

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ОЛИГОФЕНИЛЕНОКСИДОВ С ИДЕНТИЧНЫМИ  
КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Э. С. Панкова, Е. Л. Марценица, А. А. Берлин

Поликонденсацией по Ульману *n*-бромфенолята калия в присутствии *n*-дибромбензола и метилового эфира гидрохинона в качестве регуляторов молекулярного веса синтезированы линейные  $\alpha, \omega$ -дибром- и  $\alpha$ -окси- $\omega$ -метоксилигофениленоксиды различной степени поликонденсации, значение которой близко соответствует заданному молярному отношению мономер : регулятор. Установлено, что наличие следов кислорода благоприятствует протеканию побочной реакции радикального типа — окислительной поликонденсации, приводящей к образованию продуктов разветвленной и сшитой структур.

Согласно литературным данным, в настоящее время существует два способа получения простых ароматических олигоэфиров с одинаковыми концевыми функциональными группами. Один из них основан на щелочной деградации высокополимерных эфиров в автоклаве [1], а другой представляет собой поэтапный процесс, позволяющий получать олигомеры со степенью поликонденсации не выше пяти [2].

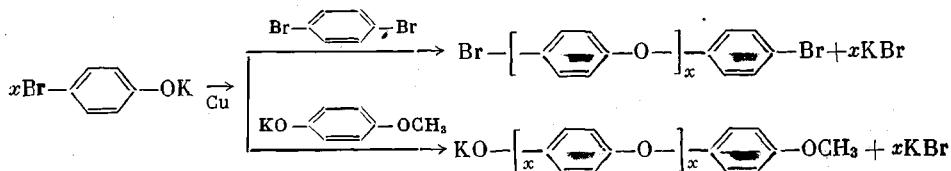
Цель настоящей работы — разработка более удобного и менее трудоемкого способа получения олигофениленоксидов заданного молекулярного веса с идентичными концевыми функциональными группами — атомами брома или гидроксиллами.

В основу синтеза указанных реакционноспособных олигомеров была положена поликонденсация моногалогензамещенных фенолятов по Ульману (т. е. в присутствии порошкообразной меди) [3–5].

В качестве мономера использовали *n*-бромфенолят калия. Для регулирования молекулярного веса в зависимости от того, какие желательно было иметь концевые группы, применяли либо *n*-дибромбензол, либо калиевый фенолят метилового эфира гидрохинона (ММЭГХ). Сам гидрохинон оказался непригоден, так как сильно окисляется в щелочной среде и дает интенсивно окрашенные продукты.

Как известно, при самополиконденсации мономеров с разными функциональными группами регулировать молекулярный вес полимеров бифункциональным соединением нельзя. Однако в случае поликонденсации бромфенолята калия, использование *n*-дибромбензола в качестве регулятора оказывается возможным, поскольку участие его в передаче цепи не нарушает химической структуры олигофениленоксида.

Схему поликонденсации *n*-бромфенолята калия в присутствии названных регуляторов можно представить в следующем виде:



Образующаяся при использовании ММЭГХ концевая метоксигруппа легко превращается в гидроксильную под действием иодистоводородной кислоты.

Требуемую степень поликонденсации олигомеров рассчитывали, исходя из мольного отношения мономера и регулятора. Молекулярный вес продуктов реакции определяли по числу концевых групп.

Как видно из табл. 1, фенолят конденсируется практически с количественным выходом продукта. При этом образуются олигомеры, степень

Таблица 1

**Зависимость молекулярного веса олигофениленоксидов от количества регулятора**  
(Количество *n*-бромфенолята калия во всех опытах 0,04 моля; условия проведения реакции: 2 часа при 185–195° и 4 часа при 240–245°)

Количество меди, г-атом	Количество регулятора, моли	Мольное отношение мономер : регулятор	Степень превращения исходных продуктов, %	Мол. вес полимера (по концевым группам)	Степень поликонденсации <i>x</i>	Содержание функциональных групп, % *
<b><i>n</i>-Дибромбензол</b>						
0,0100	0,0110	3,6	83,6	780	5,8	20,59
0,0044	0,0048	8,3	93,9	1160	10,0	13,79
0,0031	0,0034	11,8	95,0	1330	12,0	12,39
0,0024	0,0026	15,4	97,5	1660	15,5	9,62
<b>Калиевый фенолят ММЭГХ</b>						
0,0100	0,0110	3,6	91,6	515	3,8	6,08
0,0044	0,0048	8,3	95,6	980	8,9	3,16
0,0031	0,0034	11,8	96,1	1450	14,0	2,14
0,0024	0,0026	15,4	96,2	2020	20,2	1,53

\* Брома в случае *n*-дибромбензола и метоксигрупп — в случае фенолята ММЭГХ.

