowy, HCOOH (80%);

octowy, CH₃COOH, cz.d.a.;

ketony:

aceton, C₃H₆O, cz.d.a.;

izobutylo-metylowy, C₆H₁₂O;

etylo-metylowy, C₄H₈O;

etery:

eter di-n-amyłowy, C₁₀H₂₂O;

eter di-n-butyłowy, C₈H₁₈O;

eter di-izopropyłowy, C₆H₁₄O;

eter izoamyłowy (C₅H₁₁)₂O;

eter dietyłowy, C₄H₁₀O, cz.d.a.;

eter naftowy, cz.d.a.;

inne:

heksan, C₆H₁₄, cz.d.a.;

cykloheksan, C₆H₁₂;

chloroform, CHCl₃ (99%);

chlorek metylenu, CH₂Cl₂, cz.d.a.

Aparatura

W pracy stosowano następującą aparaturę:

- mikroskop skaningowy Novascan 30, firmy Opton, Niemcy;
- aparat rentgenowski TUR M61 z dyfraktometrem HZG 4, Niemcy;
- mikroskop z przystawką polaryzacyjną;

- waga analityczna;
- podstawowy sprzęt laboratoryjny.

Roztwory wyjściowe

Sulfonowe pochodne kwercetyny, chryzyny, moryny otrzymano według metodyki opisanej w pracach [4-6].

Syntezę kompleksów jonów Al(III), Ti(IV), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II)Ga(III) i In(III) z flawonoidami i ich sulfonowymi pochodnymi przeprowadzono według metodyki opisanej w pracach [7-10].

Roztwory moryny, QSA-5' i Na₂QDSA o stężeniach 0,01 mol/dm³ otrzymano przez rozpuszczenie odpowiednich odważek tych związków w kwasie mrówkowym (80%).

Wodny roztwór QSA-5' o stężeniu 0,01 mol/dm³ otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniej odważki QSA-5' w wodzie destylowanej.

Nasycone roztwory flawonoidów i związków kompleksowych z jonami metali przygotowano przez rozpuszczenie odpowiednich substancji w następujących rozpuszczalnikach: alkoholu metylowym, alkoholu etylowym, alkoholu izopropylowym, kwasie mrówkowym, kwasie octowym, wodzie destylowanej.

Przygotowano 276 układów zawierających wyżej wymienione flawonoidy, ich sulfonowe pochodne i kompleksy z jonami metali, których zdolności do krystalizacji badano metodą dyfuzji cieczy.

W celu określenia, czy otrzymane metodą dyfuzji cieczy ciała stałe posiadają postać krystaliczną lub są kryształami, wykonano badania rentgenograficzne oraz wykonano zdjęcia metodą mikroskopii skaningowej.

Próbki przygotowano oraz zbadano w Katedrze Materiałoznawstwa i Zakładzie Inżynierii Materiałowej Politechniki Rzeszowskiej. Stosowano promieniowanie K_α lampy miedziowej, promieniowanie filtrowano filtrem niklowym (napiecie lampy – 40 kV, prąd – 35 mA, szybkość goniometru – 1°/min, szybkość przesuwu taśmy rejestracyjnej – 2 cm/min).

Dyfraktogramy wybranych związków: moryny, NaMSA, QSA-5', Na₂QDSA, Fe(III) i In(III) z chryzyną przedstawiono na rys. 2-7, a na rys. 8-11 przedstawiono zdjęcia wybranych postaci krystalicznych badanych związków.

Analiza wyników i wnioski

Po kilku miesiącach prób wyizolowano powstałą fazę stałą w układach zawierających: morynę oraz sól sodową kwasu moryno-5'-sulfonowego (NaMSA), kwas kwercetyno-5'-sulfonowy (QSA-5'), sól disodową kwasu-8,5'-disulfonowego (Na₂QDSA) oraz kompleksy chryzyny z jonami Fe(III) i In(III). Układy te różnią się rodzajem użytego rozpuszczalnika, rodzajem rozpuszczalnika strącającego oraz ich różnym stosunkiem objętościowym. Wstępne obserwacje pod mikroskopem uzasadniały wybór wymienionych związków do poddania ich

strukturalnej analizie rentgenograficznej w celu potwierdzenia form krystalicznych otrzymanych osadów.

W wypadku pozostałych układów nie zaobserwowano widocznych zmian w roztworze, bądź wstępne oględziny powstałej fazy stałej wykluczały ją do dalszych badań.

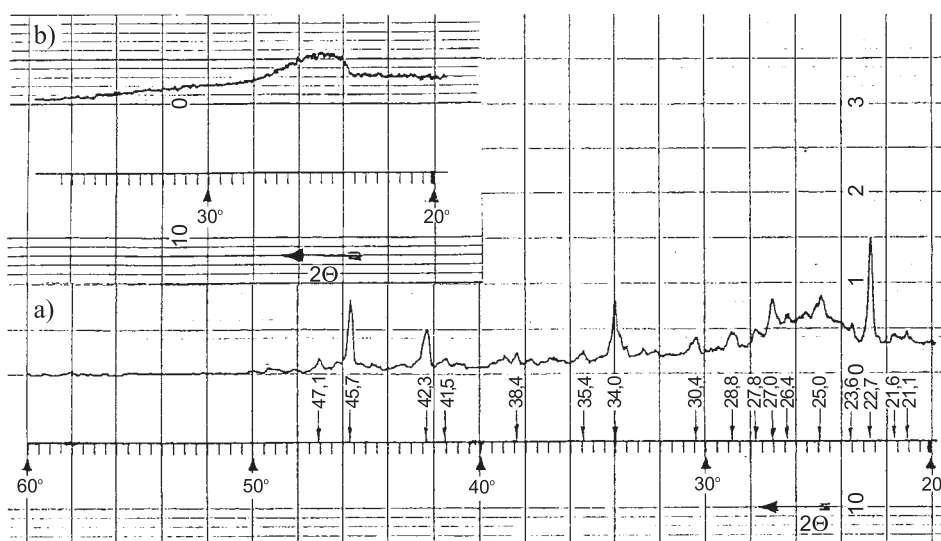
Rentgenowska analiza strukturalna jest jednym z podstawowych badań budowy materii, w szczególności ciał stałych i odgrywa ważną rolę w wielu dziedzinach nauki i techniki. Dyfraktogramy otrzymanych związków zawierają jednocześnie skalę kątów (2Θ), umożliwiającą prosty odczyt położenia maksimumów refleksów i ich przeliczenie za pomocą tablic na wartości d_{hkl} (wartości odległości międzypłaszczyznowych). Pomiaru natężenia refleksów dokonuje się zazwyczaj, odczytując jego maksymalną wartość i odnosząc ją do wartości refleksu najsilniejszego, przyjmowanego za 100. Rentgenogramy faz krystalicznych o dużej symetrii (układ regularny, tetragonalny, heksagonalny) mają stosunkowo mało refleksów dyfrakcyjnych lecz o dużym natężeniu. Rentgenogramy faz o małej symetrii (układ trójskośny, jednoskośny) zawierają dużą liczbę refleksów ale o małym natężeniu, co powoduje ich gorszą wykrywalność [11].

Po przeprowadzonej analizie rentgenograficznej stwierdzono, że zbadane próbki moryny, NaMSA, QSA-5', Na₂QDSA, kompleksów Fe(III) i In(III) z chryzyną mają postać krystaliczną, o czym świadczą zarejestrowane na dyfraktogramach refleksy (rys. 2-7).

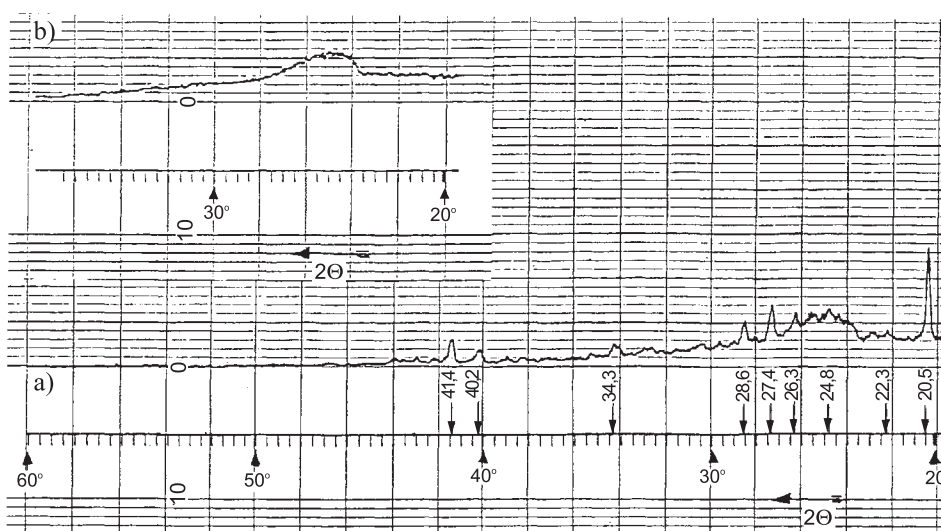
Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że QSA-5' daje na dyfraktogramie refleksy dyfrakcyjne o dużym natężeniu (rys. 4.). Pozwala to przypuszczać, że może to być układ regularny, tetragonalny lub heksagonalny. Natomiast moryna (rys. 2.), NaMSA (rys. 3.), Na₂QDSA (rys. 5.) i kompleks Fe(III) z chryzyną (rys. 6.) dają dużo refleksów o małym natężeniu, co może wskazywać, że są to układy jednoskośne lub trójskośne. Dla moryny potwierdzają to dane literaturowe [12]. Związek In(III) z chryzyną (rys. 7.) daje na widmie niewiele refleksów o małym natężeniu, co pozwala przypuszczać, że jest to również układ jednoskośny lub trójskośny.

Niestety, na podstawie otrzymanych dyfraktogramów nie można jednoznacznie określić, czy otrzymane kryształy mają formę mono- czy polikrystaliczną. Należy zaznaczyć, że symetria pozostałych kryształów: QSA-5', Na₂QDSA, Fe(III) i In(III) z chryzyną oraz NaMSA nie została opublikowana w dostępnej literaturze naukowej.

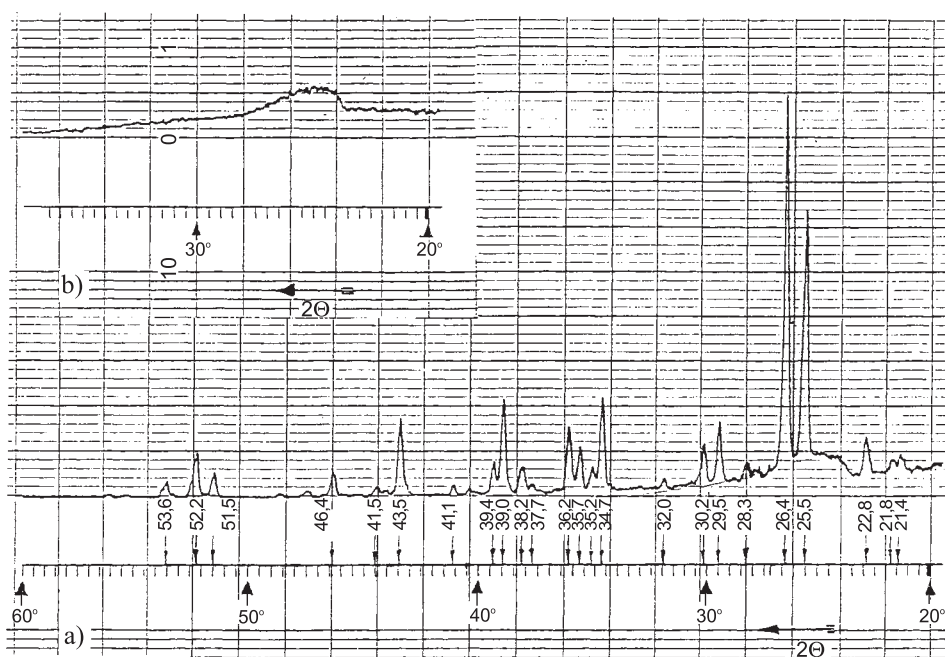
Wykonane metodą elektronowej mikroskopii skaningowej zdjęcia badanych związków przedstawiają różne postacie kryształów: płytkowe kryształy QSA-5' (rys. 9.), nitkowate kryształy Na₂QDSA (rys. 10.), skupisko kryształów In(III) z chryzyną w postaci igiełek (rys. 11.), płytkowe kryształy moryny (rys. 8.). Duże powiększenia (x 1750) pozwalają stwierdzić liczne defekty w sieci krystalicznej otrzymanych kryształów. Widoczne na zdjęciach liczne popękania i uszczerbienia w budowie kryształów In(III) z chryzyną są spowodowane tym, że próbkę przygotowano do zdjęć w warunkach próżniowych.



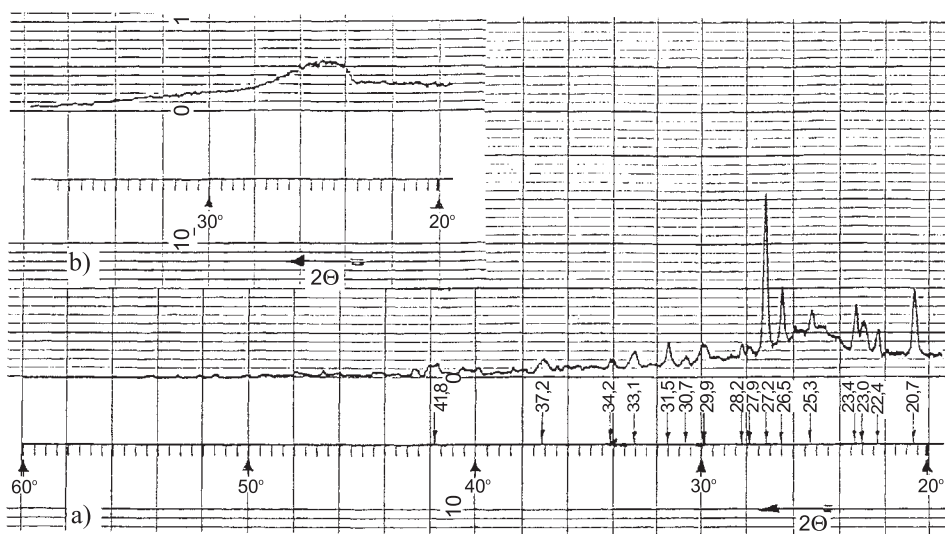
Rys. 2. Dyfraktogram kryształów moryny otrzymanych metodą dyfuzji cieczy (a); dyfraktogram lampy miedziowej z filtrem niklowym (b)



