

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

УДК 541.64:547(281.1+565)

**СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРОВ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ
И БОРНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ**

© 2019 г. М. А. Ленский^{a,b,*}, Э. Э. Шульц^c, Д. В. Корабельников^a,
А. В. Ожогин^a, А. Н. Новицкий^{a,b}

^a Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
Бийский технологический институт (филиал)
659305 Бийск, ул. Трофимова, 27, Россия

^b Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук
659322 Бийск, ул. Социалистическая, 1, Россия

^c Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9, Россия

*e-mail: Lenskiy@bk.ru

Поступила в редакцию 04.03.2019 г.

После доработки 10.05.2019 г.

Принята к публикации 24.05.2019 г.

Взаимодействием борной кислоты и двухатомных фенолов (резорцин, гидрохинон и бисфенол А) получены борсодержащие полиэферы, конденсацией которых с формальдегидом синтезированы соответствующие полиметиленаэферы. Строение олигомеров установлено с помощью спектроскопии ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, ¹¹B. Значения температуры размягчения по Вика синтезированных соединений составляют 70–105°C. Все олигомеры растворимы в спирте, ацетоне и ДМФА за исключением полиметиленаэфиров на основе бисфенола А. Молекулярные массы олигомеров на основе резорцина и гидрохинона находятся в пределах $(1.6–4.2) \times 10^3$, растворимые диановые олигоэферы имеют $M_n = (9–14) \times 10^3$.

DOI: 10.1134/S2308113919050103

В последние годы большой интерес исследователей проявляется в области получения новых полимерных материалов, содержащих атом бора. Из числа таких полимеров широкое применение находят модифицированные бором фенольные смолы [1–5], однако данные об их строении и структуре сильно разнятся и не носят убедительного характера.

Одним из подходов решения этой задачи может быть получение чистых полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты на основе способа синтеза полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты, подробно описанного в работе [6].

Данная работа является продолжением исследований [6] и посвящена синтезу полиэфиров и полиметиленаэфиров простейших двухатомных фенолов и борной кислоты, а также изучению их свойств.

Известно [7], что при взаимодействии двухатомных спиртов (в том числе и ароматических) с борной кислотой, в зависимости от расположения гидроксильных групп наблюдается формиро-

вание соответствующих боратов или полиэфиров, например образование оксоборолановых циклических соединений для пирокатехина. В настоящей работе показано, что в реакции резорцина с борной кислотой формируются полиэфирные структуры (схема 1).

Реакция образования полидиэфира резорцина и борной кислоты (соединение I) заканчивается через 1.2 ч, при этом выделяется количество воды, близкое к расчетному.

Спектр ЯМР ¹H соединения I содержит сигналы атомов водорода ароматического цикла при 6.36 м.д. (д) и 6.99 м.д. (т), характерные для протонов H^{2,4,6} и H⁵. Соотношение интегральной интенсивности сигналов соответствует структуре, представленной на схеме (1). Строение I также подтверждено данными ИК-спектра и элементного анализа. Оно показывает высокую адгезию к стеклу, но олигомер плохо хранится на воздухе.

При взаимодействии одного моля борной кислоты и 1.5 моля резорцина, аналогично образованию полидиэфира, получали политриэфир резорцина и борной кислоты (соединение II). Реак-

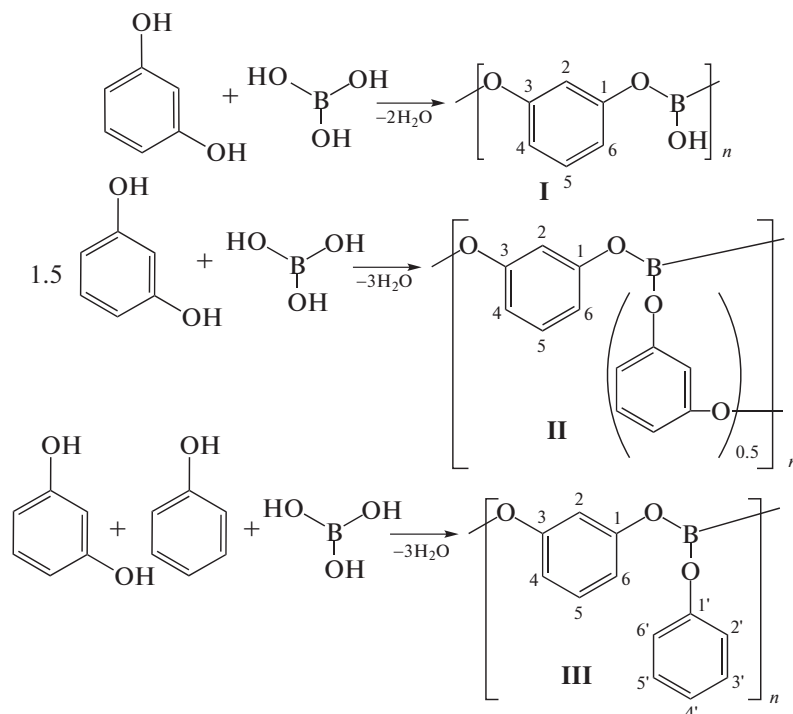


Схема 1.

ция образования олигомера заканчивается через 4.5 ч, при этом выделяется только 95% расчетного количества воды. Спектры соединения II аналогичны спектрам соединения I и соответствуют его строению. Плохая сходимость данных элементного анализа соединения II с расчетными значениями вызвана его чрезвычайной склонностью к гидролизу, а также неполным протеканием реакции.

При взаимодействии эквимольного количества резорцина, фенола и борной кислоты образуется смешанный политриэфир резорцина, фенола и борной кислоты (соединение III).

Спектр ЯМР ^1H соединения III содержит сигналы протонов ароматических циклов резорцина и фенола. Мультиплетом с центром при 6.33 м.д. представлены протоны $\text{H}^{2,4,6}$, а триплетом при 6.99 м.д. H^5 протон резорцинового кольца. Протоны фенольного кольца образуют мультиплет с центром при 6.80 м.д. ($\text{H}^{2',4',6'}$) и триплет 7.11 м.д. ($\text{H}^{3',5'}$). Соотношение интегральной интенсивности протонов составляет $\text{H}^{2,4,6} : \text{H}^5 = 3 : 1$, $\text{H}^{2',4',6'} : \text{H}^{3',5'} = 3 : 2$.

Из соотношения интегральной интенсивности протонов резорцина и фенола, которое составляет 8.6 : 2.4, следует, что присоединение фенола протекает лишь на 22.5%. ИК-спектр соединения III соответствует его строению.

