

УДК 542.953+547(434+564)

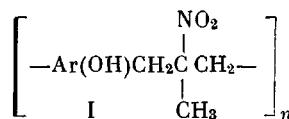
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
НИТРОДИОЛОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ФЕНОЛАМИ

Э. В. Чиркунов, В. И. Бурмистров

Ранее [1] была показана возможность синтеза фенолальдегидонитро-парафиновых полимеров поликонденсацией нитродиолов и нитротриолов с фенолом и крезолами. В настоящей работе этот метод получения полимеров распространен на замещенные фенолы, содержащие алкильные, амино-, нитро- и галоидные заместители, а также на двух- и трехатомные фенолы.

Исследование показало, что 1, 3, 4- и 1, 3, 5-ксиленолы вступают в реакцию поликонденсации с 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиолом (МНПД) в присутствии 20%-ного водного раствора KOH. При нагревании эквимолярных количеств реагентов в течение 3 час. при 105° образуются полимеры желтого цвета с выходом ~ 90%; смолы имеют молекулярный вес свыше 3000 и т. пл. ~ 200° (табл. 1). В случае поликонденсации МНПД с *o*- и *n*-бутилфенолами, а также с *n*-трет.бутилфенолом образуются смолы золотистого цвета с молекулярным весом 2000—2200 и т. пл. 115—125°. Продукты поликонденсации МНПД с *n*-кумилфенолом окрашены в красный, а с *o*-нафтолов — в коричневый цвет.

ИК-спектры свежеприготовленных полимеров, полученных поликонденсацией нитродиолов с алкилфенолами, содержащими третичные алкильные группы (*n*-трет.бутилфенолом и *n*-кумилфенолом), и очищенных без применения протонных растворителей, показывают отчетливую полосу поглощения при 1665 cm^{-1} , относящуюся к карбонильной группе [2]. С течением времени эта полоса исчезает, что свидетельствует о превращении хинолидных структур, присутствующих в полимере, в фенольную форму (рисунок). УФ-спектры свежеприготовленных полимеров дают полосу поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 360 \text{ мкм}$, характерную для циклогександиен-2,4-онов [3]. В дальнейшем, при переходе диеновых структур в фенольную форму, эта полоса исчезает. Результаты элементарного анализа показывают (табл. 1), что полимеры имеют заниженное содержание азота по сравнению с тем, какое должны иметь продукты эквимолярной поликонденсации алкилфенолов с МНПД.



(Ar — алкилзамещенный фенилен). Такое же явление, хотя и в меньшей степени, отмечено ранее при проведении поликонденсации нитродиолов с фенолом и крезолами [1].

Образование полимеров с пониженным содержанием нитрогрупп при поликонденсации нитродиолов с алкилфенолами можно объяснить двумя

Таблица 1

Поликонденсация алкилзамещенных фенолов с нитродиолами
 (Мольное соотношение фенол : нитродиол = 0,1 : 0,1, катализатор — 20%-ный раствор KOH)

Исходный фенол	Исходный нитродиол	Количество катализатора, моли	Температура реакции, °C	Время реакции, часы	Выход полимера, %	Свойства полимера		Содержание N		Содержание азота в полимере III	
						мол. вес	т. пл., °C	найдено	вычислено	p	s
1,3,4-Ксиленол	МНПД	0,1	105	3	91	3200	200—203	3,9	6,3	7	9
1,3,5-Ксиленол	»	0,1	105	1,5	85	2600	168—171	3,7	6	7	
»	»	0,1	105	3	90	3150	200—205	3,6	8	8	
o-n-Бутилфенол	»	0,1	105	6	92	2250	121—124	3,2	5,6	5	5
n-n-Бутилфенол	»	0,1	105	6	92	2060	115—119	3,1	4	5	
n-Трет. бутилфенол *	»	0,04	105	3	90	1800	95—98	3,9	3	5	
»	»	0,1	105	5	83	2100	120—123	3,3	4	5	
»	»	0,1	105	6	79	2250	124—126	2,4	6	4	
n-Кумилфенол	»	0,05	105	5	56	2100	96—99	2,7	4,5	3	4
o-Нафтол	»	0,1	80	1	91	3100	180—183	1,8	5,7	11	4
o-Нафтол **	»	0,05	80	4	90	3500	195—198	1,6	13	13	4
o-Нафтол ***	ЭНПД ****	0,05	70	4,5	86	3700	204—208	1,5	14	4	
o-Нафтол ****		0,05	105	2	90	3600	202—205	1,9	12	5	

* Опыт проводили в присутствии 10%-ного раствора KOH.

