

УДК 66.095.26 : 678.744

**СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛФЕНИЛОВОГО  
ЭФИРА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ  
ВЫДЕЛЕНИЕМ ОЛИГОМЕРОВ**

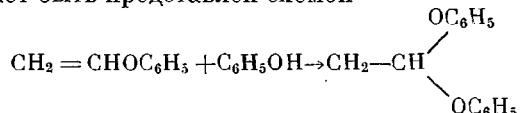
***В. А. Круглова, Н. А. Тюкавкина, А. В. Карабина,  
К. И. Лаптева***

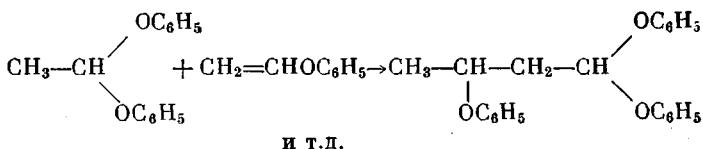
Простые виниловые эфиры в присутствии добавок соответствующих спиртов, как показано Шостаковским с сотр. [1], могут полимеризоваться по ступенчатому механизму под действием кислот Льюиса с образованием смеси низкомолекулярных продуктов, содержащих концевую ацетальную группировку. Авторами [2—4] описана ступенчатая полимеризация винилбутилового, винилэтилового и винилизопропиолового эфиров с последующим выделением индивидуальных олигомеров вакуумной разгонкой реакционной смеси.

До настоящего времени в литературе отсутствовали сведения о синтезе олигомеров виниловых эфиров ароматического ряда. В данной работе осуществлена ступенчатая полимеризация первого гомолога винилариловых эфиров — винилфенилового — и методом хроматографического фракционирования выделены индивидуальные олигомеры с коэффициентом полимеризации  $n$ , равным 2—6.

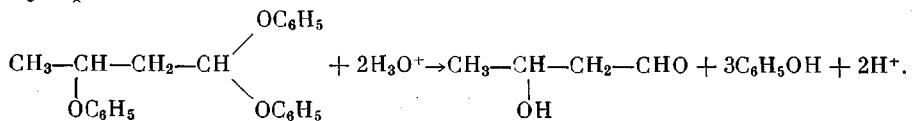
В основу ступенчатой полимеризации винилфенилового эфира (ВФЭ) была положена реакция  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных эфиров с ацеталем ацетальдегида, механизм которой обсуждался в работах [5—7]. Перенося на винилариловые эфиры реакцию, уже известную для виниловых эфиров жирного ряда, мы стремились подобрать оптимальные условия ее, учитывая меньшую активность винилариловых эфиров в реакциях кислотного катализа по сравнению с винилалкиловыми эфирами [8].

В реакцию были взяты ВФЭ и дифениловый ацеталь ацетальдегида (ДФА). При использовании в качестве катализатора газообразного хлористого водорода реакция не имела места при слабом нагревании. Увеличение количества HCl и повышение температуры реакции привели к гомополимеризации ВФЭ. В связи с этим мы перешли к работе с гомогенным катализатором — эфиратом фтористого бора. Во избежание гомополимеризации ВФЭ в бензольный раствор ДФА при энергичном перемешивании сначала вводили катализатор, а затем медленно добавляли ВФЭ в виде бензольного раствора. При этом была отмечена необходимость в строгом соблюдении определенного соотношения компонентов (1 моль ВФЭ на 2 моля ДФА), растворителя (50% от веса суммы компонентов) и температурного режима (25—26°). Все эти меры позволили максимально исключить гомополимеризацию ВФЭ и направить реакцию в сторону взаимодействия эфира с ацеталем. Результат такого ступенчатого синтеза может быть представлен схемой





Попытка разделения смеси арохисоединений ректификацией в вакууме, как это предложено для олигомеров винилалкиловых эфиров [2—4], не дала положительных результатов вследствие высокой температуры кипения и разложения продуктов реакции при перегонке даже в вакууме порядка  $10^{-3}$  м.м.  $n_D^{20}$ . Поэтому для фракционирования полученной смеси олигомеров был использован относительно редко применяемый для разделения полимеров метод адсорбционной хроматографии. Хроматографическое разделение олигомерной смеси производили на окиси алюминия, используя для вытеснения *n*-меров с адсорбента диэтиловый эфир. Контроль за ходом процесса осуществляли измерением показателя преломления у отобранных фракций после удаления растворителя. Как видно из рис. 1, с помощью хроматографии удалось достаточно четко разделить исходную олигомерную смесь на фракции. Вещество первых трех фракций после испарения растворителя и сушки в глубоком вакууме представляло собой парабинообразную массу с мелкокристаллическими вкраплениями. После пятикратной перекристаллизации из петролейного эфира были получены игольчатые матовые кристаллы белого цвета с т. пл.  $62^\circ$ , дающие образования в форме «одуванчика». Это соединение оказалось продуктом первой ступени синтеза-1,1,3-трифеноксибутаном. Доказательством строения служили данные элементарного анализа и гидролитического расщепления, а также измерение молекулярного веса. Анализ продуктов гидролиза на содержание в нем фенола иодометрическим методом [9] показал, что расщепление молекулы димера идет с выделением трех молекул фенола