Синтезированные соединения были подвергнуты взаимодействию с формальдегидом в условиях, описанных в работе [6]. Однако соединения I и II не реагируют с формальдегидом, тогда как смешанный политриэфир резорцина, фенола и борной кислоты (соединение III) вступает в реакцию поликонденсации (схема 2).

В спектре ЯМР ^1H соединения IV присутствуют сигналы протонов резорцина при 6.40 м.д. (м) ($\text{H}^{2,4,6}$) и при 6.99 м.д. (т) (H^5). Протоны $\text{H}^{2',4',6'}$ представлены мультиплетом с центром при 6.81 м.д. м-Протоны фенольного заместителя представлены триплетом при 7.13 м.д. Протонам метиленовой группы соответствуют сигналы при 3.74 м.д.

Спектр ЯМР ^{11}B содержит единственный уширенный сигнал при 18.43 м.д., характерный для эфиров борной кислоты [8]. ИК-спектр и данные элементного анализа IV соответствуют его строению.

Исходя из того, что полиэфиры на основе только резорцина (соединения I и II) не взаимодействуют с формальдегидом, а смешанный политриэфир резорцина, фенола и борной кислоты (соединение III) вступает в реакцию поликонденсации, возможно, что электрофильное замещение ароматических протонов происходит преимущественно в фенольном заместителе. Однако анализ спектра ЯМР ^1H показал, что реакция замещения происходит не по фенольному, а по резорциновому кольцу. Доказательством того слу-

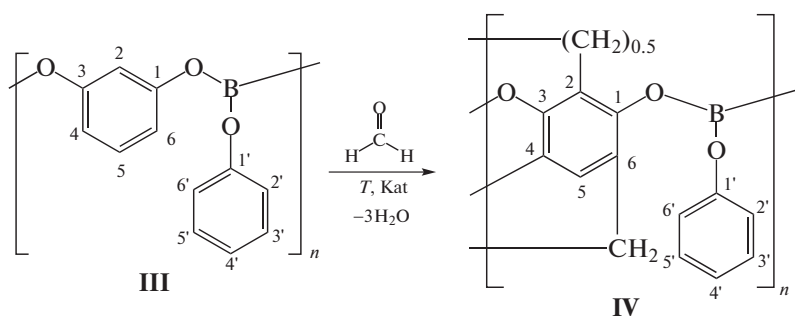


Схема 2.

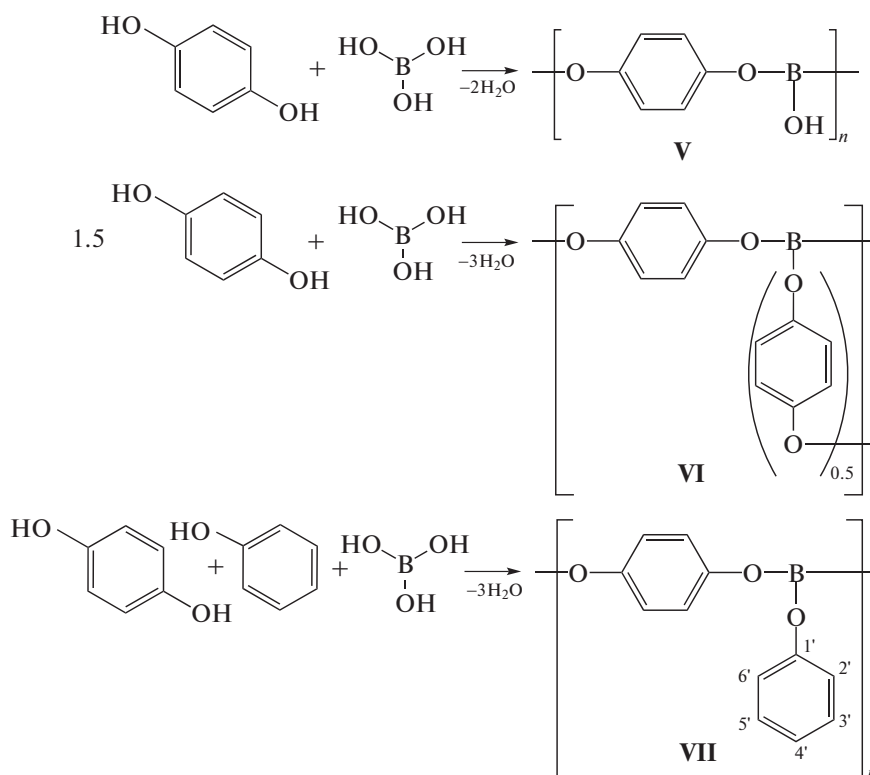


Схема 3.

жит снижение интегральной интенсивности мультиплета с $\delta_{\text{H}} = 6.40$ м.д., характерного для протонов резорцина ($\text{H}^{2,4,6}$), относительно интенсивности сигналов протона H^5 , которое должно составлять 3 : 1, тогда как наблюдаемое в спектре указанное соотношение 10 : 7. Кроме того, соотношение интегральной интенсивности протонов фенольного кольца $\text{H}^{2',4',6'} : \text{H}^{3',5'} = 3 : 2$, что свидетельствует об отсутствии замещения в нем. Вероятно это обстоятельство вызвано стерическими затруднениями в молекулах полиди- и политриэфира резорцина и борной кислоты в результате, например, скручивания их в “клубок”. Введение в боковую цепь олигомера небольшого количе-

ства фенольных циклов позволяет устранить эти затруднения. Предположения о сложной пространственной конфигурации продуктов взаимодействия резорцина и борной кислоты также подтверждаются авторами работ [9–14], в которых, несмотря на сложность изображения, представлены сверхразветвленные структуры полиэфиров на основе резорцина и борной кислоты (схема 3).

Реакция образования полидиэфира гидрохинона и борной кислоты (соединение V) заканчивается через 2 ч, при этом выделяется количество воды, близкое к расчетному.

В спектре ЯМР ^1H олигомера наблюдается единственный синглетный сигнал при 6.66 м.д.,

характерный для магнитноэквивалентных протонов гидрохинона. ИК-спектр и данные элементного анализа соответствуют строению V.

В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается серия сигналов. Сигнал $\delta_{\text{C}} = 116.10$ м.д. принадлежит атомам углерода гидрохинонового кольца ($\text{C}^{2,3,5,6}$). Атомы углерода гидрохинонового кольца, присоединенные к кислороду ($\text{C}^{1,2}$), представлены сигналом при 150.19 м.д.