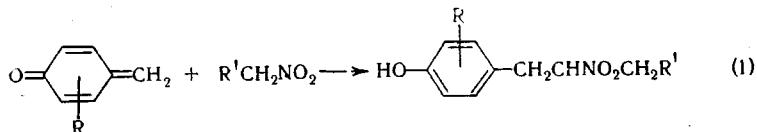
** Опыт проводили в 50 мл этанола с твердым KOH.

*** Опыт проводили в 50 мл метанола с твердым KOH.

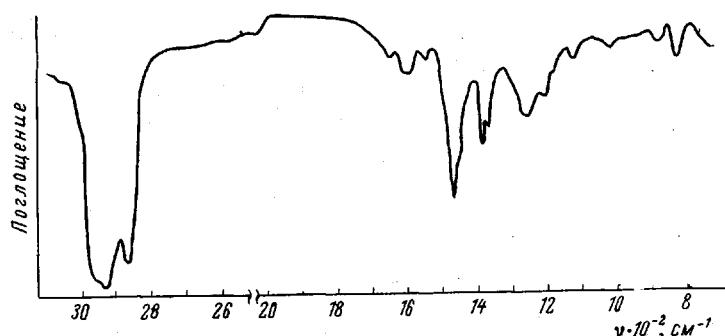
**** Опыт проводили в 50 мл диоксана в присутствии триэтиламина.

***** ЭНПД — 2-этил-2-нитро-1,3-пропандиол.

причинами. Первая из них состоит в том, что в процессе поликонденсации большую роль играет реакция конденсации алкилфенолов с формальдегидом, образующимся в результате ретроальдольизации нитродиола под влиянием основания, в результате чего получаются метилольные производные фенолов. В работе [4] показано, что поликонденсация нитродиолов с фенолами протекает через промежуточное образование хинонметидных соединений, получающихся в результате взаимодействия алкилфенолов с формальдегидом, имеющим электрофильный характер

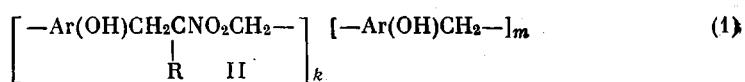


Одной из стадий, определяющих возможность протекания поликонденсации нитродиолов с фенолами, является реакция нуклеофильного присоединения нитроалканов к хинонметиду. Скорость и направление этой реакции зависят от электрофильности двойной C=C-связи хинонметида и



ИК-спектр свежеприготовленного полимера на основе *n*-трет.-бутилфенола и 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиола

нуклеофильных свойств нитроалкана. Хинонметиды, полученные на основе алкилзамещенных фенолов, имеют меньшую электрофильность двойной углерод-углеродной связи вследствие электронодонорных свойств алкильных групп. Поэтому реакция поликонденсации таких алкилфенолов с нитродиолами протекает труднее, чем с фенолом, и для проведения ее требуется большее количество основания. В этих условиях алкилфенолы находятся в виде амбидентных анионов и могут вступать в реакцию с хинонметидами с образованием оксифениленметиленовых остатков. В результате конкурирующих реакций нитроалкильного и оксифенильного анионов с хинонметидом могут получаться полимеры общей формулы



Другой причиной образования полимеров с пониженным содержанием азота может быть отщепление третичной нитрогруппы из фрагмента полимера под действием щелочи. При этом могут получаться полимеры, содержащие олефиновые связи

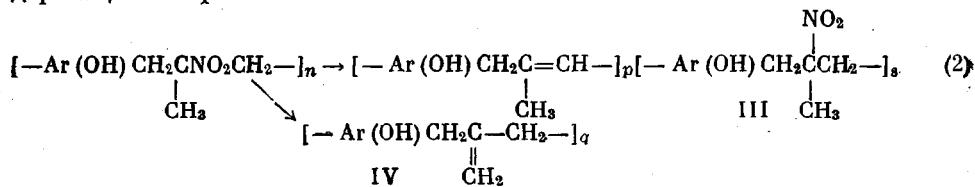


Таблица 2

Поликонденсация многоатомных фенолов с нитродиолами
 (Мольное соотношение фенол : нитродиол = 0,1 : 0,1, количество растворителя 50 мл,
 катализатор KOH использовали в виде 20%-ного водного раствора)