поликонденсации которых, судя по результатам анализа концевых групп и элементному составу, хорошо согласуется с заданной мольным соотношением мономер : регулятор. Отсюда следует, что оба использованных регулятора участвуют в реакции, причем, по всей вероятности, скорость их взаимодействия с растущей цепью сопоставима со скоростью поликонденсации мономера; в противном случае вряд ли было бы возможно осуществить регулировку длины цепи и получить олигомеры с молекулярным весом, близким к расчетному.

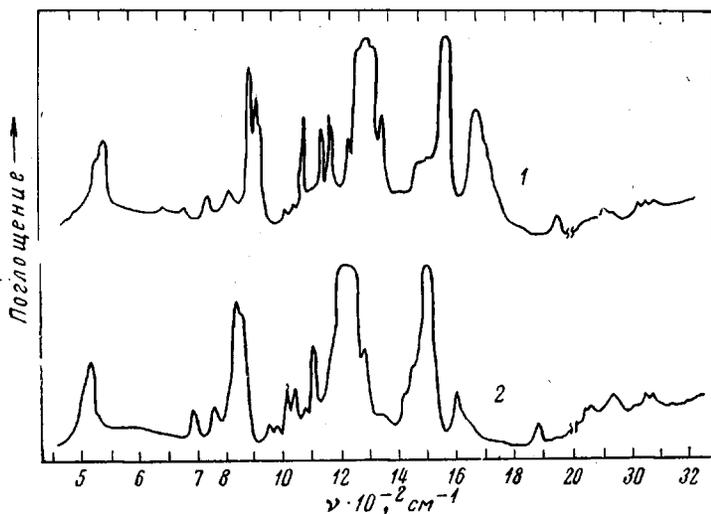
Отсутствие в олигомерах галогена в случае применения ММЭГХ и хорошее совпадение найденного элементного состава олигомеров с вычисленным для определенного *x* в случае применения дибромбензола свидетельствуют о том, что полученные продукты имеют идентичные концевые группы, природа которых определяется регулятором (образующуюся при использовании ММЭГХ концевую метоксигруппу приравниваем к гидроксильной).

Синтезированные олигомеры представляют собой порошки светло-кремового цвета, растворимые в высококипящих растворителях, таких, как бромбензол, дифенилоксид, сульфолан, и ограниченно растворимые в ацетоне, бензоле, диоксане, тетрагидрофуране.

На рисунке представлены ИК-спектры  $\alpha,\omega$ -дибром- и  $\alpha$ -окси- $\omega$ -метоксиолигофениленоксидов.

В спектре первого олигомера полосы поглощения 615 и 655  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связи C—Br феноксидного кольца; в спектре второго олигомера полоса 2840  $\text{см}^{-1}$  отражает валентные колебания связи C—H в метоксигруппе; о наличии последней свидетельствует также

и максимум поглощения при  $1040 \text{ см}^{-1}$ . Присутствующие в обоих приведенных спектрах частоты поглощения при  $1015$ ,  $1075$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$  характерны для плоскостных, а в области  $830$ – $850 \text{ см}^{-1}$  — для внеплоскостных деформационных колебаний связи С–Н 1,4-дизамещенного бензольного кольца. Полосы поглощения в области  $1500$ – $1600$ ,  $1220$  и  $1280 \text{ см}^{-1}$  обусловлены соответственно плоскостными колебаниями связи С=С бензольного кольца и валентными колебаниями С–О связи простого ароматического эфира.



ИК-спектры  $\alpha,\omega$ -дибромолитофениленоксида (1),  $\alpha$ -окси- $\omega$ -метоксилиитофениленоксида (2)

Следует отметить, что во всех проведенных экспериментах после выделения основного вещества оставалось некоторое количество ( $\sim 5$ – $10\%$  от общего выхода) нерастворимого и неплавкого продукта, очевидно, полимера шпшитой структуры. Поскольку шшивка олигомерных молекул была в данном случае нежелательной и являлась побочной реакцией, то представляло интерес выяснить причину ее протекания.

Шшитый полимер мог образоваться в результате протекания реакции радикального типа с первоначальным окислением феноксианиона в радикал, как это происходит при линейной поликонденсации замещенных фенола или галогенфенола [6–8]. В случае незамещенного фенола (учитывая отсутствие в нем стерических препятствий) радикальный процесс может приводить одновременно к разветвлению макромолекул и последующей шшивке.

