

**ОБ ИЗМЕНЕНИИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТИ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
ДИГАЛОГЕНАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ**

*Сергеев В. А., Неделькин В. И., Иванов Н. П.,  
Ливен А. В.*

Недавно нами разработан способ получения олигофениленсульфидов (ОФС) поликонденсацией дигалогенароматических соединений с сульфидами щелочных металлов при атмосферном давлении [1]. Однако несмотря на то, что молекулярные массы ОФС, получаемых по этому способу, находятся в пределах 1200–3000, растворимость и температуры размягчения этих олигомеров практически не отличаются от аналогичных характеристик для более высокомолекулярных полимеров [2], что обусловлено, по-видимому, сильным межцепочечным взаимодействием структуры типа сера–1,4-замещенный фенилен.

В настоящей работе с целью изучения процесса образования ОФС была предпринята попытка исследовать влияние соотношения исходных бифункциональных мономеров, а также монофункциональных соединений на некоторые особенности процесса поликонденсации.

Синтез ОФС осуществляли в среде N-метилпирролидона при 200° [1].

**Модельные соединения.** 4,4'-Дибромдифенилсульфид получали бромированием дифенилсульфида в массе по известной методике [3]; т. пл. 110° (лит. данные — 109–110° [3]).

1,4-бис-(4-бромфенилмеркапто)бензол получали следующим образом: к 3,0 г (0,01 моля) 1,4-ди-(меркаптофенил)бензола (получен по методике [4]), измельченного в пробирке, прикалывали 4,8 г (0,03 моля) брома и перемешивали содержимое пробирки до прекращения выделения бромистого водорода (контроль по индикаторной бумаге). Содержимое пробирки растворяли в 75 мл хлороформа и промывали в делительной воронке водным раствором бисульфита натрия до обесцвечивания. После упаривания хлороформа продукт перекристаллизовывали из кипящего этанола; получали 3,2 г (70,5% от теоретич.) белого кристаллического порошка с т. пл. 142°.

Найдено, %: С 48,11; Н 2,58; S 14,23; Br 35,43.  $(BrC_6H_4S)_2C_6H_4$ . Вычислено, %: С 47,78; Н 2,65; S 14,16; Br 35,39.

ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 560 (фенил-бром), 820 (1,4-дизамещенный фенилен), 1010, 1370, 1470 (деформационные колебания ароматических ядер).

Тиофенолят натрия получали реакцией натрия с тиофенолом по известной методике [5]; безводный сульфид натрия — обезвоживанием девятиводного кристаллогидрата (ч.д.а.) [6].

**Кинетические измерения.** Реакции бромзамещенных ароматических соединений с метилатом натрия проводили в термостате в запаянных стеклянных ампулах при

**Некоторые свойства ОФС**

Мольное соотношение 1,4-ди- бромбензол : сульфид нат- рия : бромбензол	Выход, %	Найдено, %				Мол. масса		Т. раз- мягч., °C *
		С	Н	S	Br	вычис- лено	найдено по содер- жанию Br	
1 : 1 : 0	56,5	56,45	3,62	21,82	11,09	$\infty$	1450	250
1,5 : 1 : 0	53,7	56,08	3,45	20,78	14,44	450	1100	200
2 : 1 : 0	56,5	55,39	3,49	20,31	18,17	350	850	180
1 : 1 : 0,1	61,8	58,36	3,65	23,79	9,41	2250	—	240
1 : 1 : 0,5	52,1	57,94	3,62	24,13	8,39	600	—	240
1 : 1 : 1	45,6	60,49	3,32	24,76	8,07	400	—	240

\* По термомеханическим кривым.

температура  $150 \pm 0,5^\circ$  по известной методике [7]. Скорость реакции рассчитывали по конверсии брома, концентрацию ионов которого в разбавленных водных растворах определяли на иономере И-102. Перед определением концентрации ионов брома в продуктах реакции сульфида и тиофенолята натрия с 4,4'-дигалогенилсульфидом непреагировавшие сульфид-ионы осаждали избытком водного раствора уксуснокислого свинца.

В таблице представлена зависимость свойств ОФС от соотношения исходных компонентов. Как видно, при изменении соотношения 1,4-дигалогенилбензол : сульфид натрия от 1:1 до 2:1 соответственно уменьшается молекулярная масса (с 1450 до 850), температура размягчения (с 250 до 180°) и улучшается растворимость ОФС в органических растворителях. Например, ОФС, полученный при мольном соотношении 1,4-дигалогенилбензол : сульфид натрия = 2:1, в отличие от ОФС, полученного при эквимольном соотношении тех же исходных, растворим в ДМФ, ДМАА, ДМСО и т. п. Из таблицы видно, что рассчитанные по содержанию брома значения молекулярных масс ОФС, полученных при мольном соотношении 1,4-дигалогенилбензол : сульфид натрия = 1,5:1 и 2:1, превышают более чем в 2 раза величины, теоретически рассчитанные по известной методике [8], исходя из соотношения исходных мономеров.

Кроме того, как следует из таблицы, поликонденсацией 1,4-дигалогенилбензола и сульфида натрия в присутствии бромбензола, взятого в различном количестве для блокирования реакционных центров и регулирования молекулярной массы, были получены ОФС, которые имели практически одинаковые температуры размягчения ( $\sim 240^\circ$ ) и, по данным элементного анализа, содержали концевые атомы брома, причем количество последних мало изменялось от исходного мольного соотношения 1,4-дигалогенилбензол : бромбензол (от 10:1 до 1:1). Таким образом, бромбензол практически не принимает участия в реакции и не регулирует молекулярную массу ОФС.