Исходный фенол	Исходный нитродиол	Растворитель	Катализатор	Количество катализатора, моли	Температура реакции, °C	Время реакции, часы	Выход полимера, %	Цвет полимера, %	Найдено N, %
Пирокатехин	MНПД	—	KOH	0,1	105	2	98	Темный	3,1
	»	n-Ксиол	KOH	0,1	115	4	100	»	3,2
Резорцин	ЭНПД	—	KOH	0,05	75	0,5	99	Рубиновый	2,8
	»	Хлорбензол	KOH	0,025	75	1	78	Коричневый	2,7
	»	»	AlCl ₃	0,05	80	2	—	—	—
	»	Диоксан	(C ₂ H ₅) ₃ N	0,025	105	2	54	Бордовый	3,3
Гидрохинон	MНПД	n-Ксиол	KOH	0,1	115	8	100	Темный	2,8
	ЭНПД	—	KOH *	0,1	105	7	69	»	2,9
	»	Диоксан	(C ₂ H ₅) ₃ N	0,05	105	5	25	»	2,7
Пирогаллол	»	—	(C ₂ H ₅) ₃ N	0,05	95	2,5	63	Красный	4,9
	»	Диоксан	(C ₂ H ₅) ₃ N	0,025	105	4	55	Розовый	2,9
	»	—	KOH	0,1	105	2,5	76	Коричневый	3,8
	»	Диоксан	KOH	0,05	105	1	94	Темный	2,7
	»	»	K ₂ CO ₃	0,02	105	7	59	Красный	2,8

* 10%-ный водный раствор KOH.

Возможность этого направления подтверждена нами экспериментально. Так, при нагревании нитрозамещенной смолы, полученной на основе МНПД и фенола в присутствии триэтиламина, с эквимолярным количеством едкого натра при 120° в течение 6 час. содержание азота в смоле снижается вдвое и в полимере образуются олефиновые связи.

Процесс денитрования может протекать и на стадии поликонденсации фенолов с нитродиолами. Приведенные результаты элементарного анализа (табл. 1) свидетельствуют о том, что в случае *n*-трет.бутилфенола с увеличением количества катализатора и его концентрации содержание азота падает с 3,9 до 2,1%. Одновременно с этим содержание в полимере звеньев с олефиновыми связями увеличивается с 23,7 до 64,5%. Доказательством образования полимеров с двойными связями служит также тот факт, что при взаимодействии полученной смолы с перекисью бензоила при 95° в течение 6 час. образуется полимер, имеющий трехмерное строение; кроме того, молекулярный вес образующейся растворимой смолы увеличивается с 2250 до 6400. Продукт поликонденсации МНПД с кумилем-фенолом содержит 39,5% фракций с непредельными звеньями.

Двухосновные фенолы реагируют с нитродиолами в присутствии оснований с образованием нерастворимых в органических растворителях полимеров, разлагающихся при нагревании выше 350—370°. Реакцию можно проводить и в среде органических растворителей. Сравнение данных табл. 2 показывает, что KOH является более эффективным катализатором, чем триэтиламин, а треххлористый алюминий не обладает катализитическими свойствами.

Пирогаллол также дает полимеры трехмерного строения. Образование полимеров пространственной структуры при конденсации двух- и трехатомных фенолов с нитродиолами обусловлено большей реакционной способностью таких фенолов.

С целью доказательства строения получающихся полимеров при поликонденсации нитродиолов с замещенными фенолами была изучена реак-

Таблица 3

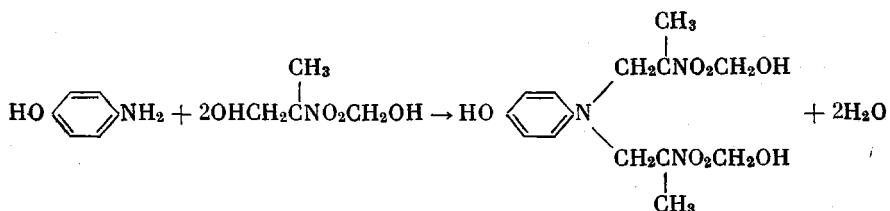
Поликонденсация амино- и нитрофенолов с 2-метил-2-нитропропандиолом-1,3