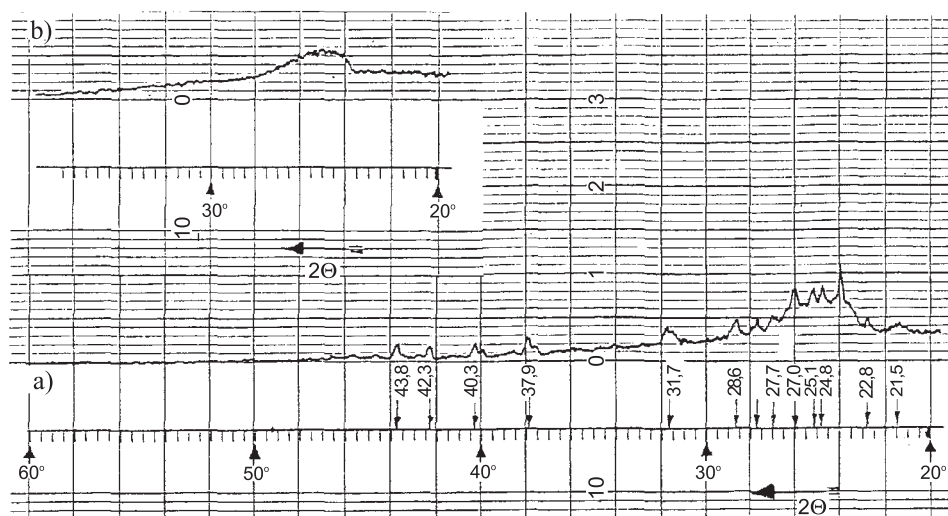
Rys. 3. Dyfraktogram kryształów NaMSA otrzymanych metodą dyfuzji cieczy (a); dyfraktogram lampy miedziowej z filtrem niklowym (b)



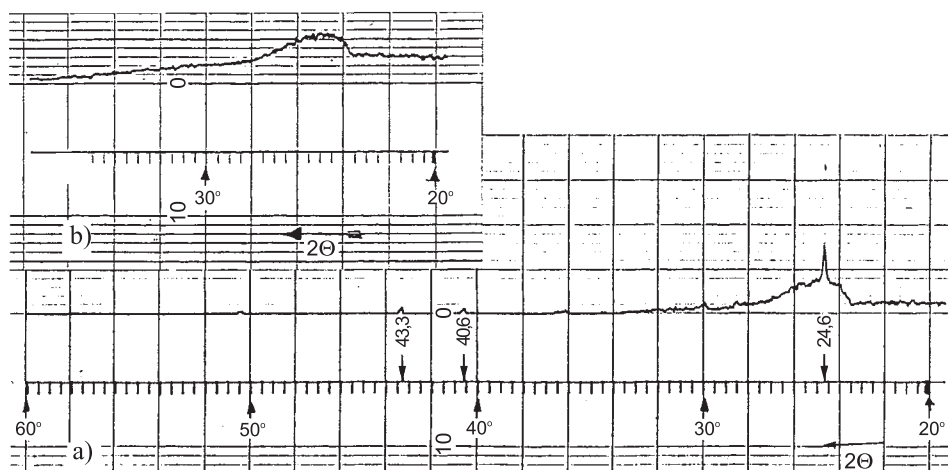
Rys. 4. Dyfraktogram kryształów QSA-5' otrzymanych metodą dyfuzji cieczy (a); dyfraktogram lampy miedziovej z filtrem niklowym (b)



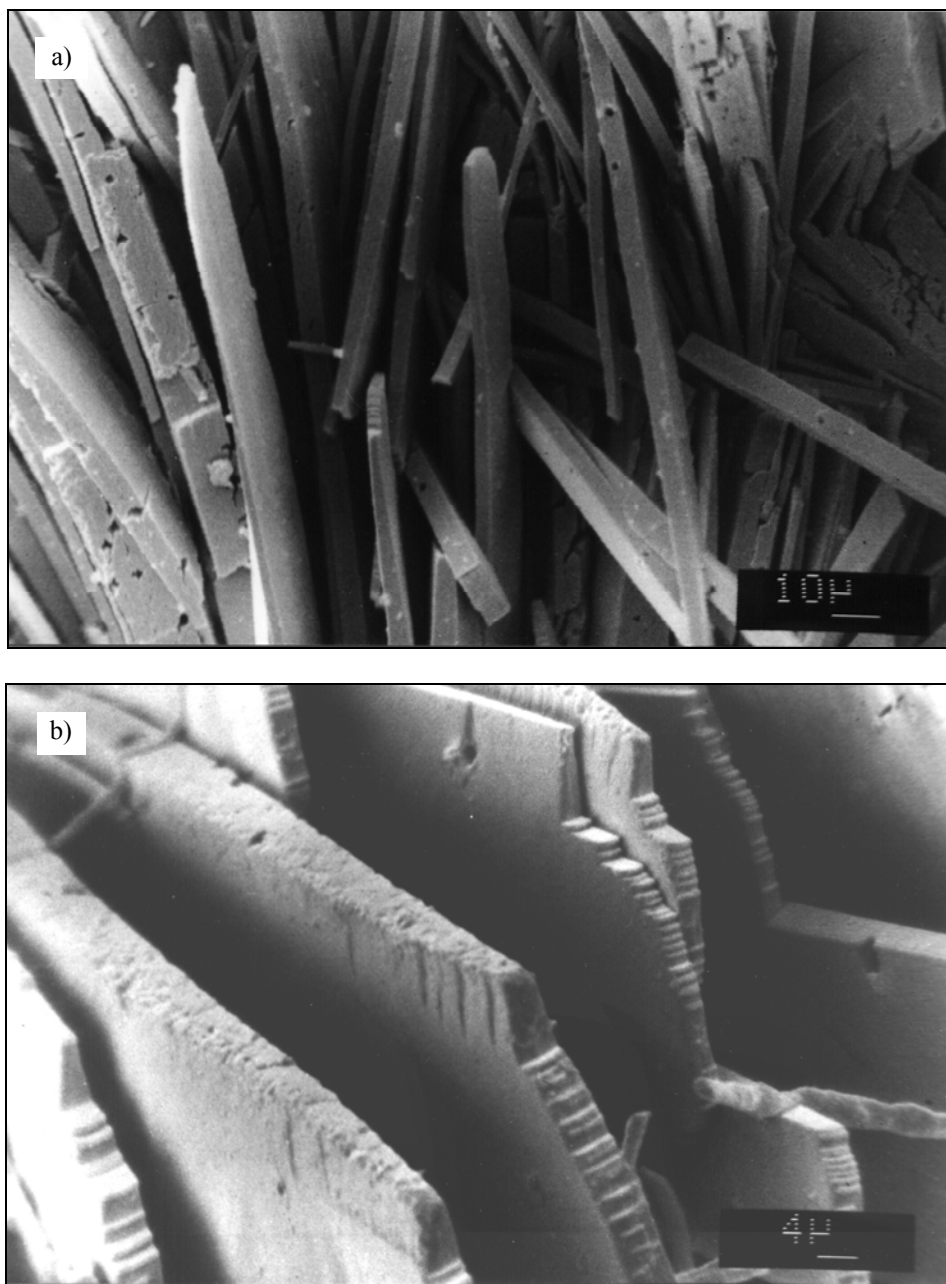
Rys. 5. Dyfraktogram kryształów Na_2QDSA otrzymanych metodą dyfuzji cieczy (a); dyfraktogram lampy miedziovej z filtrem niklowym (b)



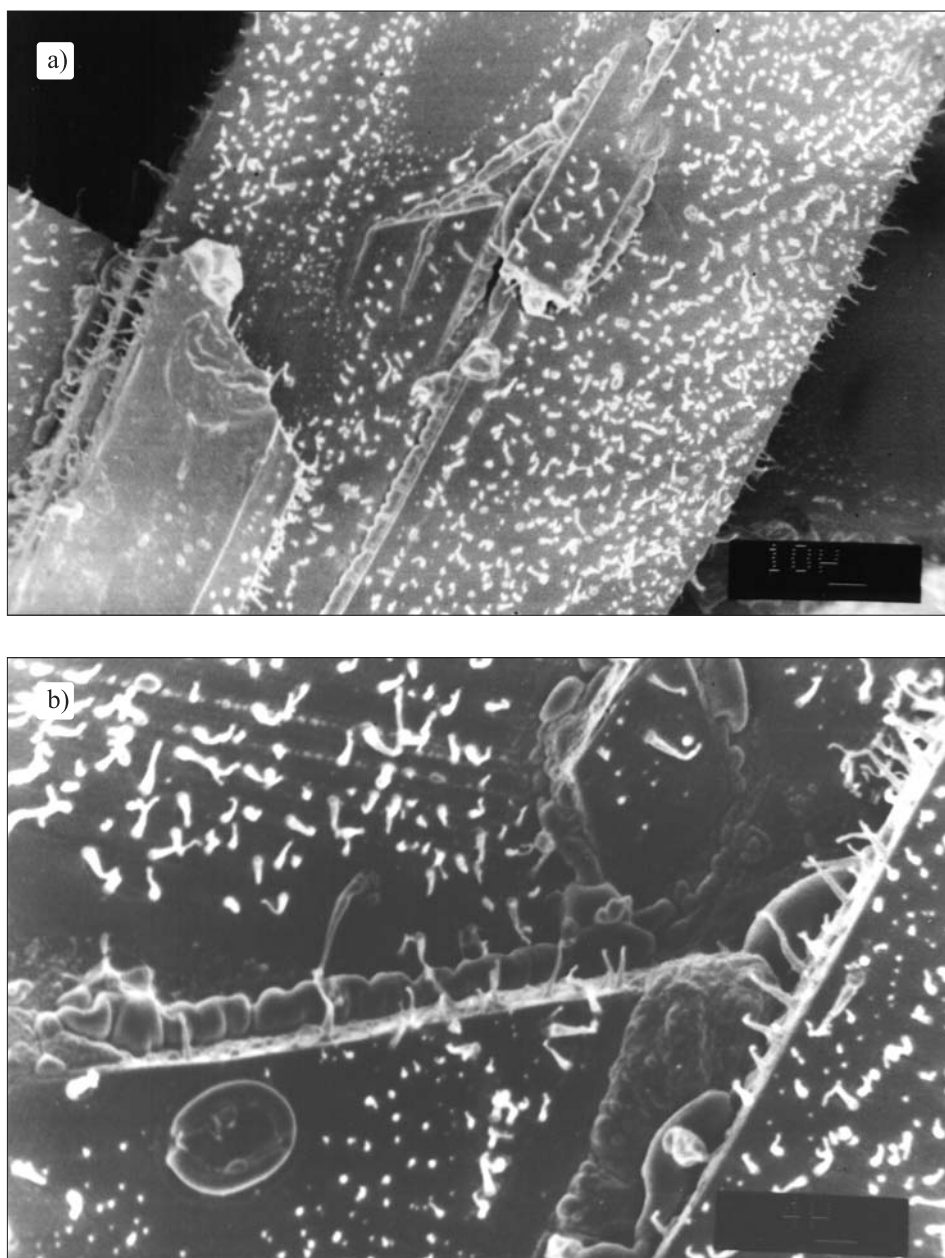
Rys. 6. Dyfraktogram kryształów związku Fe(III) z chryzyną otrzymanych metodą dyfuzji cieczy (a); dyfraktogram lampy miedziovej z filtrem niklowym (b)



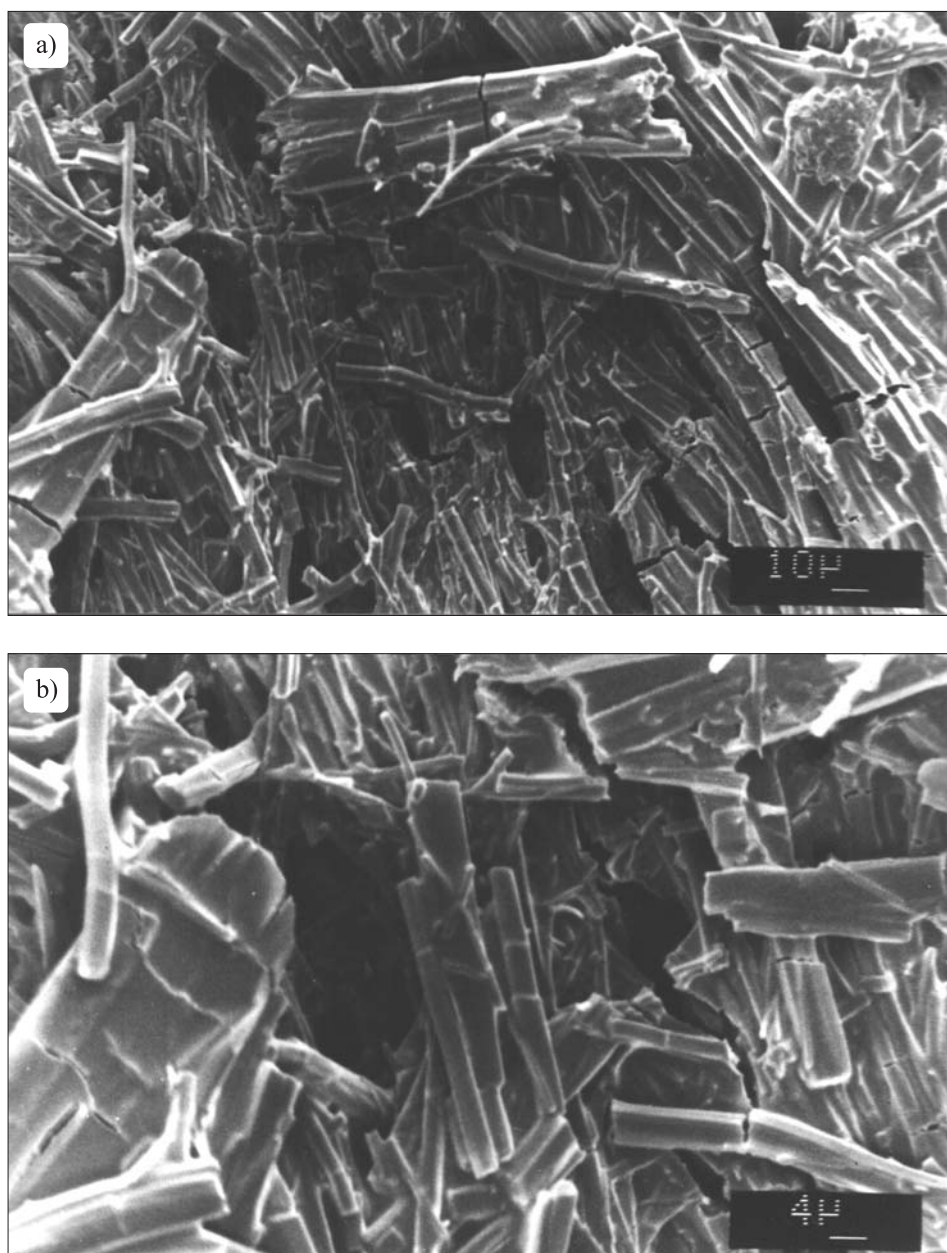
Rys. 7. Dyfraktogram kryształów związku In(III) z chryzyną otrzymanych metodą dyfuzji cieczy (a); dyfraktogram lampy miedziovej z filtrem niklowym (b)