Результаты гидролиза приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, параллельные опыты дали хорошую сходимость и подтвердили наличие трех феноксигрупп в молекуле исследуемого вещества.

Таблица I  
Гидролиз 1,1,3-трифеноксибутана (димера)

Проба, №	Навеска димера, г	Количество мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$			Количество выделившегося фенола, г *	Теоретически рассчитанное количество фенола, г	% от теории
		холостая проба, а	проба с веществом, б	а-б			
1	0,05	39,4	12,4	27,0	0,0423	0,0422	100,23
2	0,05	39,4	12,5	26,9	0,0421	0,0422	99,77
Среднее	0,05	39,4	12,45	26,95	0,0422	0,0422	100,0

\* 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  соответствует 0,00157 г фенола.

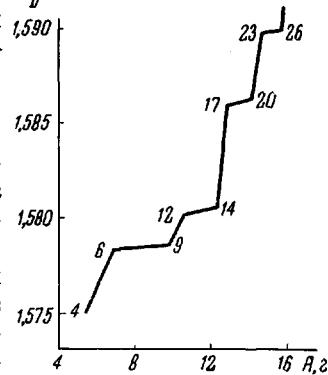


Рис. 1. Хроматографическое разделение олигомеров ВФЭ (цифры на кривой обозначают номера фракций; «фракции 1—3 — кристаллические»). А — Нарастающий вес фракций

Фракции, начиная с четвертой, были вязкими или густо-вязкими жидкостями, которые были объединены на основании близких показателей преломления (фракции 6—9, 12—14, 17—20, 23—26) и подвергнуты дополнительной очистке в колонке с активированным углем. Промежуточные фракции не исследовали ввиду их малого количества. Снятие олигомера с адсорбента при его очистке вели методом простого элюирования.

Таблица 2

Характеристика олигомеров, полученных ступенчатой полимеризацией ВФЭ

Олигомер	Брутто-формула	Выход, %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Мол. вес.		Молекулярная фракция	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,1,3-Трифеноксибутан	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	4,5	--	1,1312	336 322	334,4	--	--
1,1,3,5-Тетрафеноксигексан	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	3,6	1,5792	1,1390	465 453	454,5	133,97	133,08
1,1,3,5,7-Пентафеноксиоктан	C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>	2,0	1,5805	1,1436	596 570	574,7	169,02	168,18
1,1,3,5,7,9-Гексафеноксидекан	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub>	1,3	1,5879	1,1507	694 716	694,2	204,69	203,87
1,1,3,5,7,9,11-Гептафеноксидодекан	C <sub>54</sub> H <sub>54</sub> O <sub>7</sub>	0,8	1,5904	1,1565	830 785	814,9	235,03	235,90

вания. После пропускания окрашенного раствора *n*-мера через колонку с активированным углем раствор становился бесцветным. Таким образом было получено еще четыре фракции, для которых после соответствующей обработки определяли молекулярный вес, показатель преломления,

Таблица 3

Элементарный состав олигомеров ВФЭ

Брутто-формула олигомера	Найдено, %		Вычислено, %		
	С	Н	С	Н	О
C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	79,10 78,80	6,53 6,00	79,01	6,63	14,35
C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	79,16 79,40	6,85 6,65	79,27	6,65	14,08
C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>	79,27 79,41	6,55 6,75	79,42	6,66	13,92
C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub>	79,32 79,50	6,72 6,50	79,52	6,67	13,81
C <sub>54</sub> H <sub>54</sub> O <sub>7</sub>	79,48 79,52	6,68 6,57	79,58	6,68	13,74

удельный вес и элементарный состав. Характеристика выделенных олигомеров дана в табл. 2, а данные элементарного анализа приведены в табл. 3. Как видно из табл. 2, в полученной олигомерной смеси в наибольшем количестве присутствуют низшие гомологи (ди- и тример), с увеличением же молекулярного веса олигомера выход его понижается. Данные элементарного анализа, определения молекулярных весов и молекулярных рефракций показали достаточно хорошую сходимость найденных и вычисленных величин.