Синтез политриэфира гидрохинона и борной кислоты (соединение VI) протекает сложнее, чем образование полидиэфира. Реакция начинается интенсивно, в течение часа выделяется 2/3 всего расчетного количества воды, на дне колбы появляется осадок полиэфира. Спустя 6 ч выделяется лишь 85% расчетного количества воды, перемешивание реакционной массы и выделение воды прекращаются. Спектры соединения VI аналогичны спектрам полидиэфира V.

В отличие от политриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (соединение IV) присоединение фенола к молекуле диэфира гидрохинона и борной кислоты проходит легче: реакция протекает за 6 ч на 90% по выделившейся воде.

Спектр ЯМР ^1H политриэфира гидрохинона, фенола и борной кислоты (соединение VII) содержит синглет при 6.69 м.д., присущий протонам гидрохинона. Протоны фенольного кольца представлены мультиплетом с центром при 6.8 м.д., характерным для *o*- и *n*-протонов, и триплетом при 7.15 м.д., характерным для *m*-протонов. Так как число протонов фенола соотносится к протонам гидрохинона как 5 : 4, а соотношение интегральной интенсивности, полученное из спектра, составляет 1 : 1, то, очевидно, что включение звеньев фенола в олигомерное звено происходит на 80%.

Все полиэфиры на основе гидрохинона вступают в поликонденсацию с формальдегидом с образованием соответствующих полиметиленаэфиров (соединения VIII–X) (схема 4).

Спектры VIII и IX идентичны. В спектрах ЯМР ^1H наблюдаются два основных сигнала: $\delta_{\text{H}} = 3.83$ м.д. соответствует протонам метиленовой группы, а $\delta_{\text{H}} = 6.68$ м.д. (VIII) и $\delta_{\text{H}} = 6.67$ м.д. (IX) отвечают ароматическим протонам. Спектры ЯМР ^{13}C , ИК и данные элементного анализа соответствуют строению VIII–IX, показанному на схеме (4).

Сигнал при 3.84 м.д. в спектре ЯМР ^1H соединения X характерен для протонов метиленовой группы. Синглет при 6.65 м.д. соответствует протонам гидрохинона. Мультиплетом с центром при 6.79 м.д. представлены протоны $\text{H}^{2,4,6}$. Триплет при 7.15 м.д. характерен для протонов $\text{H}^{3,5}$. Спектры ИК, ЯМР ^{13}C и данные элементного

анализа соответствуют строению соединений, показанных на схеме (4).

Из данных спектра очевидно, что электрофильное замещение происходит в более нуклеофильное, по сравнению с фенильным радикалом, ароматическое кольцо гидрохинона.

Взаимодействие борной кислоты с бисфенолом A также протекало с образованием олигомеров (схема 5).

Реакцией эквимольного количества с высоким выходом и высокой чистоты получен полидиэфир бисфенола A и борной кислоты (соединение XI).

В спектре ЯМР ^1H соединения XI наблюдаются дублетные сигналы, характерные для протонов ароматического цикла бисфенола A с центрами при 6.70 и 7.04 м.д., образованные *o*- и *m*-протонами. Протоны метильных групп представлены синглетом при 1.59 м.д. Соотношение интегральной интенсивности протонов соответствует структуре, представленной на схеме (5).

Спектры ИК, ЯМР ^{13}C , ^{11}B и данные элементного анализа соответствуют строению соединения XI.

Образование политриэфира бисфенола A и борной кислоты (соединение XII) протекает сложнее, чем полидиэфира: понижается количество выделившейся воды и увеличивается время реакции, наблюдается высаживание олигомера на стенки колбы и мешалку. Этим обусловлена плохая сходимость данных элементного анализа с расчетными значениями. Реакция протекает не до конца (на 97% по выделившейся воде). Спектры полидиэфира (соединение XI) и политриэфира (соединение XII) бисфенола A и борной кислоты идентичны.

Синтез политриэфира бисфенола A, фенола и борной кислоты (соединение XIII) протекает за 6.5 ч, при этом выделяется 97% от расчетного количества воды. Протоны бисфенольного фрагмента представлены синглетом при 1.59 м.д., характерным для протонов метильной группы, и дублетами с центрами при 6.74 м.д. ($\text{H}^{2,6}$) и при 7.06 м.д. ($\text{H}^{3,5}$) ароматических протонов бисфенола. Протоны фенольного кольца представлены сложным мультиплетным сигналом при 6.82 м.д. ($\text{H}^{2,4,6}$) и триплетом с вершиной при 7.17 м.д. ($\text{H}^{3,5}$).

Из соотношения интегральной интенсивности ароматических протонов бисфенола A и фенола, которое составляет 11.3 : 5.1, очевидно, что присоединение фенола к борной кислоте происходит на 73%. При хранении олигомера на воздухе отмечен его гидролиз.

Все синтезированные полиэфиры на основе бисфенола A взаимодействуют с формальдегидом с образованием соответствующих полиметилена-

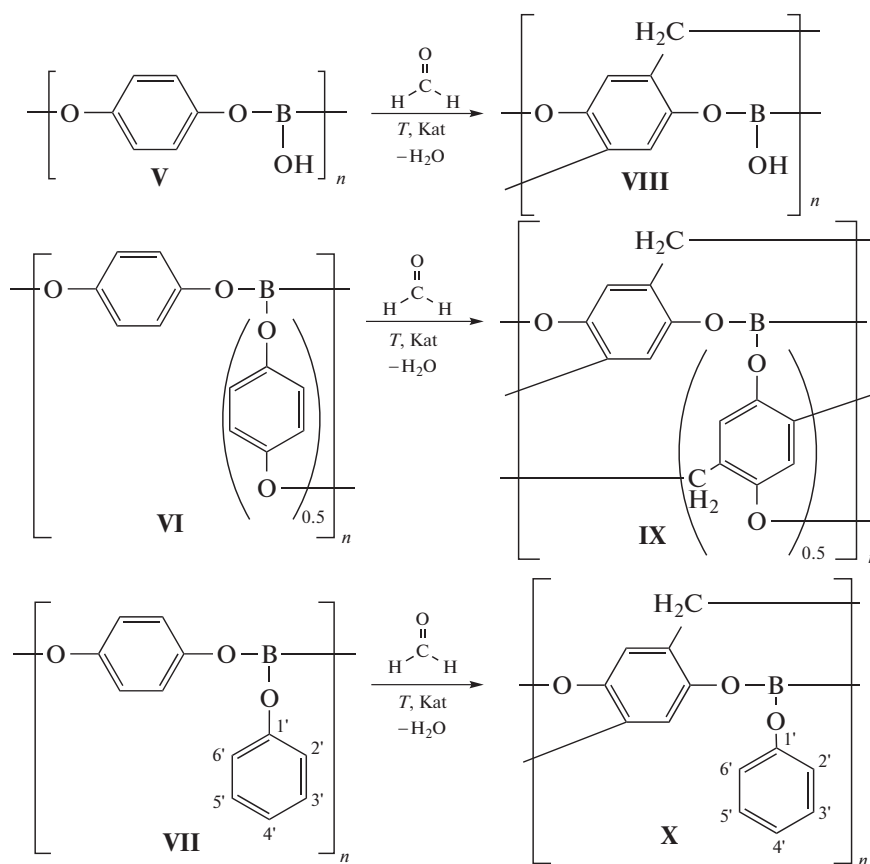


Схема 4.