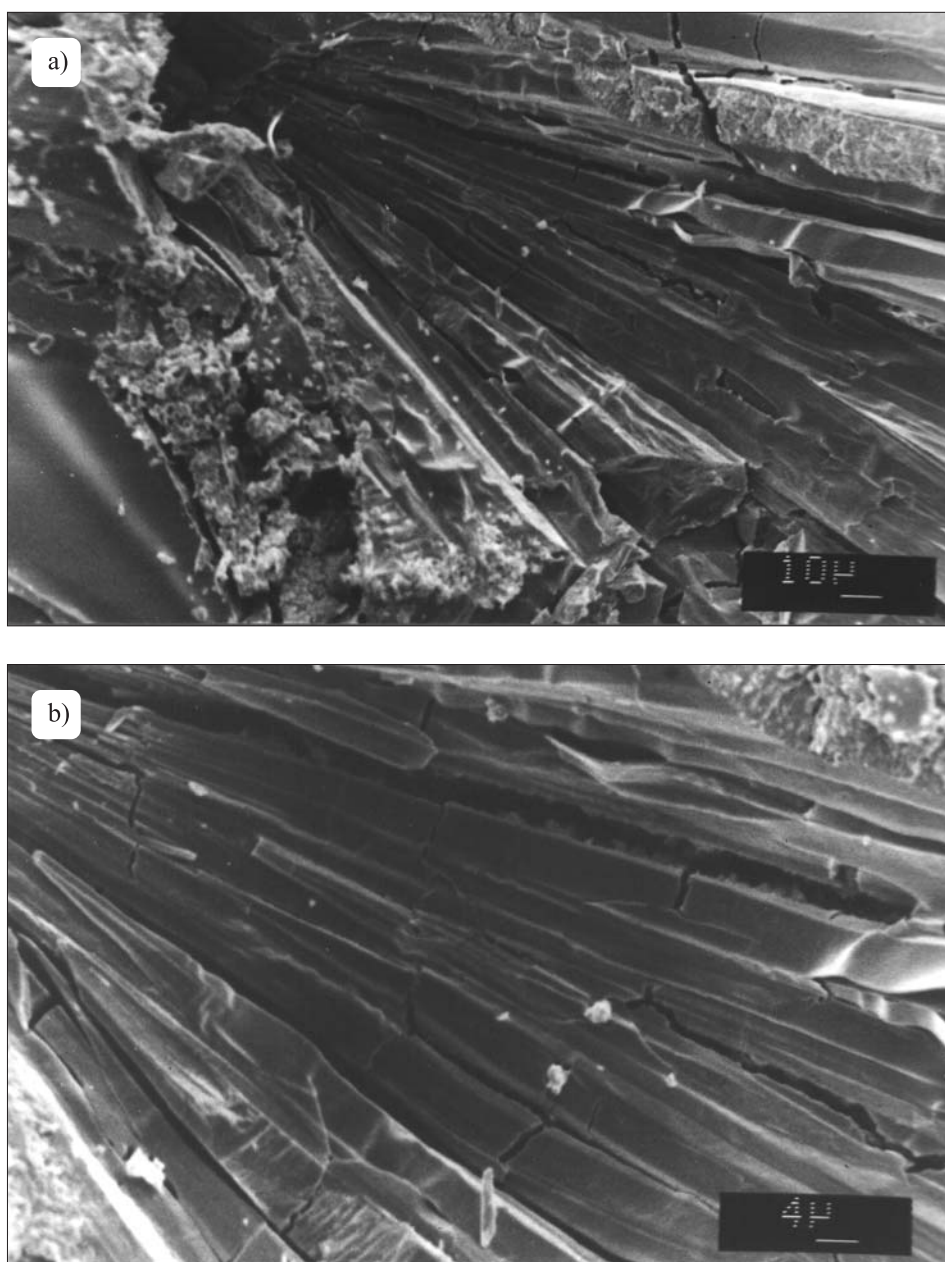
Rys. 8. Zdjęcie kryształów moryny otrzymanych metodą dyfuzji cieczy: a) powiększenie 700 razy; b) powiększenie 1750 razy



Rys. 9. Zdjęcie kryształów QSA-5' otrzymanych metodą dyfuzji cieczy: a) powiększenie 700 razy; b) powiększenie 1750 razy



Rys. 10. Zdjęcie kryształów Na₂QDSA otrzymanych metodą dyfuzji cieczy: a) powiększenie 700 razy; b) powiększenie 1750 razy



Rys. 11. Zdjęcie kryształów In(III) z chryzyną otrzymanych metodą dyfuzji cieczy: a) powiększenie 700 razy; b) powiększenie 1750 razy

Brak regularnej struktury kryształów Na₂QDSA widoczny na rysunkach wynika z rozpadu kryształów tego związku w warunkach atmosferycznych. Kryształy Na₂QDSA są trwałe tylko w roztworze macierzystym. Liczne białe plamki widoczne na zdjęciach 9a i 9b przypuszczalnie mogą świadczyć o obecności defektów w postaci dziur w sieci krystalicznej QSA-5'. Mogą to też być osadzone na powierzchni kryształów liczne zarodki związku obecne w roztworze w trakcie krystalizacji QSA-5'.

Literatura

1. Guzik Z., Obląkowski J., Syntetyczne monokryształy, metody otrzymywania, Wydawn. Śląsk, Katowice 1973.
2. Żmija J., Otrzymywanie monokryształów, PWN, Warszawa 1988.
3. Jones P.G., Crystal Growing, *J. Chem. Educ.*, **222** (1990).
4. Terpiłowski J., Mańczyk R., Kopacz M., *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **22**, 389 (1970).
5. Kopacz M., Nitka B., Pusz J., Kopacz S., *Žurn. Org. Chim.*, **19**, 1681 (1983).
6. Kopacz M., *Pol. J. Chem.*, **55**, 227 (1981).
7. Pusz J., Nitka B., *Microchem. J.*, **56**, 373 (1997).
8. J. Pusz, M. Kopacz, S. Kopacz, *Koord. Chim.*, **16**, 7, 966 (1990).
9. Pusz J., Kopacz M., *Pol. J. Chem.*, **66**, 1935 (1992).
10. Kopacz M., Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, **7**, 37 (1992).
11. Bojarski Z., Łągiewka E., Rentgenowska analiza strukturalna, PWN, Warszawa 1988.
12. Cody V., Luft J.R., *J. Mol. Struct.*, 317, 89 (1994).

INVESTIGATION TO RECEIPT CRYSTALLINE FORMS SOME FLAVONOIDS, SULPHONIC DERIVATIVES AND THEIR COMPLEXES OF METAL IONS

Summary

The 276 systems to receipt crystalline forms of morin, chrysin, quercetin, their sulphonic derivatives and complexes of metal ions were examined. The crystalline forms of morin, sodium salt of morin-5'-sulphonic acid (NaMSA), quercetin-5'-sulphonic acid (QSA-5'), sodium salt of quercetin-8,5'-disulphonic acid (Na₂QDSA) and complexes of In(III) and Fe(III) ions with chrysin were obtained. The method of structural X-rays radiography and electron scanning microscopy were used.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w maju 2004 r.

Tabela 1. Warunki reakcji KP z formaldehydem i charakterystyka otrzymanych produktów

Nr syntezy	Warunki reakcji				Charakterystyka produktu								
	stos. mol. KP:CH ₂ O	ilość TEA [mol/mol KP]	temp. [°C]	czas [min]	metoda wyodrębniania	wygląd	LK [mg KOH/g]		zawartość CH ₂ O [% wag.]		stos. mol. KP:CH ₂ O w produkcie	t _{topn.} [°C]	wydajność [%]
							obl.*	ozn.	obl.	ozn.			
1.	1 : 3	0,014	25	8	krystalizacja z octanu etylu	biały osad	275	320	44,1	34,3	1 : 2	132	72
2.	1 : 4	0,054	25	8	krystalizacja z octanu etylu	biały osad	240	326	51,3	35,7	1 : 2	132	70
3.	1 : 5	0,027	25	8	krystalizacja z octanu etylu	biały osad	213	323	56,8	35,3	1 : 2	132	76
4.	1 : 4	0,054	80	210	destylacja wody	biała, gęsta żywica	240	222	51,3	43,6	1 : 3	-	91
5.	1 : 5	0,047	80	240	destylacja wody	gęsta, mętna żywica	213	200	56,8	51,2	1 : 4	-	96

* obliczona przy założeniu, że formaldehyd przereagował całkowicie z KP i otrzymany produkt jest jednozasadowy.

Iwona ZARZYKA-NIEMIEC

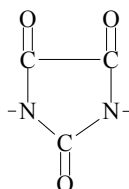
Politechnika Rzeszowska

HYDROKSYALKILOWANIE KWASU PARABANOWEGO*

W pracy opisano badania nad otrzymaniem hydroksyalkilowych pochodnych kwasu parabanowego w reakcjach tego kwasu z formaldehydem i oksiranami, takimi jak tlenek etylenu, tlenek propylenu i epichlorohydryna gliceryny. Opracowano optymalne warunki syntezy nieopisanych dotychczas w literaturze wodoroparabanianów N-hydroksyalkilowych i parabanianów N,N'-bis(hydroksyalkilowych). Przedstawiono wyniki badań kinetyki reakcji kwasu parabanowego i jego N-hydroksyalkilowych pochodnych z tlenkiem etylenu i tlenkiem propylenu. Uzyskane pochodne zastosowano do otrzymania nowych estrów z pierścieniem trioksoimidazolidynowym oraz do syntezy polimerów powstających w wyniku rozpadu pierścienia trioksoimidazolidynowego i do otrzymywania poliestrów, poliuretanów, a także poliakrylanów, wprowadzając bezpośrednio w ich strukturę gotowy pierścień kwasu parabanowego, a nie jak dotychczas, cyklizując go w trakcie prowadzonych polireakcji.

Wprowadzenie

Z przeglądu literatury wynika, że polimery z pierścieniem trioksoimidazolidynowym (I) charakteryzują się dużą odpornością termiczną i chemiczną oraz wytrzymałością mechaniczną [1-5].

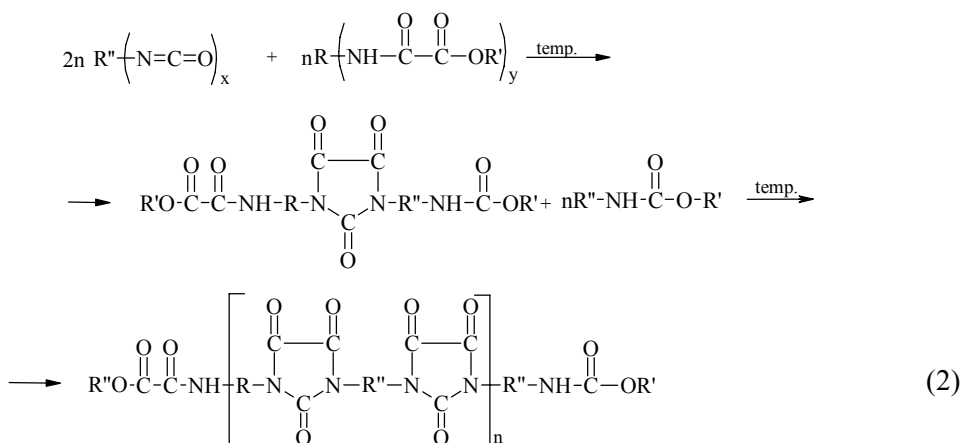
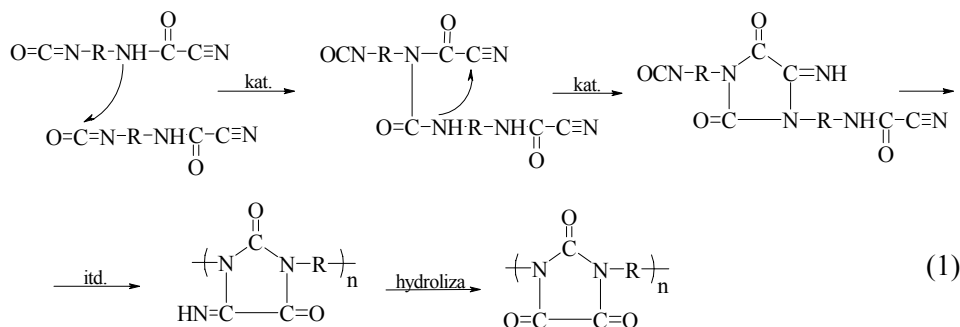


(I)

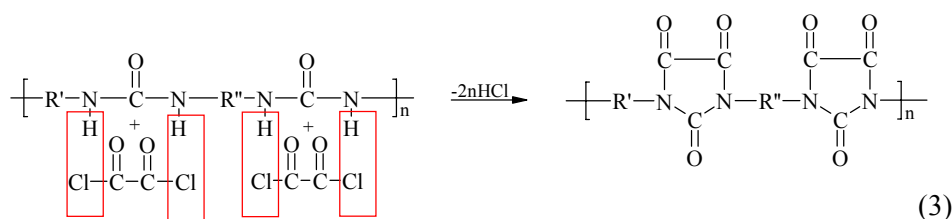
* Autoreferat pracy doktorskiej wykonanej pod opieką naukową dr. hab. inż. Jacka Lubczaka, prof. PRz, przedstawiony Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej podczas obrony publicznej w dniu 21.05.2003 r.

Recenzenci pracy: prof. dr hab. inż. Gabriel Rokicki – Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Politechnika Warszawska; dr hab. inż. Roman Gancarz, prof. PWr – Instytut Chemii Organicznej, Biochemii i Biotechnologii, Politechnika Wroclawska; dr hab. inż. Piotr Król, prof. PRz – Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych, Politechnika Rzeszowska.

Badania dotyczące otrzymywania takich polimerów były prowadzone w latach siedemdziesiątych XX wieku, przy czym polimery te nie były otrzymywane w bezpośrednich polireakcjach kwasu parabanowego (KP) lub jego pochodnych, ale pierścienie trioksoimidazolidynowe wprowadzano w strukturę polimeru w ten sposób, że zamykano je w trakcie polimeryzacji (np. izocyjania-
nu cyjanofornamidylu) (1) [6, 7] lub polikondensacji (diizocyjania-
nów alkilowych z bis(oksamidoestrami)) (2) [8, 9].



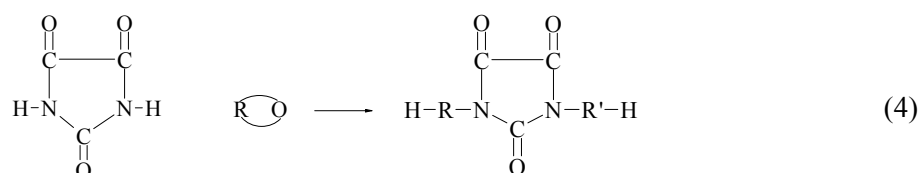
W latach pięćdziesiątych XX wieku badacze rumuńscy wprowadzali pierścienie trioksoimidazolidynowe w strukturę polimeru, zamykając je na gotowych polimerach, np. polimocznikach (3) [10-12].



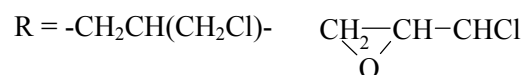
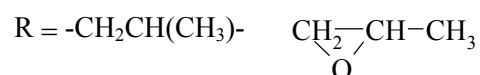
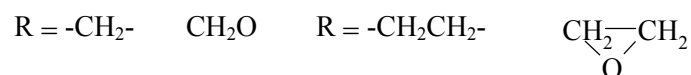
Dlatego też z myślą o wbudowaniu pierścienia trioksoimidazolidynowego w strukturę polimeru w bezpośrednich polireakcjach pochodnych KP podjęte zostały badania będące podstawą niniejszej pracy.