В ИК-спектрах всех олигомеров имеются резко выраженные частоты при 1500 и 1600  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие колебания бензольного кольца, а также очень сильные полосы деформационных колебаний С—Н при 690 и 750  $\text{cm}^{-1}$ , свойственные ароматическим соединениям. Интенсивная полоса при 1235  $\text{cm}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями ароматической эфирной группы С—О—С [10]. При этом ИК-спектр

тры всех олигомеров оказались идентичными спектру ДФА, в котором, однако, отсутствуют полосы при  $2852$  и  $2926 \text{ см}^{-1}$ , имеющиеся в спектрах олигомеров и характеризующие валентные колебания  $\text{CH}_2$ -группы. На рис. 2 приведены спектры поглощения ДФА, димера и тетрамера ВФЭ в области  $700$ — $1600 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, проведенное физико-химическое исследование полученных олигомеров свидетельствует о том, что в результате хроматографического фракционирования смеси продуктов ступенчатой полимеризации ВФЭ были выделены индивидуальные соединения, соответствующие первым пятью гомологам олиговинилфенилового эфира. Следует отметить, что проведенное нами пробное разделение полученной смеси олигомеров методом дробного осаждения не привело к получению чистых индивидуальных продуктов, что указывает на преимущество хроматографического метода в данном случае. Надо сказать, что попытка фракционирования на окиси алюминия поливинилфенилового эфира (ПВФЭ), полученного полимеризацией ВФЭ в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  в среде бензола при  $20^\circ$ , не дала положительных результатов, так как полимер необратимо сорбировался на окиси алюминия. Чтобы разделить хроматографическим методом ПВФЭ, отличающийся, очевидно, строением конца макромолекулярной цепи и содержащий более высокомолекулярные фракции, нежели данная олигомерная смесь [11], необходимы дополнительные исследования.

### Экспериментальная часть

**Синтез и очистка исходных веществ.** Винилфениловый эфир, синтезированный нами по методу Фаворского — Шостаковского, обрабатывали обычным способом [12]. Константы ВФЭ (т. кип.  $155$ — $156^\circ/760 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5225$  и  $d_4^{20} 0,9771$ ) совпадали с литературными данными [8, 12].

Дифениловый ацеталь ацетальдегида получали из смеси  $47 \text{ г}$  фенола и  $60 \text{ г}$  ВФЭ, к которой при энергичном перемешивании добавляли две капли концентрированной соляной кислоты. После соответствующей обработки и перегонки в вакууме было получено  $98 \text{ г}$  ДФА с т. кип.  $144$ — $146^\circ/25 \text{ мм}$  и  $n_D^{20} 1,5592$ .

Эфир фтористого бора, синтезированный по методике [13], подвергали двухкратной вакуумной разгонке над пятиокисью фосфора.

Бензоль, используемый в качестве растворителя, очищали по описанной в литературе методике [14].

**Синтез олигомеров ВФЭ.** В колбу, снабженную мешалкой, обратным ходильником, термометром и капельной воронкой, заливали  $64,3 \text{ г}$  ДФА,  $45 \text{ мл}$  бензола и помещали в тонкостенную стеклянную ампулу, содержащую  $0,0329 \text{ г}$  ( $0,04\%$  от веса реагирующих компонентов)  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . При перемешивании смесь подогревали до  $30^\circ$ , затем разбивали ампулу с катализатором и из капельной воронки в течение 2 час. добавляли раствор  $18,02 \text{ г}$  ВФЭ в  $51 \text{ мл}$  бензола. Температуру реакционной смеси поддерживали равной  $26 \pm 1^\circ$ . После шестичасового перемешивания катализатор нейтрализовали  $3$ — $5 \text{ г}$   $\text{K}_2\text{CO}_3$  и смесь оставили на ночь. Отфильтровав пошап, отгоняли растворитель и ВФЭ в обычном, а ДФА в глубоком вакууме при осторожном нагревании. После синтеза было выделено  $4,1 \text{ г}$  ВФЭ с т. кип.  $46^\circ/15 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5220$  и  $15,2 \text{ г}$  ДФА с т. кип.  $59$ — $61^\circ/5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5589$ . Оставшаяся смесь