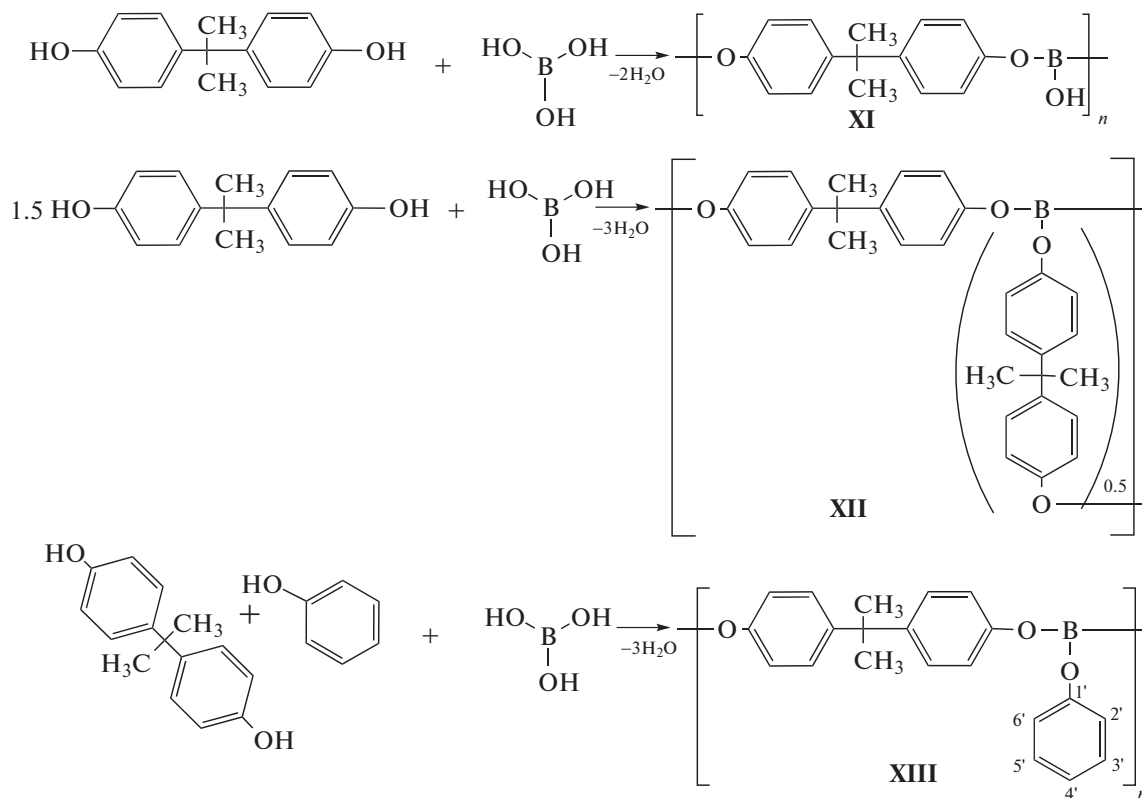


Схема 5.