При нуклеофильном механизме реакции образование разветвлений представить себе невозможно.

В наших опытах окисление феноксианиона могло осуществляться только кислородом, следы которого, по всей вероятности, были не исключены. Следует заметить, что в условиях указанной выше окислительной поликонденсации незамещенный бромфенол не конденсируется [9], что обусловлено трудностью окисления такого феноксианиона в радикал. Однако достаточно жесткие условия, в которых проводились наши эксперименты, могли значительно облегчить процесс окисления.

Для подтверждения правильности выдвинутого предположения мы исследовали поликонденсацию *n*-бромфенолята калия в среде кислорода и аргона в присутствии меди и без нее. Полученные результаты сведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Результаты исследования влияния побочной радикальной реакции на поликонденсацию *n*-бромфенолята калия  
(Растворитель — дифенилловксид, количество мономера — 0,04 моля; опыты 1—5 — без катализатора, опыты 6—10 — 0,0044 *g*-атом меди, опыт 5 — 0,0044 моля *n*-дибромбензола, опыты 2 и 10 — реакция в токе кислорода, остальные — в токе аргона)

Опыт, №	Температура, достигаемая за счет экзотермической реакции, °С	Выдержка реакционной смеси		Степень превращения мономера, %	Содержание в продукте фракций, %		Найдено для фракции, растворимой в анизоле		
		Т, °С	время, мин.		растворимой в анизоле	нерастворимой	брома, %	мол. вес	
								по содержанию брома	ИТЭК
1*	233—255	233—255	5	54,0	23	77	20,10	400	590
2	—	198—206	5	34,3	71	29	27,30	290	860
3	198—206	198—206	5	27,1	92	8	22,95	350	580
4	198—206	198—206	360	81,5	15	85	20,42	390	820
5	198—206	200—205	120	74,1	13	87	18,40	430	700
		240—245	240						
6	185—205	185—205	5	95,7	96	4	11,80	680	—
7	185—205	185—190	360	95,7	93	7	4,23	1890	—
8	185—205	240—245	240	94,2	95	5	4,09	1960	—
9*	185—205	185—190	360	94,7	94	6	4,19	1910	—
10	185—205	185—205	5	95,6	95	5	14,00	—	—

\* Реакционная масса была тщательно освобождена от кислорода.

Таблица 3

Анализ фракций, выделенных из растворимых в анизоле продуктов реакции

Опыт, № (из табл. 2)	Фракции, растворимые					
	в ацетоне			в бензоле		
	бром, %	мол. вес		бром, %	мол. вес	
по содержанию брома		ИТЭК	по содержанию брома		ИТЭК	
6	12,65	630	620	9,54	840	820
7*	—	—	—	9,08	880	910
8	10,08	790	810	4,65	1720	1710
10	13,61	590	810	13,43	595	2000

\* Приведен анализ растворимой в бензоле фракции, полученной без выделения фракции, растворимой в ацетоне.

Как видно из экспериментов, представленных опытами 1—5 табл. 2 и отражающих различные условия нагревания мономера в отсутствие меди, поликонденсация фенолята может осуществляться и без катализатора. При этом начальная температура реакции и ее тепловой эффект определяются большим или меньшим содержанием в системе кислорода. Полученные таким путем продукты обладают разветвленной и спитой структурами. Такое заключение сделано на том основании, что молекулярный вес ацетон- и бензолрастворимых фракций, последовательно выделенных из полученных продуктов, и определенный методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [10], значительно выше молекулярного веса, рассчитанного по числу концевых групп. Доля нерастворимой неплавкой фракции, как и степень превращения мономера, повышается с увеличением продолжительности и температуры реакции, а также количества кислорода.

При катализе медью поликонденсация фенолята в среде аргона протекает в направлении образования преимущественно линейного продукта (опыты 6–9, табл. 2), что видно из сопоставления значений молекулярного веса ацетон- и бензолрастворимых фракций, определенного методом ИТЭЖ и рассчитанного по числу концевых групп (табл. 3). Количество нерастворимой фракции в этом случае невелико, и оно практически не изменяется при проведении синтеза в более жестких условиях. Однако, когда поликонденсация протекает в среде кислорода (опыт 10), она приводит к образованию разветвленных олигомеров.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что поликонденсация *n*-бромфенолята калия может происходить по двум механизмам. В присутствии кислорода осуществляется реакция радикального типа — окислительная поликонденсация. В инертной атмосфере поликонденсация протекает по типу нуклеофильного замещения. Роль меди в обоих случаях, как видно из сравнения данных опытов 1, 6 и 2, 10, сводится к активированию связи С–Вг и облегчению тем самым процесса конденсации.