Cel i zakres pracy

Celem badań było opracowanie warunków syntezy N-hydroksyalkilowych pochodnych KP w bezpośrednich reakcjach tego kwasu z formaldehydem oraz wybranymi oksiranami, tj. tlenkiem etylenu (TE), tlenkiem propylenu (TP) i epichlorohydryną gliceryny (4), określenie przebiegu reakcji w obecności stechiometrycznej ilości i przy nadmiarze czynników hydroksyalkilujących oraz wskazanie możliwości zastosowania otrzymanych pochodnych KP w chemii polimerów.



gdzie:

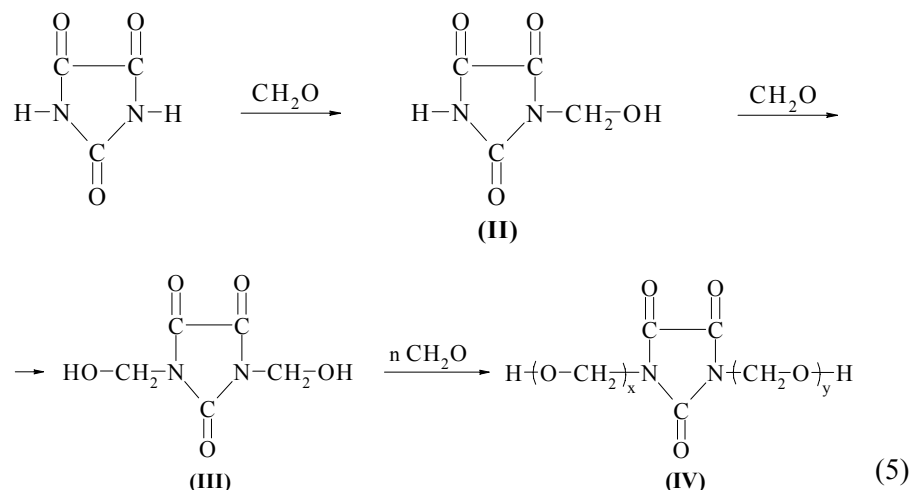


Zakres pracy obejmował:

- 1) przegląd literatury;
- 2) opracowanie warunków syntezy N-hydroksyalkilowych i N,N'-bis(hydroksyalkilowych) pochodnych KP w reakcjach tego kwasu z formaldehydem, TE, TP i epichlorohydryną gliceryny;
- 3) badanie przebiegu reakcji KP ze stechiometryczną ilością i nadmiarem oksiranów oraz zaproponowanie mechanizmów badanych reakcji;
- 4) analizę struktury powstających monomerów i produktów polimerycznych;
- 5) zastosowanie otrzymanych N-hydroksyalkilowych pochodnych KP do syntezy akrylanów i metakrylanów, nienasyconych żywic poliestrowych oraz poliuretanów.

Omówienie wyników

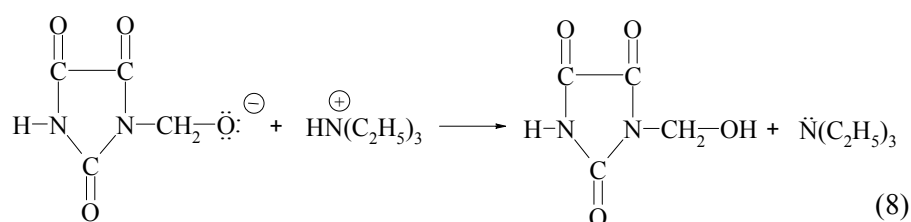
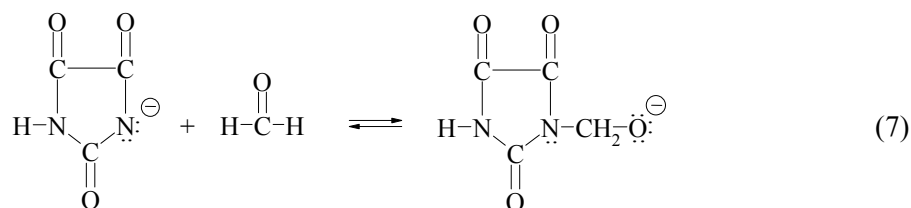
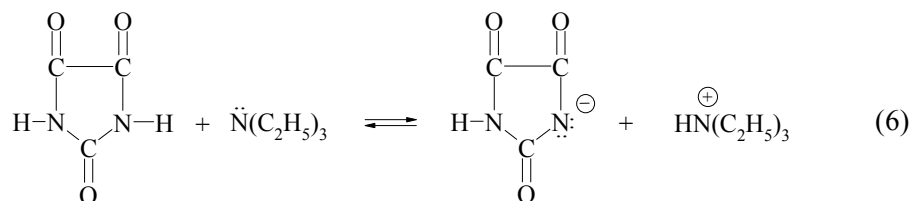
Hydroksyalkilowanie KP rozpoczęto od reakcji z formaldehydem. Należy nadmienić, że reakcje z formaldehydem badali w latach sześćdziesiątych Oda i Baba [13], a następnie w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku Cassidy i współpracownicy [14].



gdzie:

$$x + y = n + 2.$$

W reakcji jednego mola formaldehydu z jednym molem KP Oda i Baba otrzymali wodoroparabianian N-(hydroksymetylu) (II). Z kolei Cassidy w tych warunkach nie otrzymał oczekiwanego produktu, a w reakcji 1 mola KP z 2 molami formaldehydu uzyskał parabianian N,N'-bis(hydroksymetylu) (III) (PBHM). Syntezę PBHM prowadził Cassidy w rozcieńczonym roztworze KP i formaldehydu (ok. 9% wag. formaldehydu) w temperaturze pokojowej, przy czym sposób wyodrębniania produktu był czasochłonny – przez 12 dni odparowywał on rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. W celu przyśpieszenia otrzymywania wspomnianego produktu zastosowano trietyloaminę (TEA) jako katalizator reakcji [15]. Przypuszczano bowiem, że katalityczne działanie aminy polegać będzie na wytworzeniu silnego miejsca nukleofilowego na atomie azotu cząsteczki KP (6), które będzie zdolne do reakcji z karbonylowym atomem węgla formaldehydu (7, 8) w większym stopniu niż sam KP:

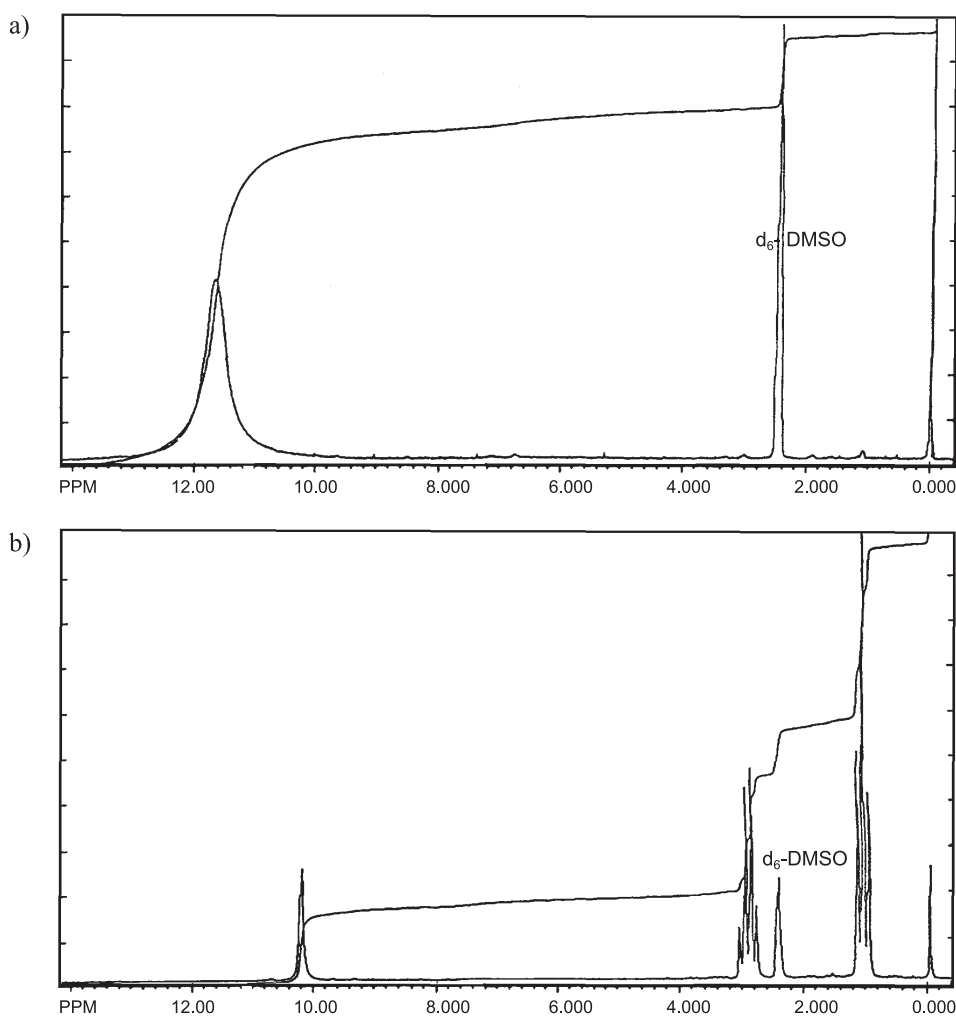


Za takim przebiegiem reakcji przemawia tworzenie się soli w reakcji KP z TEA, której istnienie zostało wykazane trzema metodami:

- w widmie $^1\text{H-NMR}$ przesunięcie chemiczne sygnału protonów grup $-\text{NH}$ KP wynosi 11,7 ppm (rys. 1a), a w widmie soli 10,2 ppm, co świadczy o tworzeniu się w tym układzie pary jonowej lub wolnych jonów (rys. 1b);
- w widmie IR soli (rys. 2b) przy ok. 2500 cm^{-1} pojawiają się pasma o średniej intensywności, które przypisuje się drganiom grupy $\text{>N}^{\oplus}-\text{H}$, a których brak jest w widmie KP (rys. 2a).

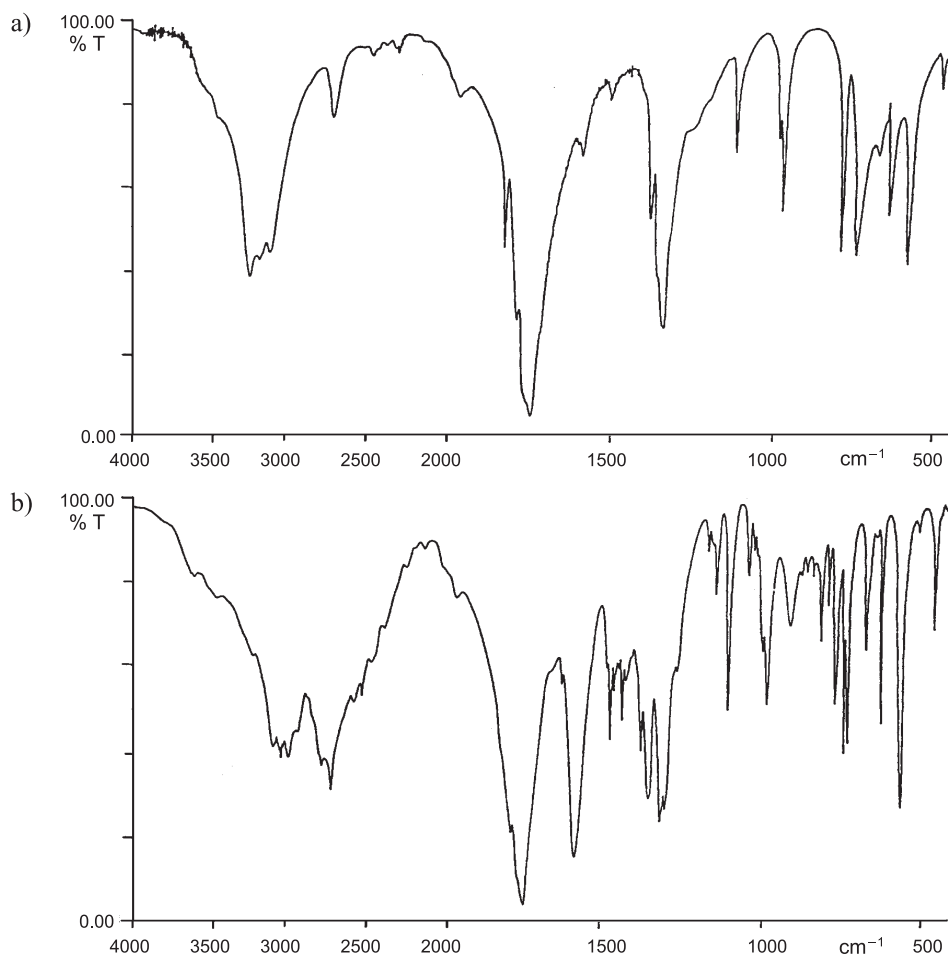
W skład otrzymanej soli wchodzi 1 cząsteczka KP i 1 cząsteczka TEA, o czym świadczą badania zmian przewodnictwa roztworów wodnych KP i TEA, przeprowadzone przy różnym wyjściowym stosunku molowym reagentów (rys. 3.). Największą wartość przewodnictwa uzyskuje się w roztworach, w których stosunek molowy reagentów wynosi 1:1.

Przebieg reakcji KP z formaldehydem śledzono na podstawie analizy widma $^1\text{H-NMR}$ (rys. 4.). Występują w nim dwa sygnały, tryplet przy 6,6 ppm pochodzący od protonów grup hydroksylowych i dublet przy 4,8 ppm od protonów grup metylenowych.