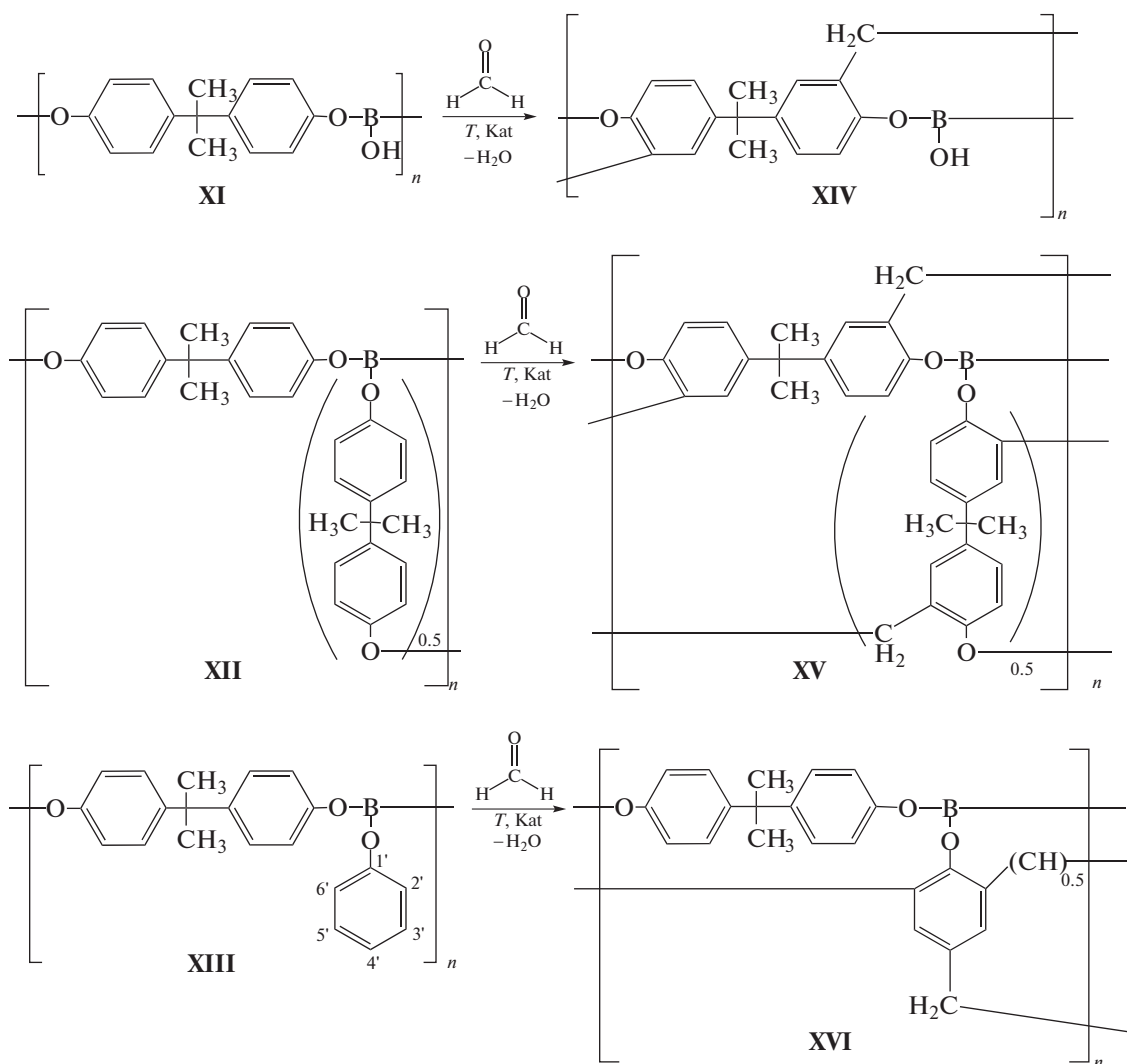


Схема 6.

эфиров, как показано на схеме (6). Реакцию проводили в растворе *o*-ксилола аналогично предыдущему получению полиметилэфигов. Однако после добавления спирта для очистки данных продуктов, наблюдали набухание реакционной массы, при этом растворение практически отсутствовало на протяжении длительного времени (7 суток) даже при повышении температуры и увеличении количества спирта. Данное обстоятельство свидетельствует о частичном или полном отверждении полиэфигов формальдегидом с образованием нерастворимых трехмерных структур.

Данные ИК-спектроскопии и элементного анализа соединений XIV–XVI свидетельствуют об образовании структур, показанных на схеме (6).

Из представленных выше результатов, очевидно различная способность присоединения фенольного радикала к основному олигомерному звену. Так, для полидиэфира резорцина, фенола

и борной кислоты (соединение III) присоединение происходит на 22.5%, для полидиэфира гидрохинона, фенола и борной кислоты (соединение VII) – 80%, для полидиэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты (соединение XIII) – 73%. Эти различия можно объяснить пространственной доступностью третьей гидроксильной группы борной кислоты, которая не участвует в образовании полиэфирной связи. Таким образом, для олигомера на основе резорцина доступ фенольного радикала к гидроксильной группе пространственно затруднен, и присоединение фенола происходит на поверхности “клубка” полиэфира. Полиэфиры бисфенола А и гидрохинона, вероятно, имеют более линейную структуру и доступ фенольного радикала к третьей гидроксильной группе в пространстве более свободен.

Основные свойства синтезированных соединений представлены в таблице 1, из которой вид-

Таблица 1. Некоторые свойства синтезированных олигомеров

Соединение	$T_{\text{разм}}$ (по Вика), °С	[η], дл/г	$M_n \times 10^{-3}$	Растворимость, г/дл		
				спирт	ацетон	ДМФА
I	102	0.06	2.28	13.9	18.3	л. р.
II	105	0.08	2.63	12.1	14.4	л. р.
III	83	0.04	2.11	19.0	23.5	л. р.
IV	77	0.20	4.21	6.9	8.7	л. р.
V	102	0.07	1.82	12.9	16.2	л. р.
VI	104	0.09	1.94	10.0	12.4	л. р.
VII	93	0.08	1.59	11.4	14.1	л. р.
VIII	87	0.09	3.12	8.9	11.7	л. р.
IX	89	0.13	3.52	5.9	8.3	л. р.
X	76	0.13	3.39	6.2	8.8	л. р.
XI	70	0.03	10.17	7.9	6.1	л. р.
XII	73	0.05	13.99	7.9	5.0	л. р.
XIII	71	0.05	9.64	10.6	11.3	л. р.
XIV	—	—	—	набухает	набухает	набухает
XV	—	—	—	набухает	набухает	набухает
XVI	—	—	—	набухает	набухает	набухает

Примечание. Сокращение л. р. — легко растворим.

но, что все синтезированные соединения имеют относительно невысокую температуру размягчения по Вика. При этом температура размягчения полиэфиров немного выше, чем у соответствующих полиметиленаэфиров. Смешанные полиэферы имеют более низкие значения температуры размягчения, по сравнению с соответствующими полиэферами. Скорее всего, это обстоятельство обусловлено соотношением органической части молекулы (фенильные фрагменты и метиленовые группы) к неорганической (остатки борной кислоты), т.е. чем больше органическая составляющая, тем меньше температура размягчения.

Среднечисловая молекулярная масса, определенная по методу концевых групп, полученных соединений не высока и соответствует приблизительно 10–15 звеньям. Таким образом, все синтезированные соединения однозначно относятся к классу олигомеров. Наибольшую молекулярную массу имеют полиэферы на основе бисфенола А.

Полиметиленаэферы бисфенола А и борной кислоты (соединения XIV–XVI) являются сшитыми (отвержденными) продуктами. Полиметиленаэферы на основе гидрохинона (соединения VIII–X) и полиметилентриэфир резорцина, фенола и борной кислоты (соединение IV) несмотря на сложность элементарного звена, не являются сшитыми продуктами и растворяются в полярных органических растворителях (сложнее, чем соответствующие полиэферы), кроме того, при их повторном нагревании не происходит увеличения

молекулярной массы, как у терморективных полимеров.

Все синтезированные соединения (за исключением соединений XIV–XVI) взаимодействуют с формальдегидом (уротропином), эпоксидной смолой и серой (серной системой вулканизации) с образованием сшитых трехмерных структур [15, 16], открывая тем самым широкие возможности для использования полученных продуктов в качестве самостоятельных связующих материалов, а также добавок к полимерным композиционным материалам на основе эпоксидных смол и каучуков [17–19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР растворов соединений получали на спектрометрах “Bruker” AC-200 (рабочие частоты 200.13 (¹H) и 50.32 МГц (¹³C)), AM-400 (рабочие частоты 400.13 (¹H) и 100.78 МГц (¹³C)) и “Bruker” DRX-500 (рабочие частоты 500.13 (¹H, ¹¹B) и 125.76 МГц (¹³C)). Химические сдвиги измеряли относительно остаточных сигналов растворителя: CDCl₃ (δ_H 7.24 м.д. и δ_C 76.90 м.д.), CD₃OD (δ_H 3.34 м.д. и δ_C 47.66 м.д.).