Исходный фенол	Мольное соотношение фенол : нитродиол	Концентрация раствора KOH, вес. %	Количество катализатора, моли	Температура реакции, °C	Время реакции, часы	Выход полимера, %	Свойства полимера		Содержание азота в полимере III		
							моль. вес.	т. пл., °C	найдено N, %	p	s
o-Аминофенол	0,13 : 0,1	20	0,1	80	6	94	3400	200—203	9,9	16	4
m-Аминофенол	0,1 : 0,1	20	0,1	75	5	98	3600	220—226	9,8	16	5
	0,1 : 0,1 *	100	0,1	85	5	98	2900	210—217	9,2	17	1
n-Аминофенол	0,13 : 0,1	20	0,1	75	5	95	3700	200—204	9,9	18	4
	0,13 : 0,1	30	0,1	75	5	96	3650	200—205	9,6	19	3
	0,1 : 0,1 *	100	0,1	85	5	95	3100	200—204	9,1	18	1
o-Нитрофенол	0,1 : 0,1	50	0,05	105	14	64	1900	62—85	9,6	5	4
m-Нитрофенол	0,1 : 0,1	20	0,1	105	10	98	2250	84—87	9,4	7	4
n-Нитрофенол	0,1 : 0,1	20	0,1	105	15	89	2150	73—76	9,8	5	5

* Опыты проводили в 50 мл пропанола.

ция МНПД с аминофенолами (табл. 3). Содержание азота в полимерах типа I и II в этом случае изменяется незначительно, в то время как в смолах типа III и IV изменение содержания азота более существенно.

Аминофенолы обладают способностью к реакции с нитродиолами по аминной группе [5]



Однако это направление не может быть преобладающим, так как процесс проводили при повышенной температуре и в присутствии значительного количества катализатора, т. е. в условиях, неблагоприятствующих протеканию реакции Манниха. Наличие в ИК-спектре таких полимеров полосы в области 1625 cm^{-1} показывает, что аминогруппа в полимерах остается первичной. Наличие нитрогруппы легко установить присутствием в спектре полосы 1550 cm^{-1} . При поликонденсации аминофенолов с МНПД получаются полимеры темно-вишневого цвета с молекулярным весом 2900—3700 и т. пл. 200—220°. Продукт поликонденсации аминофенолов с МНПД типа II должен содержать 13,5% азота при $m=0$ и 11,5% при $k=0$, а полимер IV — 8,6%. Данные по элементарному анализу на азот показывают, что получаемые полимеры соответствуют продукту типа III.

Нитрозамещенные фенолы вступают в реакцию поликонденсации с МНПД труднее, чем ранее описанные фенолы. Полученные при этом полимеры имеют молекулярный вес около 2000 и т. пл. 60—90°. Содержание азота показывает, что получающиеся полимеры соответствуют типу III.

В реакцию поликонденсации с нитродиолами способны вступать и галоидозамещенные фенолы (табл. 4). Расчеты по элементарному составу смол показывают, что при этом получаются полимеры типа III. Несколько заниженное содержание хлора в полученных полимерах можно объяснить

Таблица 4

Поликонденсация эквимолярных количеств галоидзамещенных фенолов
с 2-метил-2-нитропропандиолом-1,3
(Катализатор — 20%-ный водный раствор KOH, 105°)

Исходный фенол	Количество катализатора, моль	Время, часы	Выход полимера, %	Свойства полимера		Анализ полимера, %			
				мол. вес.	т. пл., °C	найдено	вычислительно для структуры I	найдено	вычислительно для структуры I
o-Хлорфенол	0,1	9	99	3150	101—104	2,9	6,15	12,8	15,7
м-Хлорфенол	0,1	3	99	2900	153—156	2,9		12,4	
»	0,05	9	99	3250	104—107	2,7		12,4	
n-Хлорфенол	0,1	3	99	2850	151—153	2,8		12,8	
»	0,1	9	99	3200	103—106	2,7		12,6	
»	0,05 *	3	98	2400	137—140	2,4		12,1	
o-Бромфенол	0,1	10	99	3100	92—95	3,2	5,1	26,7	29,4
м-Бромфенол	0,05	3	99	2800	148—150	3,4		26,4	
»	0,05	10	99	3250	95—98	3,2		26,2	
n-Бромфенол	0,1	3	99	2750	146—149	3,3		26,3	
»	0,1	10	99	3200	93—96	2,9		26,1	
»	0,05 *	3	99	2500	143—146	2,9		25,4	
2,4-Дихлорфенол	0,1	16	94	2100	72—76	2,9	5,15	26,2	27,1
	0,1	10	84	1800	60—64	3,2		26,6	

* Опыты проводили в 50 мл толуола при 110°.