Rys. 1. Widmo ¹H-NMR kwasu parabanowego (a) i jego soli z trietyloaminą (b)

W dalszych badaniach przeprowadzono reakcje KP z nadmiarem formaldehydu i stwierdzono, że przy stosunku molowym reagentów 1:3 w obecności TEA w temperaturze pokojowej powstaje PBHM (tab. 1., synt. 1.). Ponieważ w miarę przebiegu reakcji wypada on ze środowiska, nie wchodzi w reakcję z nadmiarem formaldehydu i produkty dalszej addycji nie powstają. Podobna sytuacja ma miejsce, gdy reakcja jest prowadzona przy wyjściowym stosunku molowym reagentów 1:4 i 1:5 (tab. 1., synt. 2., 3.). Jeśli natomiast reakcję przy stosunku molowym reagentów 1:4 prowadzi się w temperaturze 80°C (tab. 1., synt. 4.), kiedy to PBHM dobrze rozpuszcza się w mieszaninie reakcyjnej, wówczas otrzymuje się produkt będący wynikiem następczego przyłączenia się

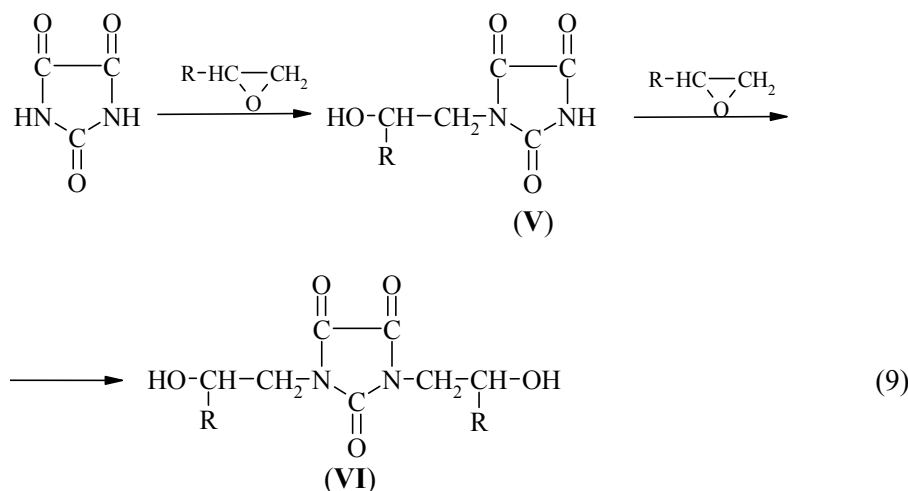


Rys. 2. Widmo IR kwasu parabanowego (a) i jego soli z trietyloaminą (b)

formaldehydu do grup N-hydroksymetylowych (IV). Oznaczona po oddestylowaniu wody procentowa zawartość formaldehydu wskazuje na obecność 3 cząsteczek formaldehydu w 1 cząsteczce produktu. Podobne zależności występują w odniesieniu do produktu otrzymanego w reakcji 1 mola KP z 5 molami formaldehydu (tab. 1., synt. 5.). Otrzymane produkty zawierają więc o 1 mol formaldehydu mniej niż użyto do reakcji; jest on usuwany z układu podczas oddestylowywania wody.

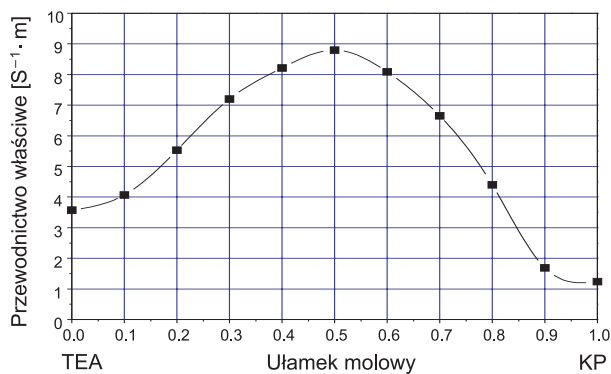
Inny przebieg mają reakcje oksiranów z KP. W bezpośredniej reakcji 1 mola KP z 1 molem TE lub TP w obecności TEA jako katalizatora powstają wodoroparabaniany odpowiednio N-(2-hydroksyetylu) (V, R = H-) i N-(2-hydroksypropylu) (V, R = CH₃-). W reakcjach równomolowych ilości grup imidowych KP z TE, TP i epichlorohydryną gliceryny powstają odpowiednio paraba-

nian N,N'-bis(2-hydroksyetylu) (VI, R = H-) (PBHE), N,N'-bis(2-hydroksypropyłu) (VI, R = CH₃-) (PBHP) [15] i N,N'-bis(3-chloro-2-hydroksypropyłu) (VI, R = ClCH₂-).



gdzie:

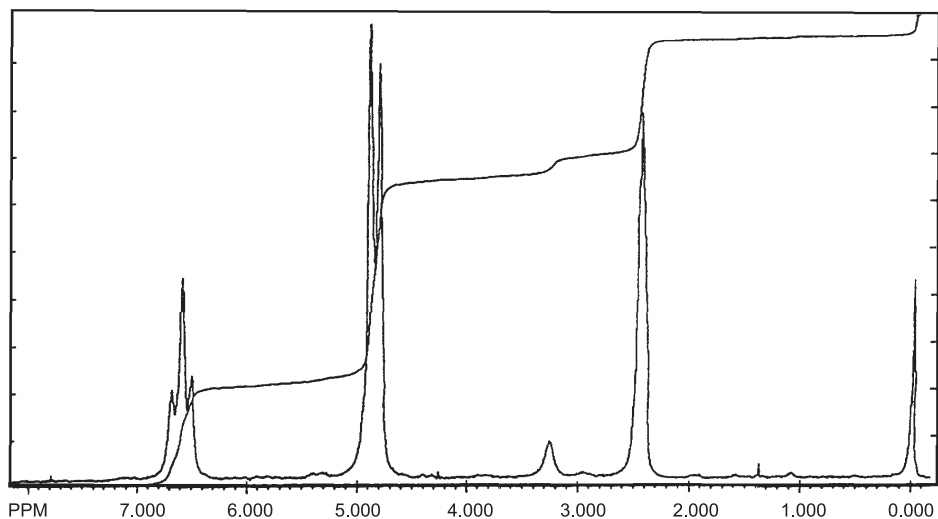
R = H-, CH₃-, ClCH₂-.



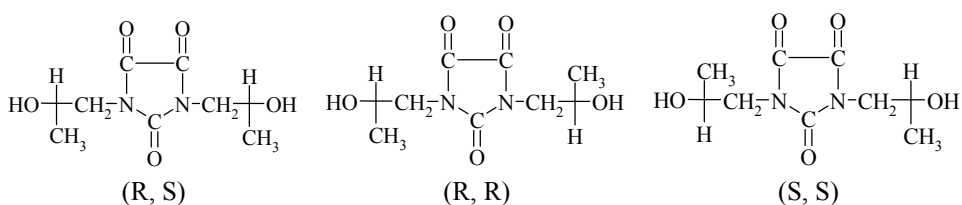
Rys. 3. Wykres zmian przewodnictwa właściwego roztworów wodnych KP i TEA w funkcji udziału molowego tych składników

Skład otrzymanych produktów potwierdziła analiza elementarna, a strukturę widma IR, ¹H- i ¹³C-NMR oraz widma korelacyjne ¹H ¹³C.

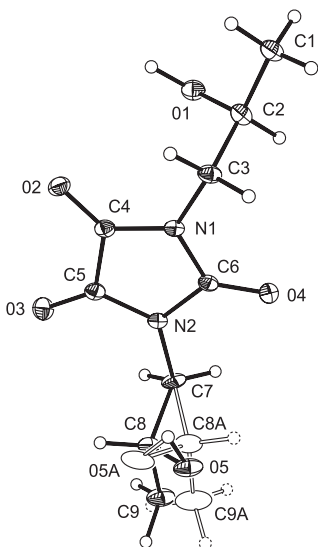
Otrzymywanie PBHP przebiega z regioselektywnym otwieraniem się pierścienia oksiranowego. Powstają wówczas izomery (R, S)-, (R, R)- i (S, S)-PBHP w proporcjach 50, 25 i 25% wag., co oszacowano na podstawie pomiarów rentgenograficznych.



Rys. 4. Widmo $^1\text{H-NMR}$ parabanianu $\text{N,N}'$ -bis(hydroksymetylu)



Diastereoizomery PBHP są nierozróżnialne na podstawie analizy widm ^1H i $^{13}\text{C-NMR}$. Strukturę cząsteczki przedstawia rys. 5.



Rys. 5. Struktura cząsteczki PBHP z krystalograficznym numerowaniem. Wybrane długości wiązań (Å): N(1)-C(3) 1,458(2); N(1)-C(4) 1,356(2); N(1)-C(6) 1,404(2); O(2)-C(4) 1,213(2); O(4)-C(6) 1,194(2)

Konformacja C2-C3 i C7-C8 (C8A) jest antyperiplanarna, podobnie jak w wodoroparabanianie N-propylu [17] i parabanianie N-(2-fenylloetylo)-N'-metylu [18]. Długość wiązania N1-C3 (N2-C7) jest podobna jak w wymienionych pochodnych. We wszystkich wypadkach N-alkilowych pochodnych obserwuje się bowiem wydłużenie wiązania N1-C6 z 0,008 Å (dla monoalkilowych pochodnych KP) do 0,077 Å dla PBHP oraz skrócenie wiązania C6-O4 do 0,018 Å PBHP i 0,028 Å dla parabanianu N-(2-fenylloetylo)-N'-metylu w stosunku do KP.

Zbadano, że syntezę parabanianu PBHE i PBHP należy prowadzić przy wyjściowym stosunku molowym KP i odpowiedniego oksiranu 1 : 2, w temperaturze 40°C w obecności 0,03 mola TEA/mol KP) (tab. 2., synt. 1., 2.).

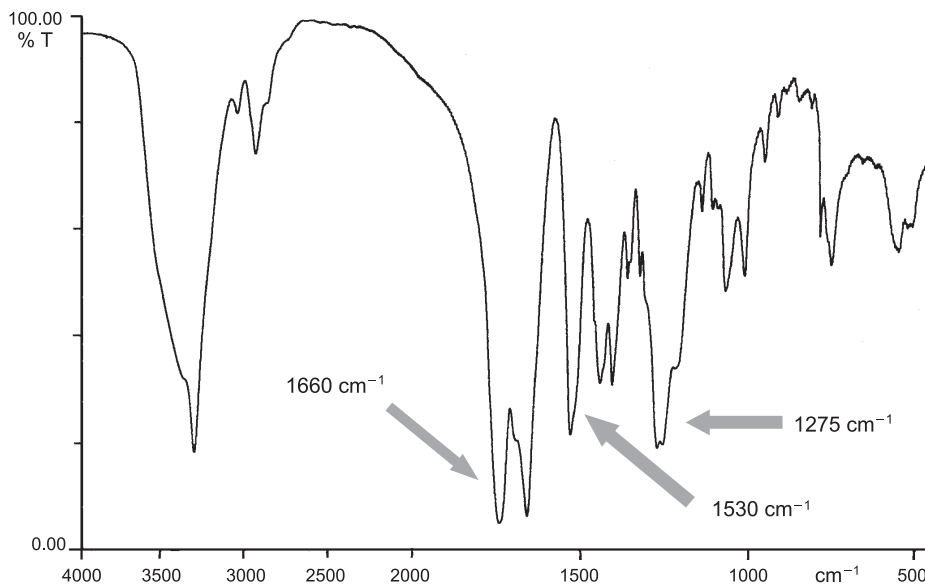
Tabela 2. Warunki reakcji 1 mola KP z 2 molami TE lub TP i charakterystyka otrzymanych produktów

Nr syntezy	Warunki reakcji				Charakterystyka produktu			
	oksyran	ilość TEA [mol/mol KP]	temperatura [°C]	czas [h]	wygląd	LK [mg KOH/g]		temperatura topn. [°C]
						obl.	ozn.	
1.	TE	0,030	35-40	14	biały osad	278	279	80-81
2.	TP	0,030	35-40	16	biały osad	244	240	100-101
3.	TE	0,144	35-40	10	osad	278	168	169-178
4.	TP	0,144	35-40	11	żywica	244	81	-
5.	TE	0,030	70-80	4	osad	278	149	161-172
6.	TP	0,030	70-80	6	żywica	244	148	-

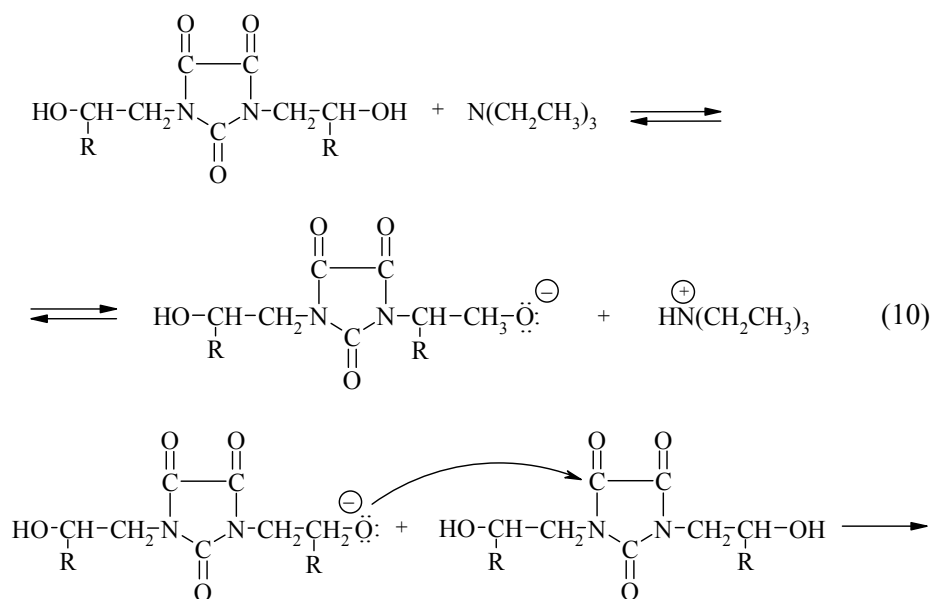
Prowadząc reakcje w temp. 35°C w obecności 0,144 mola TEA/mol KP (tab. 2., synt. 3., 4.) lub w temperaturze 70-80°C przy udziale 0,03 mola TEA/mol KP (tab. 2., synt. 5., 6.) otrzymano w wypadku reakcji z TE produkt topiący się w zdecydowanie wyższej temperaturze i szerokim jej zakresie (169-178°C), a w wypadku reakcji z TP – żywicę.

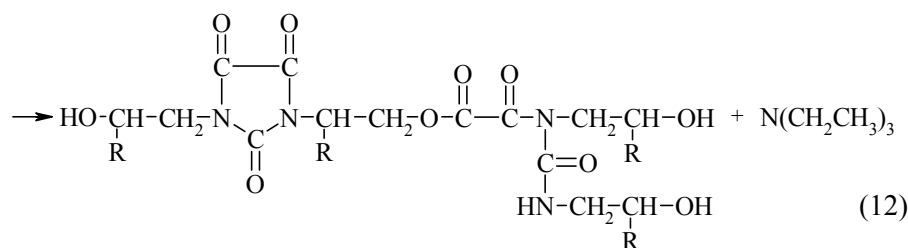
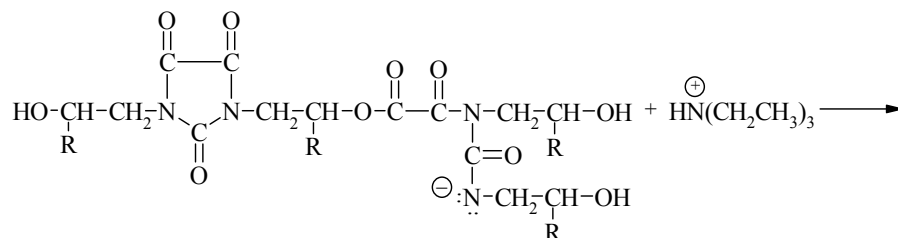
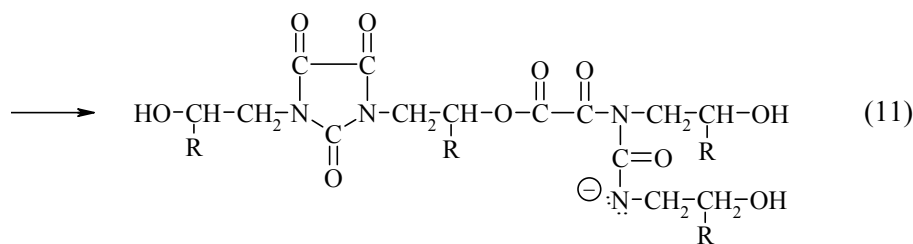
W widmach IR (rys. 6.) otrzymanych wówczas produktów obserwuje się obecność pasm przy ok. 1660, 1533 i 1275 cm⁻¹, które można zinterpretować jako pierwsze i drugie pasmo amidowe amidu drugorzędowego i pasmo drgań walencyjnych wiązań C-O estru alifatycznego. Ich obecność można wytłumaczyć jedynie tym, że podczas reakcji następuje polimeryzacja powstającego parabanianu, połączona z otwarciem pierścienia trioksoimidazolidynowego. Przebiega ona wskutek ataku anionu alkoholowego (tworzącego się w wyniku odszczepienia przez TEA protonu z grupy hydroksylowej parabanianu N,N'-bis(2-hydroksyalkilu) (10)) na grupę karbonylową sąsiedniej cząsteczki hydroksyalkilowej pochodnej kwasu (11), w wyniku czego następuje otwarcie

pierścienia trioksoimidazolidynowego (12) i powstaje liniowy produkt polimeryczny zawierający w swej strukturze fragmenty estru i amidu. Mechanizm otwierania pierścienia trioksoimidazolidynowego został potwierdzony w dalszej części pracy, w badaniach kinetycznych.