ИК-спектры снимали на приборе “VECTOR-22” в таблетках с KBr.

Элементный анализ выполняли на CHN-анализаторе (модель 1106, “Carlo Erba”, Италия).

Зольность определяли после сжигания навески образца в кислороде.

Характеристическую вязкость растворов олигомеров получали на стеклянном капиллярном вискозиметре ВПЖ-2 при температуре 25°C в ацетоне.

Температуру размягчения определяли по ГОСТ 15088-2014, метод В-50 (нагрузка 50 Н; скорость повышения температуры 50 град/ч).

Среднечисловую молекулярную массу находили методом концевых групп уксусно-ангидридным способом [20].

Для синтеза использовали *o*-ксилол, борную кислоту, резорцин, гидрохинон, бисфенол А производства компании "Aldrich" и параформ – все квалификации ч., а также фенол дистиллированный квалификации ч.д.а.

Общая методика получения полиэфиров фенолов и борной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, насадкой Дина–Старка, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещали навеску борной кислоты, навеску фенола (резорцина, гидрохинона, бисфенола А) и *o*-ксилол. Кипячение реакционной массы продолжали до прекращения выделения воды. *o*-Ксилол отгоняли в вакууме. Олигомер при температуре 150°C выплавляли из колбы в выпарную чашку и досушивали в вакууме в течение 1 ч.

Общая методика получения полиметилениэфиров фенолов и борной кислоты

Навеску полиэфира фенолов и борной кислоты и *o*-ксилол помещали в круглодонную четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, насадкой Дина–Старка, обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и газоподводной трубкой. Реакцию проводили в инертной атмосфере. Олигомер тщательно суспендировали, нагревали реакционную массу до температуры 80°C, добавляли эфират трифтористого бора ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) и выдерживали при этой температуре в течение 0.25 ч. Затем порциями (по 0.5–1.0 г) добавляли навеску параформальдегида, при этом наблюдали, чтобы температура реакционной массы не превышала 110°C. После того, как был добавлен весь параформальдегид, реакционную массу выдерживали в течение 1 ч при 90°C. Затем растворитель отгоняли в вакууме и сушили реакционную массу при 90°C в течение 2 ч. Полученный олигомер растворяли в пятикратном объеме этилового спирта и фильтровали через складчатый фильтр. Раствор упаривали на ротаторном испарителе и досушивали в вакууме при 150°C в течение 1 ч.

Полидизэфир резорцина и борной кислоты (соединение I) получали при кипячении (1.2 ч) борной кислоты (17.17 г) и резорцина (30.59 г) в *o*-ксилоле (112.0 мл). Выход продукта составил 35.87 г (95.2%). Найдено, %: С 52.48, Н 4.21, зола (B_2O_3) 25.67. Вычислено, %: С 53.02, Н 3.68, зола (B_2O_3) 25.63. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ_{H} , м.д.: 6.36 д (3Н, $\text{H}^{2,4,6}$, $J_{4-5, 6-5}$ 8.4 Гц), 6.99 т (1Н, H^5 , $J_{5-4, 5-6}$ 8.4 Гц). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 771, 1325, 1389, 1490, 1610, 3000–3632.

Политриэфир резорцина и борной кислоты (соединение II) получали при кипячении борной кислоты (11.45 г) и резорцина (30.59 г) в *o*-ксилоле (77.0 мл) в течение 4.5 ч. Выход продукта составил 29.48 г (92.1%). Найдено, %: С 60.86, Н 4.25, зола (B_2O_3) 17.15. Вычислено, %: С 62.50, Н 3.47, зола (B_2O_3) 20.14. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ_{H} , м.д.: 6.33 д (3Н, $\text{H}^{2,4,6}$, $J_{4-5, 6-5}$ 8.4 Гц), 6.99 т (1Н, H^5 , $J_{5-4, 5-6}$ 8.4 Гц). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 766, 1266, 1378, 1489, 1609, 2925, 3201–3621.

Политриэфир резорцина, фенола и борной кислоты (соединение III) получали при кипячении борной кислоты (11.45 г), резорцина (20.39 г) и фенола (17.43 г) в *o*-ксилоле (77.0 мл) в течение 5.5 ч. Выход продукта составил 36.52 г (92.9%). Найдено, %: С 60.80, Н 4.30, зола (B_2O_3) 17.81. Вычислено, %: С 57.68, Н 3.86, зола (B_2O_3) 22.77. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ_{H} , м.д.: 6.33 м (12Н, $\text{H}^{2,4,6}$, $J_{4-5, 6-5}$ 8.4 Гц), 6.80 м (3Н, $\text{H}^{2,4,6}$, $J_{2-3}, 6-5$ 8.4 Гц, $J_{4-3}, 4-5}$ 7.4 Гц, J_{2-6} 2.0 Гц), 6.99 т (4Н, H^5 , $J_{5-4, 5-6}$ 8.4 Гц), 7.11 т (2Н, $\text{H}^{3,5}$, J_{3-5} 1.6 Гц). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 681, 773, 1223, 1262, 1382, 1490, 1609, 3201–3601.

Полиметилентриэфир резорцина, фенола и борной кислоты (соединение IV). К политриэфиру III (36.52 г) в *o*-ксилоле (50.0 мл) добавляли параформальдегид (12.87 г) и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1.83 г). Обработкой по общей методике получили IV. Выход продукта составил 37.75 г (93.8%). Найдено, %: С 60.33, Н 3.98, зола (B_2O_3) 16.61. Вычислено, %: С 62.14, Н 2.99, зола (B_2O_3) 20.37. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ_{H} , м.д.: 3.74 с (8Н, CH_2), 6.40 м (10Н, $\text{H}^{2,4,6}$, $J_{4-5, 6-5}$ 8.4 Гц), 6.78–6.84 м (6Н, $\text{H}^{2,4,6}$), 6.99 т (7Н, H^5 , $J_{5-4, 5-6}$ 8.4 Гц), 7.13 т (4Н, $\text{H}^{3,5}$). Спектр ЯМР ^{11}B (CD_3OD), δ_{B} , м.д.: 18.43 с. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 754, 836, 1218, 1297, 1396, 1470, 1606, 2929, 2929–3633.