частичным гидролизом связи C—Cl в ароматическом ядре под действием щелочей. Свидетельством этого может служить тот факт, что 2,4-дихлорфенол, являющийся монофункциональным мономером, реагирует с МНПД в присутствии KOH с образованием полимера. Происходящий при этом гидролиз хлорфенола приводит к образованию оксихлорфенола, который может вступать в реакцию поликонденсации. На основании экспериментальных данных можно также отметить, что дегалоидирование происходит в меньшей степени, чем денитрация. Действительно, как было показано [6], третичная нитрогруппа отщепляется под действием оснований легче, чем атом хлора, находящийся в той же молекуле.

Бромфенолы также вступают в реакцию поликонденсации с МНПД с получением хрупких полимеров коричневого цвета. Здесь также наблюдается отщепление атома брома под действием щелочи. Так, бромсодержащий полимер III с $p = 1$ должен содержать в своем составе 2,9% азота и 33% брома; фактическое содержание последнего ниже на 7—8%.

Экспериментальную часть работы выполняли по методике, описанной в [1]. В работе использовали замещенные фенолы марки х.ч., которые перед использованием перекристаллизовывали.

Денитрацию полимеров осуществляли по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и мешалкой, помещали 0,1 моль фенола, 0,1 моль нитродиола и 0,1 моль триэтиламина. Смесь нагревали 10 час. при 105°, после чего производили очистку полимера по методике [1]. Полимер нагревали с 10%-ным водным раствором NaOH при 100° в течение 10 час. Количество щелочки брали в эквивалентном количестве по отношению к фрагменту полимера I. В результате такой очистки был выделен твердый полимер темно-красного цвета. Удельную вязкость полимера определяли в 5%-ном растворе в ацетоне. Содержание непредельных звеньев находили по методу бромирования [7].

Поликонденсация нитродиолов с фенолами с одновременной денитрацией полимера. Смесь 0,1 моля замещенного фенола, 0,1 моля нитродиола и 0,1 моля KOH в виде 20%-ного водного раствора нагревали при 100° в течение 6 час. После этого полимер очищали по методике [1] и определяли содержание непредельных звеньев бромированием.

Отверждение смолы производили нагреванием полимера, полученного из нитродиола и *n*-трет.бутилфенола по методике [1] с 5% перекиси бензоила при 95° в течение 6 час. В результате выделяли нерастворимый в органических растворителях и неплавкий продукт с 25%-ным выходом и линейный растворимый полимер с молекулярным весом 6400 (выход 59%).

Выводы

1. Изучено влияние типа и количества катализатора, температуры и времени реакции на выход и свойства продуктов поликонденсации замещенных фенолов с нитродиолами.
2. Найдено, что при взаимодействии одноосновных фенолов с нитродиолами получаются полимеры линейного строения, а при поликонденсации многоатомных фенолов — трехмерные полимеры.
3. Показано, что при поликонденсации алкилзамещенных фенолов с нитродиолами в зависимости от количества, концентрации применяемого катализатора, времени реакции происходит денитрация полимеров с образованием смол, имеющих в своем составе непредельные звенья.

Казанский
химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Бурмистров, Э. В. Чиркунов, Высокомолек. соед., А10, 2389, 1968; А11, 507, 1969.
2. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965, стр. 79.
3. L. Depivelle, R. Fort, Compt. rend., 238, 1132, 1954.
4. В. И. Бурмистров, Э. В. Чиркунов, Высокомолек. соед., А12, 2077, 1970.
5. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Нитроспирты и их производные, Изд-во КХТИ, 1960, стр. 78.
6. A. Dognow, A. Muller, Chem. Ber., 93, 41, 1960.
7. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965, стр. 271.

AN INVESTIGATION OF POLYCONDENSATION BETWEEN NITRODIOLS AND SUBSTITUTED PHENOLS

E. V. Chirkunov, V. I. Burmistrov

Summary

Polymers with molecular weights of 2000–3700 were obtained by reacting nitrodiols with phenols containing alkyl, amino, nitro and halide substituted groups. Bifunctional and trifunctional phenols were also used. Resins with low nitrogroup content and a varying number of olefine bonds in the polymer chain were prepared from nitrodiols and alkylphenols depending on the concentration and quantity of basic catalyst used. Insoluble and non-melting polymers were synthesized by the polycondensation of bifunctional and trifunctional phenols with nitrodiols. The products formed after the polycondensation of aminophenols with nitroalcohols have a molecular weight of 2900–3700. Nitro substituted phenols react with more difficulty with nitrodiols than other phenols used in polycondensation. Polymers with a low halogen content are prepared from interacting nitrodiols and halide substituted phenols. The influence of the kind and quantity of catalyst used, temperature, the dependence of yield on the time of reaction, the composition and structure of the prepared polymeric resins were studied..