С целью выяснения причины того, что изменение соотношения исходных бифункциональных мономеров, а также проведение их поликонденсации в присутствии монофункционального соединения не приводит к значительному изменению молекулярной массы и свойств образующихся продуктов, были изучены некоторые кинетические особенности реакции нуклеофильного замещения галогена у ароматического ядра. В качестве модельного нуклеофильного агента был использован метилат натрия. Вычисленные для реакции второго порядка средние значения константы скорости при  $150^\circ$  равны  $k \cdot 10^{-5}$  (л/моль·час): для PhBr — 0,0817; *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br — 1,10; *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-*n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br — 2,90; для *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-*n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br — 3,76.

Как видно, константы скорости реакции нуклеофильного замещения брома в бромбензоле, 1,4-дигалогенилбензоле, 4,4'-дигалогенилсульфиде и 1,4-бис-(4-галогенилмеркапто)бензоле значительно различаются. При этом наибольшую активность имеют атомы брома двух последних соединений, которые моделируют концевые атомы брома растущей полимерной цепи. Эти соединения можно рассматривать в качестве промежуточных продуктов при синтезе ОФС из 1,4-дигалогенилбензола и сульфида натрия [2]. Наличие этих соединений в реакционной смеси нами было подтверждено методами тонкослойной хроматографии и масс-спектрометрией (масс-спектр: *m/e*=343,881 — 4,4'-дигалогенилсульфид с относительной интенсивностью 19,7% и *m/e*=451,882 — 1,4-бис-(4-галогенилмеркапто)бензол с интенсивностью 5%). Константы скорости нуклеофильного замещения брома в 4,4'-дигалогенилсульфиде и 1,4-бис-(4-галогенилмеркапто)бензоле в 2,5–3,0 раза выше, чем в исходном 1,4-дигалогенилбензоле, и примерно на два порядка выше, чем в бромбензоле, что обусловлено, по-видимому, активирующим влиянием на галоген 4-галогенилферильной группировки, электроноакцепторные свойства которой выше, чем брома. Таким образом, при поликонденсации 1,4-дигалогенилбензолов с сульфидом натрия наблюдается увеличение активности атома галогена при переходе от мо-

номера к димеру, тримеру и олигомерной цепи, причем наибольшая активация галогена, как следует из приведенных выше данных, происходит в процессе первых ступеней поликонденсации и в дальнейшем, по-видимому, активность галогена не зависит от размера макромолекулы. Кроме того, из приведенной нами ранее схемы реакции поликонденсации [2] следует, что в результате зарождения цепи происходит не только изменение характера активирующего галоген заместителя в бензольном кольце, но и меняется природа нуклеофильного агента. Например, при взаимодействии 1,4-дигалогенбензола с сульфидом натрия образуется тиофенолятный анион, участвующий в дальнейшем процессе роста цепи.

В отличие от сульфида натрия ароматические тиолаты натрия хорошо растворимы в реакционной массе (в амидных растворителях), что в совокупности с известной из литературы высокой нуклеофильностью тиофенолятов позволяло предполагать, что в процессе поликонденсации 1,4-дигалогенарomaticских соединений с сульфидами щелочных металлов происходит также возрастание реакционноспособности нуклеофильного агента. С целью подтверждения этого была исследована скорость замещения брома в 4,4'-дигалогенидифенилсульфиде сульфидом натрия, тиофенолятом натрия и для сравнения метилатом натрия в среде N-метилпирролидона при 150°.

Нуклеофил $k_{cp} \cdot 10^5$ , л/моль·час	CH <sub>3</sub> ONa	Na <sub>2</sub> S	PhSNa
	2,09	9,80	607

Действительно, как следует из этих данных, наибольшую нуклеофильность имеет тиофенолят-анион, константа скорости реакции замещения брома которым на два порядка выше, чем сульфидом натрия, или наиболее известным нуклеофилом — метилатом натрия. Следовательно, в процессе зарождения цепи ОФС происходит значительное возрастание реакционноспособности не только галогена, но и нуклеофильного агента. При этом наибольший вклад оказывает изменение природы нуклеофила. На основании этих данных можно считать, что наиболее медленной стадией этой реакции является акт зарождения цепи — замещение первого атома галогена в 1,4-дигалогенбензоле на тиофенолятную группировку, что определяет в конечном счете суммарную скорость процесса поликонденсации. Поэтому изменение соотношения исходных мономеров и введение обрывателя роста цепи не оказывают существенного влияния на ход реакции поликонденсации и свойства образующихся ОФС.

Полученные данные являются довольно редким примером значительного изменения реакционноспособности функциональных групп в поликонденсационных процессах и должны учитываться при практическом выборе регуляторов и обрывателей роста полимерных цепей в реакциях нуклеофильного замещения.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
31 X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, А. С. Коган, А. С. Ткаченко, В. И. Мисюров, Б. В. Якобсон, Б. С. Глебычев, Авт. свид. № 583 141, 1977; Бюлл. изобретений, 1977, № 45, 93.
2. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 2420, 1975.
3. F. Kraft, Ber., 7, 1165, 1847.
4. E. Bourgeos, A. Fouassi, Bull. Soc. chim. France, 9, 941, 1911.
5. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, «Мир», 1970, т. 3, стр. 340.
6. Ю. В. Каракин, И. И. Ангелов, Чистые химические вещества, «Химия», 1974, стр. 272.
7. Е. А. Крюгер, М. С. Беднова, Ж. общ. химии, 3, 67, 1933.
8. Э. С. Панкова, Е. Л. Марченцина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A17, 1415, 1975.