Полидизэфир гидрохинона и борной кислоты (соединение V). Кипятили при перемешивании смесь борной кислоты (17.17 г) и гидрохинона (30.55 г) в *o*-ксилоле (100.0 мл) в течение 2 ч. Выход продукта составил 42.99 г (90.1%). Найдено, %: С 52.31, Н 3.55, зола (B_2O_3) 26.42. Вычислено, %: С 53.02, Н 3.68, зола (B_2O_3) 25.63. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD),

δ_{H} , м.д.: 6.57 с (1H, H^{2,3,5,6}). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃OD), δ_{C} , м.д.: 116.11 с (C^{2,3,5,6}), 150.20 с (C^{1,4}). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 756, 831, 1211, 1367, 1471, 1515, 1597, 3000–3600.

Политриэфир гидрохинона и борной кислоты (соединение VI). Смесь борной кислоты (11.45 г) и гидрохинона (30.55 г) в *o*-ксилоле (100.0 мл) кипятили при перемешивании 6 ч. Выход продукта составил 37.88 г (90.2%). Найдено, %: С 61.02, Н 4.45, зола (В₂О₃) 19.54. Вычислено, %: С 62.50, Н 3.47, зола (В₂О₃) 20.14. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ_{H} , м.д.: 6.66 с (1H, H^{2,3,5,6}). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃OD), δ_{C} , м.д.: 116.10 с (C^{2,3,5,6}), 150.19 с (C^{1,4}). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 757, 832, 1212, 1368, 1472, 1515, 1597, 3000–3600.

Политриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты (соединение VII). Смесь борной кислоты (11.45 г), гидрохинона (20.37 г) и фенола (17.43 г) кипятили в *o*-ксилоле (100.0 мл) 6 ч. Выход продукта составил 28.66 г (91%). Найдено, %: С 67.01, Н 4.55, зола (В₂О₃) 19.51. Вычислено, %: С 65.92, Н 5.93, зола (В₂О₃) 17.71. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ_{H} , м.д.: 6.69 с (5H, H^{2,3,5,6}), 6.80 м (3H, H^{2',4',6'}, J_{4'-3', 4'-5'} 6.6 Гц, J_{4'-6', 4'-2'} 1.2 Гц), 7.15 т (2H, H^{3',5'}, J_{3'-2', 5'-6'} 7.8 Гц). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 705, 757, 830, 1210, 1368, 1472, 1515, 1604, 2849, 3000–3600.

Полиметилendiэфир гидрохинона и борной кислоты (соединение VIII). Реакцией полидиэфира гидрохинона и борной кислоты (49.73 г) с параформальдегидом (9.15 г) в присутствии ВF₃ · Et₂O (2.3 г) в *o*-ксилоле (100.0 мл) получили соединение (VIII). Выход продукта составил 50.38 г (93.1%). Найдено, %: С 53.48, Н 4.55, зола (В₂О₃) 26.15. Вычислено, %: С 56.83, Н 3.38, зола (В₂О₃) 23.55. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ_{H} , м.д.: 3.83 с (1H, СН₂), 6.68 с (1H, H^{3,6}). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃OD), δ_{C} , м.д.: 31.42 с (СН₂), 116.10 с (C^{3,6}), 129.86 с (C^{2,5}), 150.69 с (C^{1,4}). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 756, 832, 1213, 1238, 1367, 1471, 1514, 1610, 3000–3600.

Полиметилentриэфир гидрохинона и борной кислоты (соединение IX). Получили реакцией VI (45.32 г) с параформальдегидом (6.56 г) в *o*-ксилоле (100.0 мл) в присутствии ВF₃ · Et₂O (2.88 г). Выход продукта составил 46.25 г (92.4%). Найдено, %: С 63.59, Н 3.95, зола (В₂О₃) 21.14. Вычислено, %: С 66.03, Н 3.14, зола (В₂О₃) 18.24. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ_{H} , м.д.: 3.83 с (1H, СН₂), 6.67 с (1H, H^{3,6}). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃OD), δ_{C} , м.д.: 31.80 с (СН₂), 116.19 с (C^{3,6}), 129.84 с (C^{2,5}), 151.20 с (C^{1,4}). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 758, 830, 1210, 1357, 1471, 1514, 1611, 2917, 3000–3600.

Полиметилentриэфир гидрохинона, фенола и борной кислоты (соединение X) получили при вза-

имодействии соединения VII (43.22 г.) с параформальдегидом (5.10 г) в *o*-ксилоле (100.0 мл) в присутствии ВF₃ · Et₂O (2.88 г). Выход продукта составил 40.56 г (88.8%). Найдено, %: С 66.68, Н 4.33, зола (В₂О₃) 19.08. Вычислено, %: С 67.88, Н 3.83, зола (В₂О₃) 16.69. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ_{H} , м.д.: 3.84 с (2H, СН₂), 6.65 с (2H, H^{3,6}), 6.79 м (3H, H^{2',4',6'}), 7.15 т (2H, H^{3',5'}). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃OD), δ_{C} , м.д.: 31.45 с (СН₂), 115.48 с (C^{2,6}), 116.19 с (C^{3,6}), 119.30 с (C⁴), 128.12 с (C^{2,5}), 150.22 с (C^{1,4}), 155.49 с (C¹). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 756, 827, 1202, 1364, 1454, 1511, 1611, 2959, 3000–3600.

Полидиэфир бисфенола А и борной кислоты (соединение XI). Смесь борной кислоты (17.17 г), бисфенола А (63.42 г) в *o*-ксилоле (112.0 мл) кипятили 1 ч. Выход продукта составил 69.18 г (98.1%). Найдено, %: С 69.70, Н 6.20, зола (В₂О₃) 13.66. Вычислено, %: С 70.92, Н 5.91, зола (В₂О₃) 13.71. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ_{H} , м.д.: 1.59 с (6H, СН₃), 6.70 д (4H, H^{2,6}, J_{2-3, 6-5} 8.4 Гц, J₂₋₆ 2.6 Гц), 7.04 д (4H, H^{3,5}, J_{3-2, 5-6} 8.4 Гц, J₃₋₅ 1.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_{C} , м.д.: 30.13 (СН₃), 40.92 (СMe₂), 114.02 (C^{2,6}), 127.17 (C^{3,5}), 141.97 (C⁴), 154.24 (C¹). Спектр ЯМР ¹¹B (CD₃OD), δ_{B} , м.д.: 18.46 с. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 830, 1230, 1361, 1433, 1511, 1597, 1612, 2967, 3045–3600.