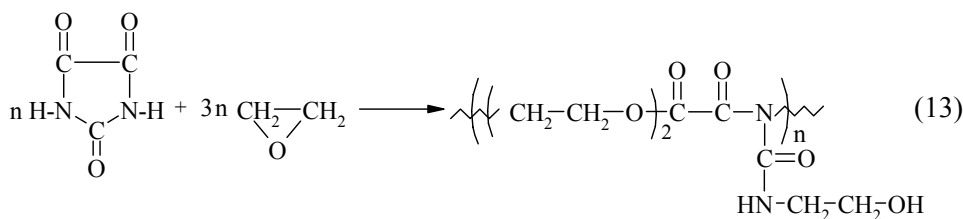
Rys. 6. Widmo IR produktu reakcji 1 mola KP z 2 molami TE otrzymanego w obecności katalizatora (0,144 mola TEA/mol KP) w temperaturze 35°C



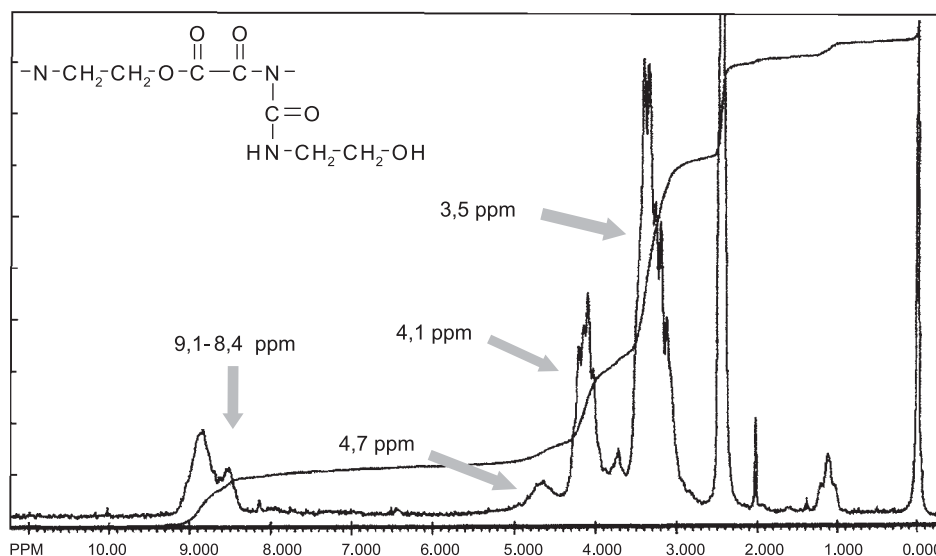


Przyjęcie takiego przebiegu reakcji potwierdza również analiza widm $^1\text{H-NMR}$ otrzymanych produktów. W widmie $^1\text{H-NMR}$ (rys. 7.) produktu otrzymanego z udziałem TE obserwuje się rozdzielenie sygnału protonów grup metylenowych. Przesunięcie chemiczne jednego z nich (3,45 ppm) pozostaje identyczne jak w widmie PBHE, a drugi pojawia się wcześniej, już przy 4,1 ppm, zatem pochodzi od protonów grupy metylenowej w strukturze $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CO})-$. Ponadto obserwuje się sygnały w zakresie 8,4-9,1 i przy 4,7 ppm charakterystyczne dla ruchliwych protonów grup hydroksylowych i amidowych, które zanikają po dodaniu do układu ciężkiej wody.

Na podstawie przeprowadzonych reakcji KP z nadmiarem oksiranów stwierdzono, że w reakcjach z nadmiarem TE powstają również produkty polimeryczne rozpadu pierścienia trioksoimidazolidynowego, ale nie można otrzymać produktów, w których formalny stosunek molowy reagentów byłby większy niż 1 : 3.

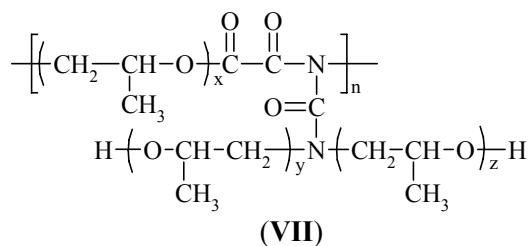


Powstające produkty polimeryczne nie rozpuszczają się bowiem w nadmiarze tlenku i wypadają ze środowiska reakcji, bez względu na obecność katalizatora i rozpuszczalnika oraz ogrzewanie układu.



Rys. 7. Widmo $^1\text{H-NMR}$ produktu reakcji 1 mola KP z 2 molami TE otrzymanego w obecności katalizatora (0,144 mola TEA/mol KP) w temperaturze 35°C

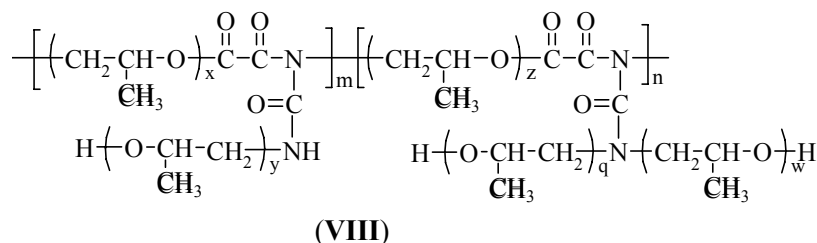
Nieco inaczej przebiegają reakcje KP z nadmiarem TP. Produkt rozpadu pierścienia trioksoimidazolidynowego rozpuszcza się w środowisku reakcji i nadmiar tlenku przyłącza się do grup amidowych produktu liniowego prowadząc do ich całkowitego zablokowania przy stosunku molowym reagentów 1 : 8, w temperaturze 40°C , co prowadzi do otrzymania produktu o strukturze (VII):



gdzie:

$$x + y + z = m = 3 - 8,$$

natomiast w temperaturze 80°C część grup amidowych pozostaje wolna i powstaje produkt o strukturze (VIII):



W dalszej części pracy zostały przeprowadzone badania kinetyki reakcji KP i jego N-hydroksyalkilowych pochodnych z TE i TP w środowisku sulfotlenku dimetylu w obecności TEA jako katalizatora. Zbadano wpływ stężenia grup reaktywnych KP i jego pochodnych (stężenie KP lub jego pochodnej zmieniano w zakresie: 1-2 mol/dm³, a oksiranów: 0,25-1 mol/dm³), wpływ stężenia katalizatora (stężenie TEA zmieniano w zakresie: 0,1-0,5 mol/dm³) na przebieg badanych reakcji oraz wpływ ogrzewania (zakres temperatury: 30-45°C w reakcji z TE, 35-50°C w reakcji z TP). Wyznaczono równania kinetyczne poszczególnych reakcji i ich parametry termodynamiczne, a następnie zaproponowano ich mechanizmy.

Reakcję jednego mola KP z jednym molem oksiranu w obecności TEA jako katalizatora (**A**) opisuje równanie kinetyczne postaci [19]:

$$V = k \cdot c_K^{1/2} \cdot c_{AH}^{1/2} \cdot c_B \quad (14)$$

gdzie K, AH, B oznaczają kolejno katalizator, grupy reaktywne KP i oksiran,

a reakcję 1 mola wodoroparabanianu N-(2-hydroksyetylu) z 1 molem TE lub 1 mola wodoroparabanianu N-(2-hydroksypropylu) z 1 molem TP (**B**) – równanie następującej postaci:

$$V = k \cdot c_K^{1/2} \cdot c_{AH}^{3/2} \cdot c_B^{1/2} \quad (15)$$

gdzie AH oznacza grupy imidowe wodoroparabanianu N-(2-hydroksyalkilu),

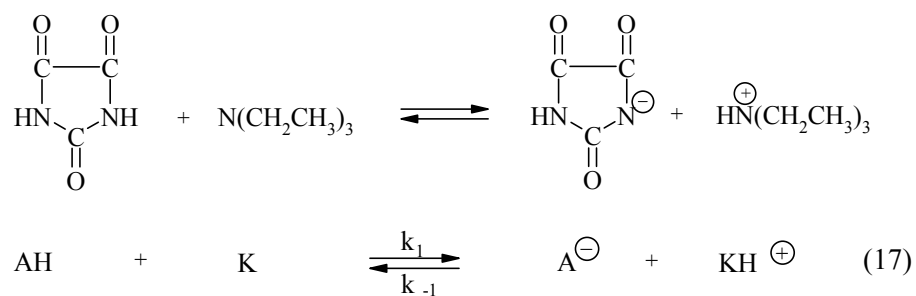
natomiast reakcję 1 mola PBHE z 1 molem TE lub 1 mola PBHP z 1 molem TP (C) opisuje równanie:

$$V = k \cdot c_K^{1/2} \cdot c_B \quad (16)$$

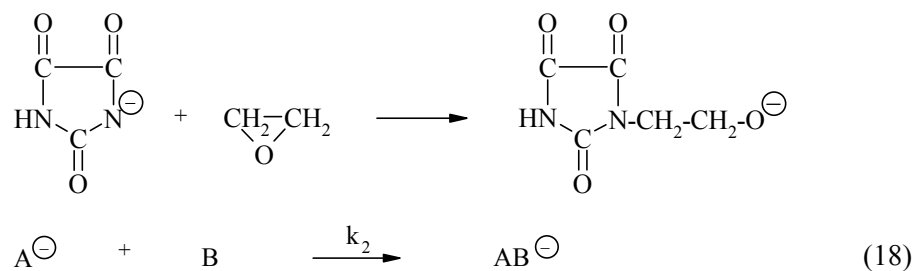
Równaniom tym odpowiadają następujące mechanizmy:

(A)

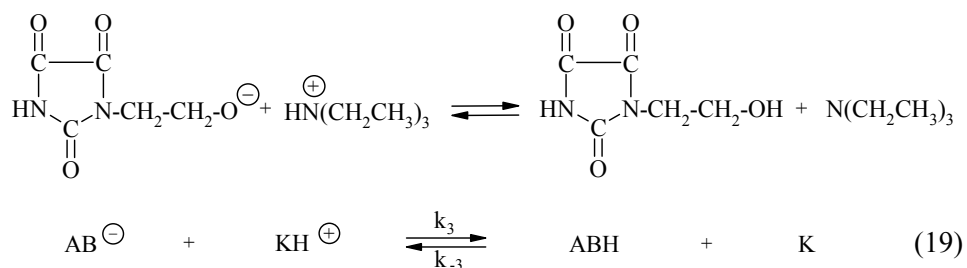
- wytworzenie anionu parabanianowego w reakcji KP z TEA



- atak anionu parabanianowego na cząsteczkę oksiranu

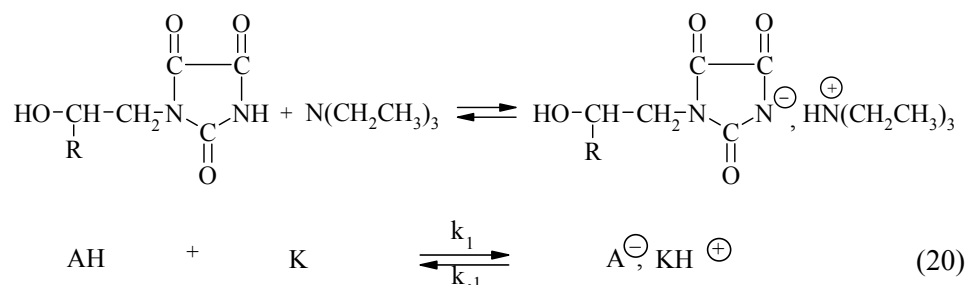


- odtworzenie katalizatora

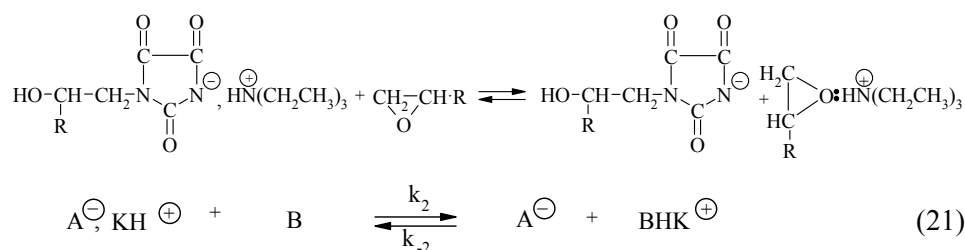


(B)

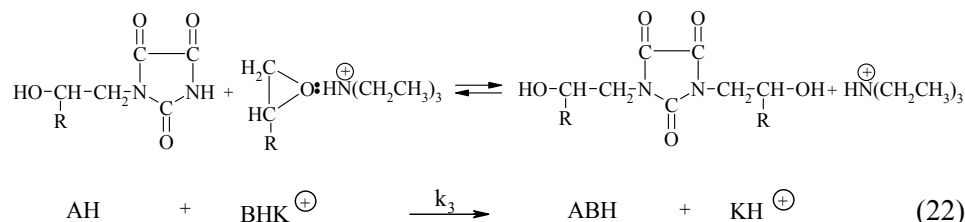
- wytworzenie pary jonowej w wyniku przeniesienia protonu z grupy imidowej wodoroparabanianu N-(hydroksyalkilu) do atomu azotu TEA



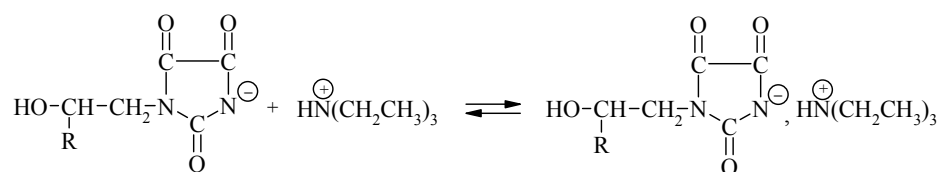
- utworzenie wiązania wodorowego między oksiranem i kationem wodorotrietyloamonium