Следует обратить внимание на то, что в системе, тщательно освобожденной от кислорода (путем многократного вакуумирования), в отсутствие меди реакция начинается лишь тогда (опыт 1), когда фенолят расплавится (при 230°), и сопровождается очень сильным тепловыделением с образованием преимущественно сшитого полимера; по-видимому, нуклеофильная реакция без катализатора не протекает. Возможность протекания здесь радикальной реакции, очевидно, можно объяснить только одной причиной: освободиться от кислорода, адсорбированного на реагентах, практически невозможно, и этих количеств оказывается достаточно, чтобы при высокой температуре инициировать радикальный процесс. Именно поэтому, как видно из опыта 9, табл. 2, исключить полностью побочный радикальный процесс при поликонденсации *n*-бромфенолята не удастся.

**Исходные вещества.** *n*-Бромфенол и дифенилоксид предварительно очищали перегонкой под вакуумом, отбирая фракции, кипящие при 132°/22 тор и 127°/10 тор соответственно; *n*-дибромбензол — марки ч.д.а с т. пл. 87,5°; монометилвый эфир гидрохинона очищали возгонкой; т. пл. 53°; КОН — марки ч.д.а., содержание основного вещества 86,6%.

**Конденсация.** В колбу, снабженную мешалкой, термометром, газовой трубкой и насадкой Дина — Старка, в атмосфере аргона загружали 6,92 г (0,04 моля) *n*-бромфенола, 2,59 г (0,04 моля) КОН, 2 мл воды и 40 мл перегнанного бензола. Смесь кипятили до полного удаления воды. Образующийся при этом *n*-бромфенолят калия выпадал в осадок. После охлаждения вносили необходимое количество медного порошка [11], *n*-дибромбензола и 20 мл дифенилоксида в качестве растворителя. Из реакционной массы отгоняли бензол и по окончании видимой экзотермической реакции, которая протекала обычно в течение 3–5 мин. после достижения примерно 185° с превращением твердого фенолята и образованием темно-окрашенного раствора, содержимое колбы выдерживали необходимое время при определенной температуре. Затем смесь охлаждали, растворяли в предварительно перегнанном анизоле (или бромбензоле) и остаток экстрагировали тем же растворителем в аппарате Сокслета в среде аргона. Растворы соединяли, и синтезированный олигомер выделяли, отгоняя растворители под вакуумом в токе аргона. Продукт промывали тщательно горячей водой и высушивали под вакуумом над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Степень превращения мономера определяли, исходя из общего количества образующихся при реакции растворимых и нерастворимых продуктов и выделившегося КВг.

При использовании ММЭГХ его фенолят получали одновременно с *n*-бромфенолятом, загружая при этом сразу необходимое количество КОН.

Для более полного удаления из системы кислорода колбу с реакционной смесью после получения в среде аргона фенолята многократно вакуумировали при разрежении 10<sup>-3</sup> тор с попеременным замораживанием и размораживанием смеси в течение 10 час., после чего колбу заполняли аргоном, пропущенным через раствор пирогаллола.

Количество брома в продуктах определяли микроанализом или по методу Шонигера, а метоксигрупп — по методу Прегля [12].

ИК-спектры олигомеров снимали на спектрометре UR-10.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3318959, 1963.
  2. Ю. П. Воробьев, В. А. Сергеев, Ж. органич. химии, 4, 75, 1968.
  3. Пат. США 3268478, 1962.
  4. G. P. Brown, A. Goldman, Polymer Preprints, 5, 195, 1964.
  5. H. M. van Dort, C. A. M. Hoefts, E. P. Marge, A. J. Schöpf, K. Yutema, Europ. Polymer J., 4, 275, 1968.
  6. A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, J. W. Eustance, J. Amer. Chem. Soc., 81, 6335, 1959.
  7. H. S. Blanchard, H. L. Finkbeiner, G. A. Russell, J. Polymer Sci., 58, 469, 1962.
  8. J. D. Staffin, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3632, 1960.
  9. Пат. США 3382212, 1968.
  10. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
  11. P. H. Gore, G. K. Hughes, J. Chem. Soc., 1959, 1615.
  12. Б. Бобранский, Количественный анализ органических соединений, Госхимиздат, 1961.
-