Политриэфир бисфенола А и борной кислоты (соединение XII). Смесь борной кислоты (11.45 г) и бисфенола А (63.42 г) кипятили в *o*-ксилоле (77.0 мл) 4 ч. Выход продукта составил 60.98 г (93.6%). Найдено, %: С 72.07, Н 6.00, зола (В₂О₃) 13.80. Вычислено, %: С 77.18, Н 6.01, зола (В₂О₃) 9.95. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ_{H} , м.д.: 1.59 с (9H, СН₃), 6.72 д (6H, H^{2,6}, J_{2-3, 6-5} 8.4 Гц, J₂₋₆ 2.6 Гц), 7.05 д (6H, H^{3,5}, J_{3-2, 5-6} 8.4 Гц, J₃₋₅ 1.6 Гц). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 829, 1219, 1371, 1431, 1511, 1597, 1612, 2964, 3083–3602.

Политриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты (соединение XIII) получали при кипячении борной кислоты (11.45 г), бисфенола А (42.28 г) и фенола (17.43 г) в *o*-ксилоле (77.0 мл) 6.5 ч. Выход продукта составил 57.49 г (93.9%). Найдено, %: С 73.19, Н 5.52, зола (В₂О₃) 9.98. Вычислено, %: С 75.19, Н 5.71, зола (В₂О₃) 11.25. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ_{H} , м.д.: 1.59 с (12H, СН₃), 6.74 д (5H, H^{2,6}, J_{2-3, 6-5} 8.4 Гц, J₂₋₆ 2.0 Гц), 6.79–6.84 м (3H, H^{2',4',6'}, J_{2'-3', 6'-5'} 8.4 Гц, J_{4'-5', 4'-3'} 7.2 Гц, J_{6'-2'} 2.0 Гц, J_{4'-6', 4'-2'} 1.2 Гц), 7.06 д (5H, H^{3',5'}, J_{3'-2', 5'-6'} 8.4 Гц, J_{3'-5'} 1.6 Гц), 7.17 т (2H, H^{3',5'}, J_{3'-2', 5'-6'} 8.4 Гц, J_{5'-3'} 1.6 Гц). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 688, 828, 1222, 1378, 1434, 1510, 1597, 1612, 2964, 3056–3579.

Полиметилendiэфир бисфенола А и борной кислоты (соединение XIV). Реакцией XI (69.18 г) с па-

раформальдегидом (20.34 г) в *o*-ксилоле (100.0 мл) в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (3.46 г) получали соединение XIV. После отгонки *o*-ксилола олигомер досушивали в вакууме при температуре 150°C в течение 1 ч. Выход продукта составил 68.84 г (92.4%). Найдено, %: С 73.19, Н 5.52, зола (B_2O_3) 9.98. Вычислено, %: С 72.23, Н 5.64, зола (B_2O_3) 13.10. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 813, 854, 1217, 1360, 1504, 1608, 2926, 3000–3632.

Полиметилентриэфир бисфенола А и борной кислоты (соединение XV). Реакцией XII (60.98 г) с параформальдегидом (19.51 г) в *o*-ксилоле (100.0 мл) в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (3.05 г) получали соединение XV. После отгонки *o*-ксилола олигомер досушивали в вакууме при температуре 150°C в течение 1 ч. Выход продукта составил 61.74 г (93.1%). Найдено, %: С 77.13, Н 6.33, зола (B_2O_3) 11.38. Вычислено, %: С 78.30, Н 5.71, зола (B_2O_3) 9.46. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 750, 816, 856, 1211, 1360, 1455, 1504, 1608, 2921, 3000–3621.

Полиметилентриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты (соединение XVI). Реакцию XIII (57.49 г) с параформальдегидом (13.05 г) проводили в *o*-ксилоле (100.0 мл) в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2.88 г). После отгонки *o*-ксилола олигомер досушивали в вакууме при температуре 150°C в течение 1 ч. Выход продукта составил 57.50 г (94.1%). Найдено, %: С 77.94, Н 5.86, зола (B_2O_3) 11.84. Вычислено, %: С 76.27, Н 5.56, зола (B_2O_3) 10.81. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 753, 821, 1233, 1361, 1454, 1503, 1594, 2964, 3000–3621.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang W.F., Liu C.L., Ying Y.G., Dong W.S. // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 121. № 1–2. P. 89.
2. Liu L., Ye Z.P. // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. № 11. P. 1972.
3. Martin C., Hunt B.J., Ebdon J.R., Ronda J.C., Cadiz V. // React. Funct. Polym. 2006. V. 66. № 10. P. 1047.
4. Sacristan M., Ronda J.C., Galia M., Cadiz V. // Polymer. 2010. V. 51. № 26. P. 6099.
5. Chai J.F., Wang C., Jia L., Pang Y., Graham M., Cheng S.Z.D. // Synth. Metals. 2009. V. 159. № 14. P. 1443.
6. Lenskii M.A., Shul'ts E.E., Androshchuk A.A., Tolstikov G.A. // Russ. J. Org. Chem. 2009. V. 45. № 12. P. 1772.
7. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. Борорганические полимеры. М.: Наука, 1975.
8. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения / Пер. с англ. Ю.С. Константинова, В.С. Петросяна, Ю.А. Устынюкова, Э.И. Федина. М.: Мир, 1969. Т. 2.
9. Xu P., Cong P. // Boron-Containing Benzoxazine Resin. Ch. 14. Amsterdam: Elsevier, 2017. P. 233.
10. Liu Y.H., Qiang J.P., Jing X.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 15. P. 3473.
11. Liu Y.H., Jing X.L. // Carbon. 2007. V. 45. № 10. P. 1965.
12. Liu Y.H., Jing X.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2008. V. 46. № 19. P. 2012.
13. Si J.J., Xu P.J., He W., Wang S.J., Jing X.L. // Composites. A. 2012. V. 43. № 12. P. 2249.
14. Wang S.J., Bian C., Jia B.B., Wang Y.N., Jing X.L. // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 130. P. 328.
15. Андрощук А.А., Белоусов А.М., Ленский М.А. // Ползуновский вестн. 2008. № 3. С. 332.
16. Androshchuk A.A., Lenskii M.A., Belousov A.M. // Int. Polym. Sci. Technol. 2011. V. 38. № 1. P. 33.
17. Korabel'nikov D.V., Lenskii M.A., Ozhogin A.V. // Int. Polym. Sci. Technol. 2012. V. 39. № 5. P. T/17.
18. Korabel'nikov D.V., Lenskii M.A., Nekrasov M.S., Kondrat'ev R.N., Kartavykh I.E. // Int. Polym. Sci. Technol. 2013. V. 40. № 1. P. T51.
19. Korabel'nikov D.V., Lenskii M.A., Ozhogin A.V., Nartov A.S., Anan'eva E.S. // Int. Polym. Sci. Technol. 2016. V. 43. № 2. P. T11.
20. Рафигов С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.