- reakcja grupy imidowej wodoroparabanianu N-(hydroksyalkilu) z wytworzonym kationem



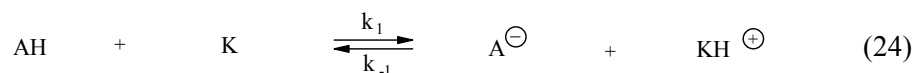
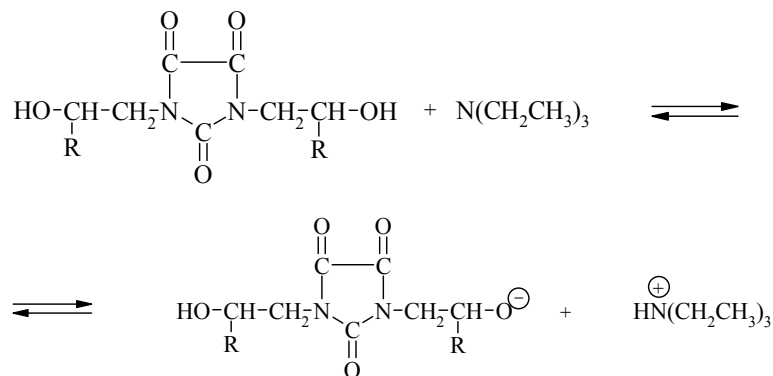
- odtworzenie N-(2-hydroksyalkilo)parabanianu trietyloamonium



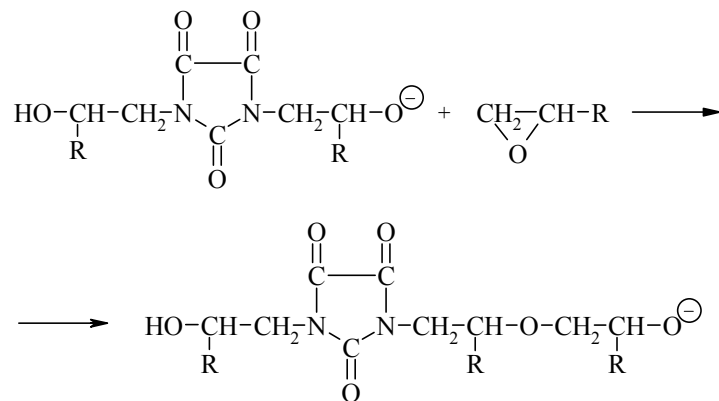


(C)

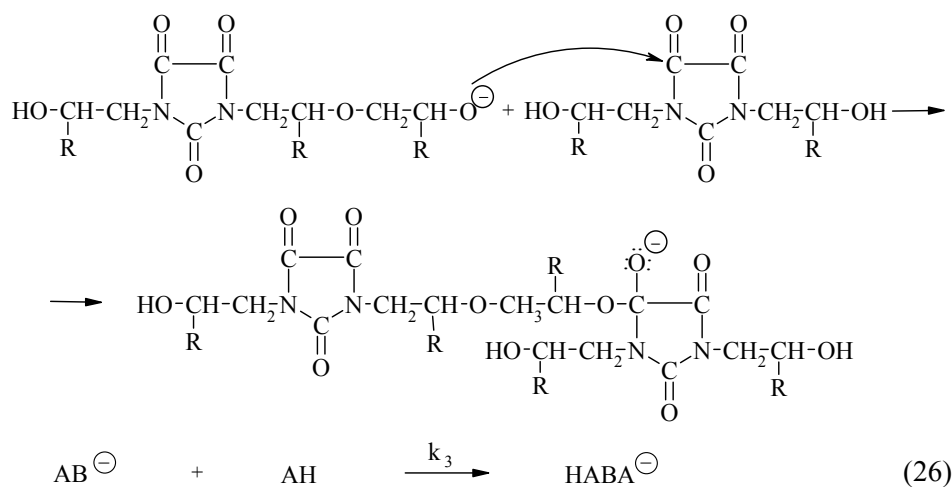
- wytworzenie anionu alkoholowego w reakcji parabanianu N,N'-bis(2-hydroksyalkilu) (PBHA) z TEA



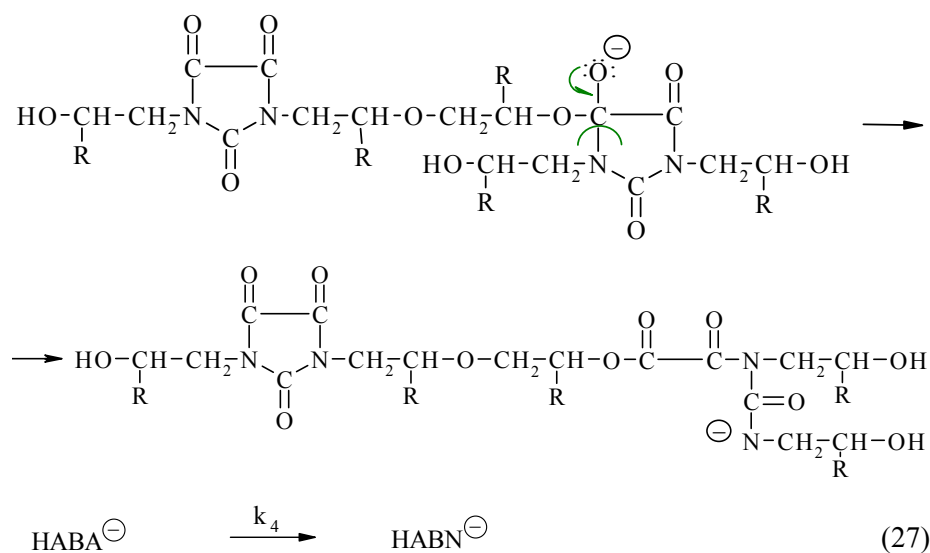
- atak wytworzonego anionu na cząsteczkę oksiranu



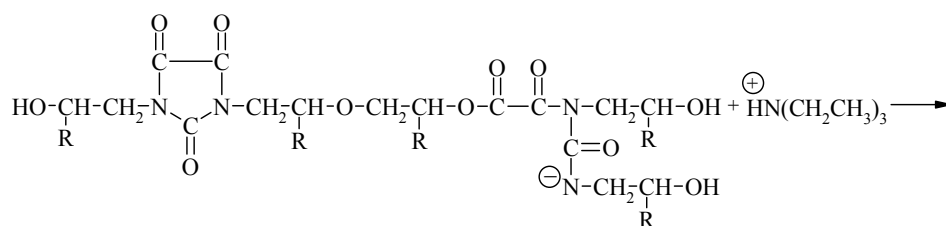
- atak nowego anionu alkoholowego na kolejną cząsteczkę PBHA

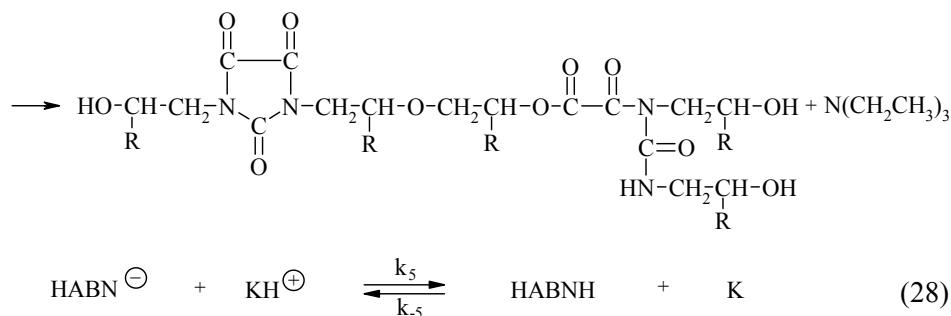


- rozpad pierścienia trioksoimidazolidynowego

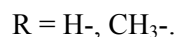


- odtworzenie katalizatora





gdzie:



W wypadku reakcji KP z oksiranami, najpierw TEA odrywa proton od grupy imidowej kwasu, a następnie anion parabanianowy reaguje z oksiranem – jest to etap najwolniejszy.

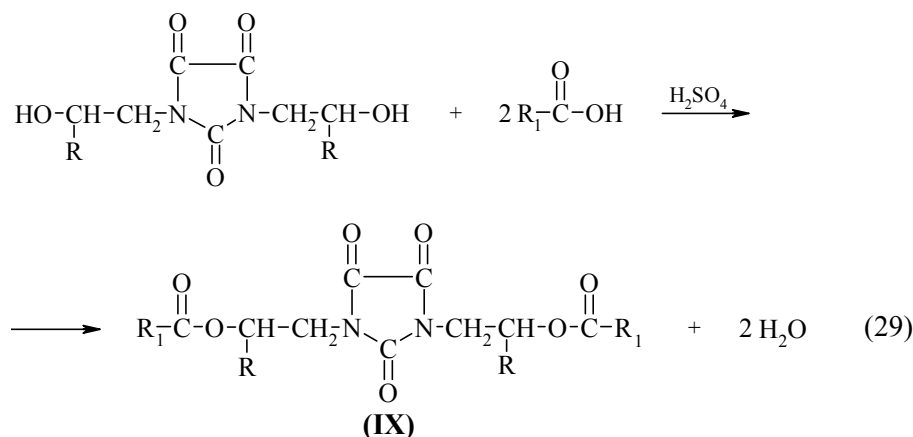
W wypadku reakcji wodoroparabanianów N-(hydroksyalkilowych) z oksiranami pierwszy etap jest podobny, TEA odrywa proton od grupy imidowej wodoroparabanianu, przy czym tworzy się para jonowa, która w reakcji z oksiranem tworzy addukt oksiran-kation wodorotrietyloamoniowy. Addukt ten w następnym, najwolniejszym etapie reaguje z grupą imidową kolejnej cząsteczki wodoroparabanianu.

W wypadku reakcji PBHA w pierwszym etapie TEA odrywa proton od grupy hydroksylowej parabanianu, następnie anion alkoholowy atakuje cząsteczkę oksiranu; powstały nowy anion alkoholowy atakuje węgiel karbonylowy sąsiedniej cząsteczki parabanianu – jest to etap najwolniejszy.

Poprawność tych mechanizmów potwierdzono, opierając się na zasadzie stacjonarności Bodensteina. Przyjmując, że wskazane reakcje są etapami najwolniejszymi i korzystając z zasady stacjonarności Bodensteina można wykazać, że równania kinetyczne wyprowadzone na podstawie tych mechanizmów są zgodne z równaniami eksperymentalnymi. Ponadto w pracy zostały przedstawione inne niekinetyczne dowody tych mechanizmów.

Uzyskanie po raz pierwszy hydroksyalkilowych pochodnych KP w jego reakcjach z oksiranami stworzyło nowe możliwości otrzymania polimerów z pierścieniem trioksoimidazolidynowym w bezpośrednich reakcjach tych pochodnych, np. z nienasyconymi kwasami karboksylowymi, kwasami dwukarboksylowymi i dwuizocyjanianami. Dlatego też w następnym etapie pracy PBHA zostały zastosowane do syntezy polimerów.

Najpierw PBHE i PBHP wykorzystano do syntezy estrów nienasyconych kwasów karboksylowych, tj. metakrylanów i akrylanów:



gdzie:

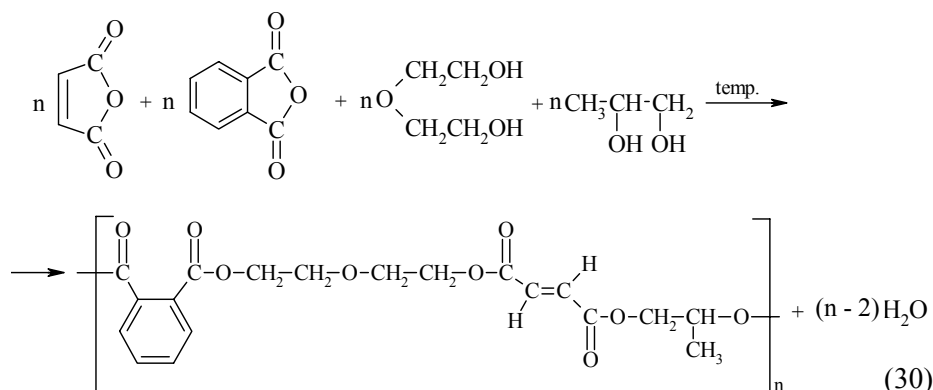
- R = H-, R₁ = CH₂=C(CH₃)-, dimetakrylan 2,2'-(1,3-trioksoimidazolidyno)dietylu, **DMDE**;
- R = H-, R₁ = CH₂=CH-, diakrylan 2,2'-(1,3-trioksoimidazolidyno)dietylu, **DADE**;
- R = CH₃-, R₁ = CH₂=C(CH₃)-, dimetakrylan 2,2'-(1,3-trioksoimidazolidyno)dipropyłu, **DMDP**;
- R = CH₃-, R₁ = CH₂=CH-, diakrylan 2,2'-(1,3-trioksoimidazolidyno)dipropyłu, **DADP**.

Otrzymane diakrylany i dimetakrylany (IX) z pierścieniem trioksoimidazolidynowym poddano polimeryzacji rodnikowej, stosując nadtlenuk benzoilu jako inicjator, a następnie zbadano ich termoodporność.

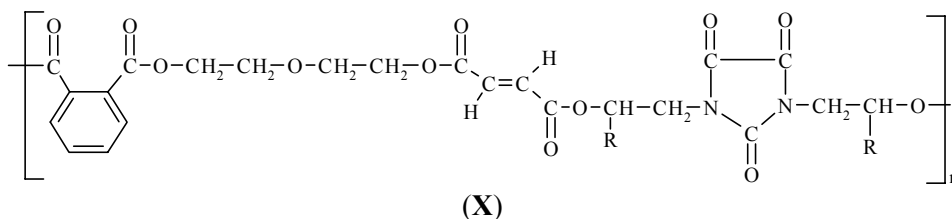
Analiza DSC wykazała, że uzyskane polimetakrylany mają temperaturę zeszczenia wyższą niż 300°C (tab. 3., lp. 1 i 2). Natomiast dla poliakrylanów wynosi ona odpowiednio w wypadku użycia PBHE – 205°C (tab. 3., lp. 3), a PBHP – 176°C (tab. 3, lp. 4), co wynika z obecności bardziej rozgałęzionej grupy izopropylowej w strukturze tego ostatniego. Analiza derywatograficzna polimerów wykazała, że temperatura ich rozkładu wynosi 355°C niezależnie od rodzaju stosowanego parabanianu oraz nienasyconego kwasu karboksylowego (tab. 3.). Potwierdza ona zwiększoną odporność termiczną otrzymanych poliakrylanów i polimetakrylanów w stosunku do klasycznych alifatycznych poliakrylanów i polimetakrylanów alkilowych charakteryzujących się znacznie mniejszą odpornością termiczną (tab. 3., lp. 5 i 6) [20, 21].