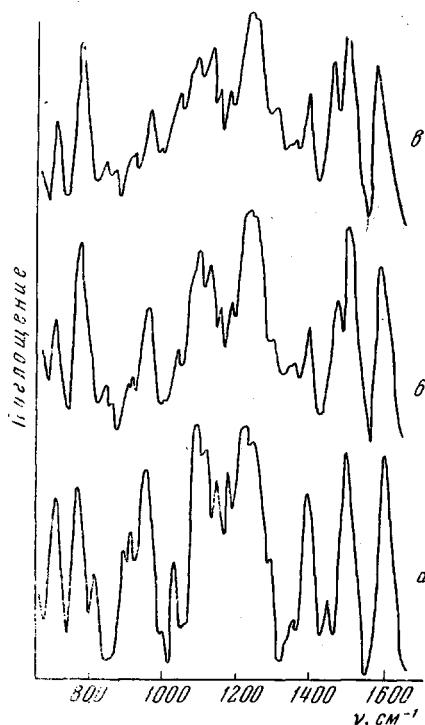


Рис. 2. ИК-спектры: *а* — ДФА; *б* — димера ВФЭ; *в* — тетрамера ВФЭ

олигомеров (62 г), представляющая собой вязкую темно-желтую массу с  $n_D^{20}$  1,5800, после высушивания была подвергнута хроматографическому фракционированию.

**Хроматография смеси олигомеров.** Для хроматографии было взято 16 г олигомерной смеси в виде 10%-ного раствора в бензole. Разделение проводили на окиси алюминия «для хроматографии» с активностью 1—1,5. Вытеснителем служил серный эфир. Скорость стекания раствора из колонки 0,25 мл/мин. Фракционирование заканчивали при выходе фракции, содержащей чистый бензол. Всего было выделено 27 фракций.

**Очистка и анализ олигомеров.** Дополнительную очистку олигомеров проводили на активированном угле (10 меш) методом простого элюирования при скорости вытекания раствора 0,5 мл/мин. В качестве растворителя и элюента использовали бензол. Очищенные олигомеры после испарения растворителя высушивали до постоянного веса в глубоком вакууме.

**Гидролиз 1,1,3-трифеноксибутана** проводили кипячением 0,05 г его с 10 мл 30%-ной  $H_2SO_4$  в течение 30—40 час. Количество фенола, образовавшегося в результате гидролиза, определяли бромированием смесью растворов  $KBrO_3$  и  $KBr$  [9].

**Молекулярные веса** выделенных олигомеров определяли изопиестическим методом [15] в «салазках», капилляры которых были градуированы с точностью до 0,01 мл. В качестве этанола использовали бензольный раствор азобензола с начальной концентрацией 0,001 г/мл. После заполнения содержимое «салазок» замораживали, откачивали до остаточного давления 10—20 мм, и прибор запаивали в вакууме. Терmostатирование салазок осуществляли при 40°. Максимальное расхождение между параллельными определениями молекулярных весов составляло 30—50 углеродных единиц.

**ИК-спектры поглощения** снимали на приборе UR-10 с призмами из  $NaCl$  и  $LiF$  в растворе в  $CCl_4$ .

## Выводы

Найдены условия ступенчатого синтеза олигомеров при взаимодействии винилфенилового эфира с дифениловым ацеталем ацетальдегида. Методом адсорбционной хроматографии проведено разделение смеси продуктов и идентифицировано пять индивидуальных соединений, являющихся гомологами поливинилфенилового эфира с коэффициентом полимеризации  $n$ , равным 2—6.

Иркутский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
4 IX 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 362.
2. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 140.
3. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 344.
4. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Р. И. Байкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, стр. 138.
5. М. Müller-Gunradi, K. Pieroh, Пат. США 2165962, 1939; Chem. Abstrs., 33, 8210, 1939.
6. R. Hoaglin, D. Hirsh, J. Amer. Chem. Soc., 10, 3468, 1949.
7. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Докл. АН СССР, 100, 89, 1955.
8. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952.
9. К. Г. Баузэр, Анализ органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 97.
10. В. Вест. Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1959.
11. В. А. Круглова, Н. А. Тукавкина, А. В. Калабина, Высокомолек. соед., Б10, 517, 1968.
12. М. Ф. Шостаковский, М. С. Бурмистрова, Синтезы органических соединений, Изд-во АН СССР, 1952, сб. 2, стр. 48.
13. И. В. Андреева, Ж. прикл. химии, 32, 1855, 1959.
14. А. Вайсбергер и др., Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 283.
15. И. И. Твердохлебова, Успехи химии, 27, 990, 1958.

## STEP POLYMERIZATION OF VINYLPHENYL ETHER AND CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF OLIGOMERS

V. A. Kruglova, N. A. Tukavkina, A. V. Kalabina, K. I. Lapteva

### Summary

Step-wise synthesis of vinylphenyl ether (VPE) oligomers with end acetal group has been achieved by reaction of VPE with acetal of acetaldehyde. Fractionation of the reaction products has been carried by adsorption chromatography. Five individual compounds which are the first homologs of polyvinylphenyl ether with  $n = 2-6$  have been identified.