Następnie PBHE i PBHP zastosowano jako diole o budowie pierścieniowej do syntezy żywic poliestrowych, spodziewając się zwiększenia ich odporności cieplnej wskutek wprowadzenia w ich strukturę pierścienia trioksoimidazolidynowego. Wpływ wprowadzenia pierścienia na właściwości żywicy poliestrowej badano, porównując je z właściwościami klasycznej nienasyconej żywicy polie-

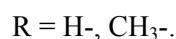
strowej – Polimalu 103, otrzymywanej w reakcjach bezwodnika maleinowego i ftalowego z 5-oksapentano-1,5-diolem (glikolem dietylenowym) i propano-1,2-diolem (glikolem propylenowym).



W przeprowadzonych badaniach w miejsce glikolu propylenowego wprowadzano PBHE lub PBHP (X). Jako monomery sieciujące zastosowano styren oraz zarówno w wypadku żywicy otrzymanej z udziałem klasycznych dioli, jak i z PBHA zastosowano inny, znacznie mniej toksyczny i mniej lotny komonomer sieciujący – dimetakrylan propano-1,2-dyilu (DMP):



gdzie:



Poliester otrzymany z udziałem PBHE wykazywał ograniczoną mieszalność ze styrenem i DMP, mniejszą od wymaganej dla klasycznej żywicy poliestrowej (30-50% wag.). Dlatego też żywice poliestrowe z pierścieniem KP otrzymywano z udziałem PBHP jako jednego ze składników glikolowych i styrenu lub DMP jako komonomerów sieciujących.

Zbadano odporność termiczną nienasyconych żywic poliestrowych poddanych sieciowaniu za pomocą nadtlenu benzoilu. Rozkład termiczny klasycznych nienasyconych żywic poliestrowych następuje w temperaturze 360°C (tab. 3., lp. 7, 8), natomiast żywice modyfikowane PBHP rozkładają się w nieco niższej temperaturze (tab. 3., lp. 10, 11). Oznaczona temperatura zeszklenia jest

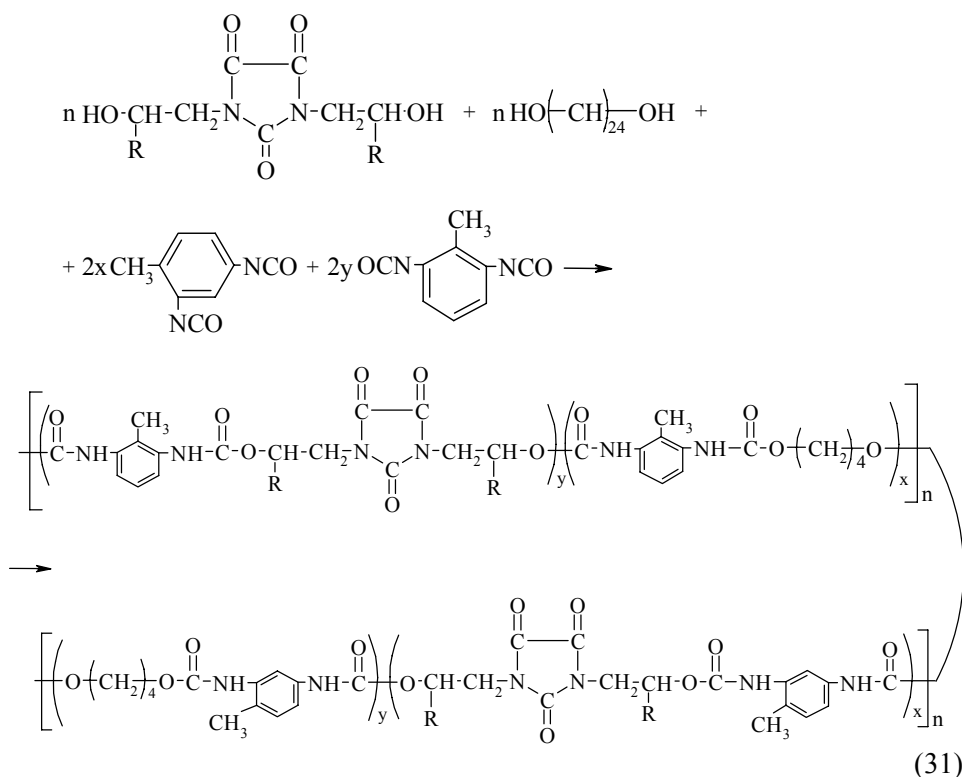
jednak o 16°C wyższa dla żywicy modyfikowanej PBHP niż dla żywicy klasycznej (tab. 3., lp. 7 i 10). Zatem przypuszczenie co do możliwości podwyższenia temperatury odkształcenia cieplnego w wyniku wprowadzenia pierścienia KP w strukturę nienasyconych żywic poliestrowych okazało się słuszne.

Tabela 3. Dane charakteryzujące odporność cieplną i termiczną otrzymanych poliakrylanów i polimetakrylanów, poliestrów i poliuretanów na podstawie analizy termicznej i DSC

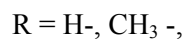
Lp.	Polimer	Temperatura maks. rozkładu [°C]	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{20%} [°C]	T _{50%} [°C]	T _g [°C]
1.	poli(DMDE)	355	150	210	315	355	> 300
2.	poli(DMDP)	355	150	170	210	330	>300
3.	poli(DADE)	355	310	335	345	360	205
4.	poli(DADP)	355	195	240	330	360	176
5.	poli(akrylan metylu) [20]	-	-	-	-	328	-
6.	poli(metakrylan metylu) [21]	210 - 260	-	-	-	283	-
7.	poliester klasyczny + styren	360	210	250	300	350	92
8.	poliester klasyczny + DMP	360	210	250	310	360	>300
9.	poliester klasyczny	350	210	250	300	345	-
10.	poliester otrzymany z udziałem PBHP + styrenu	290	215	240	265	320	108
11.	poliester otrzymany z udziałem PBHP + DMP	310	200	220	250	300	>300
12.	poliester otrzymany z udziałem PBHP	310	240	260	275	315	-
13.	PU otrzymany z udziałem BD PBHE	270	240	260	270	330	130
14.	PU otrzymany z udziałem DB PBHP	300	250	270	280	300	102
15.	PU otrzymany z udziałem BD	290	260	270	280	290	105
16.	PU otrzymany z udziałem PBHE	295	160	235	280	350	100
17.	PU otrzymany z udziałem PBHP	280	170	230	245	290	94

PU – poliuretan.

Pierścień trioksoimidazolidynowy wprowadzono również w strukturę poliuretanów. Poliuretany otrzymano w reakcjach równomolowych ilości PBHE lub PBHP i butano-1,4-diolu (BD) z Izocynem T-80.



gdzie:

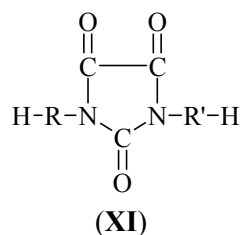


$$x + y = 2n.$$

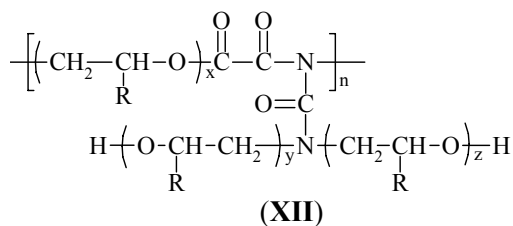
Przeprowadzono również reakcję BD z Izocynem T-80 w celu porównania odporności cieplnej otrzymanych polimerów. Analiza termiczna uzyskanych w ten sposób poliuretanów wykazała, że wprowadzenie pierścienia trioksoimidazolidynowego do struktury polimeru nie powoduje wyraźnej zmiany odporności termicznej polimeru (tab. 3.), jednak temperatura zeszklenia poliuretanów otrzymanych w reakcji równomolowych ilości BD i PBHA ulega podwyższeniu i w wypadku użycia PBHE wynosi 130°C, czyli jest wyższa w porównaniu z klasycznym poliuretanem mającym temperaturę zeszklenia równą 105°C (tab. 3., lp. 13 i 15); tak więc obecność pierścienia trioksoimidazolidynowego podwyższa odporność cieplną polimeru.

Podsumowanie i wnioski

1. Kwas parabanowy pod wpływem formaldehydu i oksiranów, tj. tlenku etylenu, tlenku propylenu i epichlorohydryny gliceryny ulega reakcjom hydroksyalkilowania, dając alkohole i diole zawierające w swej strukturze pierścienie trioksoimidazolidynowy.
2. W reakcjach 1 mola kwasu parabanowego z 2 molami formaldehydu otrzymano w ciągu kilku minut parabanian N,N'-bis(hydroksymetylu), podczas gdy opisany w literaturze sposób pozwala uzyskać go dopiero po 12 dniach prowadzenia reakcji. Przy nadmiarze formaldehydu w stosunku do grup reaktywnych kwasu parabanowego następuje jego przyłączenie najpierw do grup imidowych kwasu z utworzeniem grup N-, a następnie O-hydroksymetylowych.
3. W bezpośrednich reakcjach 1 mola kwasu parabanowego z 1 lub 2 molami tlenku etylenu lub tlenku propylenu w obecności trietyloaminy jako katalizatora, w temperaturze nieprzekraczającej 40°C otrzymuje się odpowiednio wodoroparabanian N-(2-hydroksyetylu) (XI, R = 0, R' = -CH₂-CH₂-O-) i wodoroparabanian N-(2-hydroksypropylu) (XI, R = 0, R' = -CH₂-CH(CH₃)-O-) oraz parabanian N,N'-bis(2-hydroksyetylu) (XI, R = R' = -CH₂-CH₂-O-) i parabanian N,N'-bis(2-hydroksypropylu) (XI, R = R' = -CH₂-CH(CH₃)-O-), związki nieopisane dotychczas w literaturze:



Nieprzestrzeganie warunków prowadzenia reakcji, tj. użycie większej ilości katalizatora i podwyższanie temperatury lub zastosowanie nadmiaru oksiranu prowadzi do otrzymania produktów polimerycznych, powstających w wyniku otwarcia pierścienia trioksoimidazolidynowego:



gdzie:

$$x + y + z = m = 2 - 8;$$

m – liczba moli oksiranu reagująca z 1 molem KP;

dla $R = H-$ $m = 3, y = 0$; dla $R = CH_3-$ $m = 2 - 8, y \geq 0$.

4. Zbadano kinetykę reakcji kwasu parabanowego i jego N-hydroksyalkilowych pochodnych z tlenkiem etylenu i tlenkiem propylenu w środowisku sulfo-tlenku dimetylu w obecności trietyloaminy jako katalizatora. Znalezione równania kinetyczne poszczególnych reakcji, zaproponowano ich mechanizmy i wyznaczono ich parametry termodynamiczne.
5. W reakcjach parabanianu N,N'-bis(2-hydroksyetylu) i parabanianu N,N'-bis(2-hydroksypropylu) z kwasami akrylowym i metakrylowym otrzymano diakrylany i dimetakrylany z pierścieniem trioksoimidazolidynowym, które mogą być stosowane jako monomery lub środki sieciujące do tworzyw sztucznych, nadające otrzymywanym polimerom zwiększoną odporność termiczną.
6. Stosując parabanian N,N'-bis(2-hydroksypropylu) jako składnik glikolowy, otrzymano nowe nienasycone żywice poliestrowe, a z udziałem parabanianu N,N'-bis(2-hydroksyetylu) – nowe poliuretany z pierścieniem trioksoimidazolidynowym, charakteryzujące się podwyższoną temperaturą odkształcenia cieplnego w stosunku do tworzyw tradycyjnych.
7. Uzyskanie po raz pierwszy N-hydroksyalkilowych pochodnych kwasu parabanowego w jego reakcjach z oksiranami stwarza nowe możliwości otrzymania polimerów z pierścieniem trioksoimidazolidynowym bez konieczności budowania go na gotowym polimerze, ale w bezpośrednich reakcjach hydroksyalkilowych pochodnych kwasu parabanowego z innymi związkami dwufunkcyjnymi, np. kwasami dwukarboksylowymi i dwuizocyjanianami.

Literatura

1. Sakota K., Oki N., Imai K., Pat. jap. 1 134 807 (1989); CA: **90**, 100263 n.
2. Patton T., Pat. USA 3 933 758 (1976).
3. Patton T., Pat. USA 3 006 7 (1979).
4. Reese J., Kraft K., Pat. USA 1 920 845 (1970).
5. Kraft K., Reese J., Pat. USA 4 018 743 (1977).
6. Patton T., Pat. USA 3 661 859 (1972).
7. Oku A., Okano M., Oda R., *Die Macromolekulare Chemie*, **78**, 186 (1964).
8. Kraft K., Reese J., Pat. USA 1 334 890 (1971).
9. Kraft K., Reese J., Pat. USA 1 309 190 (1971).
10. Caraculacu G., Scortanu E., Caraculacu A., *Eur. Polym. J.*, **9**(2), 143 (1983).

11. Scortanu E., Caraculacu A., Caraculacu G., Agherghinei I., *Eur. Polym. J.*, **29** (7), 999 (1993).
12. Scortanu E., Nicolaescu I., Caraculacu G., Diaconu I., Caraculacu A., *Eur. Polym. J.*, **34** (9), 1265 (1998).
13. Oda R., Baba R., *J. Chem. Soc.*, **64**, 741 (1961).
14. Cassidy P., Fawcett W., Thomas R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3819 (1981).
15. Zarzyka-Niemiec I., Lubczak J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2858 (2002).
16. Zarzyka-Niemiec I., Lubczak J., Ciunik Z., Wołowiec S., Ruman T., *Heterocycl. Comm.*, **8**(6), 559-63 (2002).
17. Yoshikara R., Hosomi H., Aoyama H., Ohba S., *Acta Cryst. C.*, **55**, 594 (1999).
18. Davies D., Blum J., *Acta Cryst.*, **8**, 129 (1995).
19. Zarzyka-Niemiec I., Lubczak J., *Inter. J. Chem. Kinetics*, **35**, 73-80 (2003).
20. Lenz R., *Organic chemistry of synthetic high polymers*, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York–London–Sydney 1967.
21. Dębski W., *Polimetakrylan metylu*, WNT, Warszawa 1969.

HYDROXYALKYLATION OF PARABANIC ACID

Summary

The results of investigation into the hydroxyalkylation of parabanic acid are presented. The hydroxyalkylated derivatives of parabanic acid were obtained in reactions of this acid with formaldehyde, ethylene oxide, propylene oxide and epichlorohydrin. Effective methods of synthesis of N-hydroxyalkylated and N,N'-bis(hydroxyalkylated) derivatives of parabanic acid were developed. These derivatives of parabanic acid have been never described in literature.

The results of studies on the kinetics of reactions parabanic acid and its N-hydroxyalkylated derivatives with ethylene oxide and propylene oxide are presented too. The new N-hydroxyalkylated derivatives of parabanic acid have been used to obtain esters and polymers like polyesters, polyurethanes and polyacrylates and polymers with opened trioximidazolidine ring.

Polymers containing trioximidazolidine ring were usually obtained by closing the ring during polymerization reaction or by chemical modification of certain polymers. In this work, introduction of trioximidazolidine ring into polymer structure achieved in a different way, namely by carrying out polyreaction using monomers already containing parabanic acid ring. As these monomers N,N'-bis(hydroxyalkylated) derivatives of parabanic acid have been applied.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w lutym 2004 r.