

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППЫ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ СО СТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН, А. С. ГРИГОРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 III 1976

Исследованы зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации *m*-нитро-, *m*-хлор-, *m*-метоксибензальдегидов (БА) со стиролом под действием эфирата фтористого бора (ЭФБ) и хлорной сурьмы и влияние нитробензола и хлорбензола на состав сополимера как растворителей.

Полученные данные приводят к заключению, что заместители влияют не только на реакционную способность альдегидной группы, но и на состав сополимера путем межмолекулярного взаимодействия.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 17.

Обычно рассматривается внутримолекулярное влияние заместителя на реакционную способность функциональной группы [1—3], которое учитывается с помощью констант в нелинейных корреляционных уравнениях типа Гаммета [3—5]. Однако почти не учитывается межмолекулярное влияние заместителя на реакцию, следовательно, и на эффективную реакционную способность функциональной группы аналогично соединениям, которые содержат заместитель без функциональной группы; взаимодействие заместителя с другими реагирующими молекулами, с активным комплексом, а также его влияние на физико-химическую характеристику среды.

Данные, приведенные в настоящей статье, показывают необходимость учета указанного взаимодействия. Необходимо отметить, что при исследовании влияния заместителей на химический сдвиг функциональной группы методами ЯМР спектроскопии в жидком состоянии с целью исключения межмолекулярного взаимодействия обычно или используются очень разбавленные растворы, или данные экстраполируются к нулевой концентрации исследованного соединения [6,7]. Однако межмолекулярное взаимодействие невозможно исключить при исследовании химических реакций, в частности при исследовании влияния заместителей на относительную активность мономеров, в особенности при ионной сополимеризации. Нужно иметь в виду, что при разбавлении взамен межмолекулярного взаимодействия появляется влияние растворителя.

Тагами и Асо [8] впервые исследовали влияние заместителей на относительную активность БА при сополимеризации со стиролом при 0°

в присутствии ЭФБ. Они нашли прямолинейную зависимость между  $\lg 1/r_1$  и  $-P^{K_{\text{вн}}}$  альдегида. К сожалению, за исключением двух пар мономеров константы определены по данным сополимеризации только одного состава исходной смеси.

Нами исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации *m*-нитро- (*m*-НБА), *m*-метокси- (*m*-МОБА) и *m*-хлорбензальдегидов (*m*-ХБА) ( $M_2$ ) со стиролом под действием ЭФБ при 50° в массе и с *m*-НБА под действием хлорной сурьмы при 22 и 50° [9]. Составы сополимеров определены элементным анализом сополимеров и методом ИКС в случае *m*-ХБА. Спектроскопический анализ проведен по методу внутреннего стандарта аналогично определению состава сополимера БА со стиролом [10].

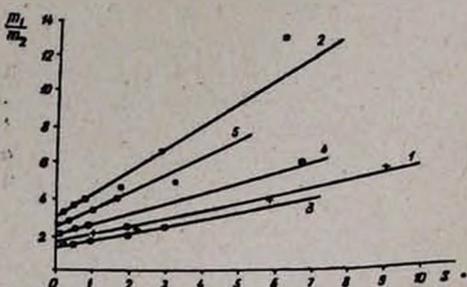


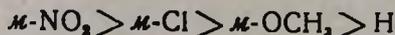
Рис. 1. Зависимость отношения молей стирола к молям замещенного бензальдегида ( $m_1/m_2$ ) в сополимере от их отношения в смеси мономеров ( $s$ ) при сополимеризации: 1 — бензальдегида, 2 — *m*-нитро-, 3 — *m*-хлор-, 4 — *m*-метоксибензальдегидов в массе под действием ЭФБ и 5 — *m*-нитробензальдегида при 50° под действием  $\text{SbCl}_5$ .

Как видно из данных рис. 1, имеется прямолинейная зависимость между отношениями концентраций стирола и замещенного БА в сополимере ( $[m_1]/[m_2]$ ) и в смеси мономеров ( $[M_1]/[M_2] = s$ ). Относительные активности определяются отрезком А, отсекаемым от оси ординат, и тангенсом угла наклона прямой (В) (табл.)

Согласно данным таблицы, заместители по своему влиянию на значения А и В располагаются в следующий ряд:



а согласно константам ( $\sigma$ ,  $\sigma^{OD}$ ,  $\sigma^+$ ,  $\sigma^R$ ) линейных корреляционных уравнений, — в следующем порядке [4]:



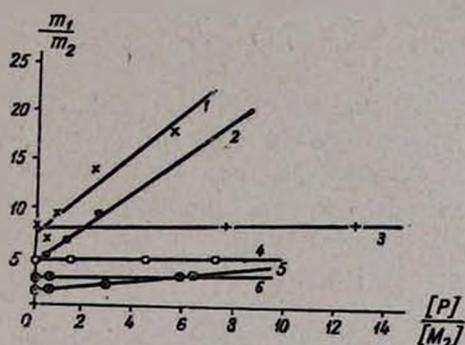
Таким образом, значения А и В не коррелируются со значением констант корреляционных уравнений.

Известно, что некоторые растворители (например, нитробензол) при 50° очень сильно влияют на состав сополимера БА со стиролом [11]. Исходя из этого отсутствие корреляций можно было объяснить тем, что заместители в молекуле БА влияют на реакционную способность не только внутримолекулярно, но и аналогично растворителям, содержащим такие же заместители.

С целью определения отмеченного влияния таких заместителей исследована сополимеризация стирола с *m*-НБА в нитробензоле и хлорбензоле и с *m*-ХБА в хлорбензоле (рис. 2).

Для сополимеризации *m*-МОБА в анизоле вследствие резкого понижения скорости реакции соответствующих данных не удалось получить.

Рис. 2. Зависимость отношения молей стирола к молям замещенного бензальдегида ( $m_1/m_2$ ) в сополимере от отношения молей растворителя к молям замещенного бензальдегида в реакционной смеси при постоянном соотношении мономеров в их смеси и  $t = 50^\circ$  при сополимеризации нитробензальдегида в нитробензоле: 1 —  $s=0,2$ , 2 —  $s=0,4$ ; в хлорбензоле: 3 —  $s=0,2$ , 4 —  $s=0,4$ ; *m*-хлорбензальдегид в хлорбензоле: 5 —  $s=0,2$ , 6 —  $s=0,4$ .



Из рис. 2 следует, что, как и в случае сополимеризации БА со стиролом в растворе, имеется прямолинейная зависимость между  $[m_1]/[m_2]$  и отношением концентраций растворителя и мономера  $M_2$  ( $[P]/[M_2]$ ) при  $s = \text{const}$ . Тангенс угла наклона этих прямых ( $D$ ) показывает интенсивность влияния растворителя на состав сополимера.

Таблица

Константы сополимеризации стирола с альдегидами ( $M_2$ ) в массе ( $A$  и  $B$ ) и растворителях ( $D$ ) под действием ЭФБ и  $\text{SbCl}_5$  при  $50$  и  $22^\circ$

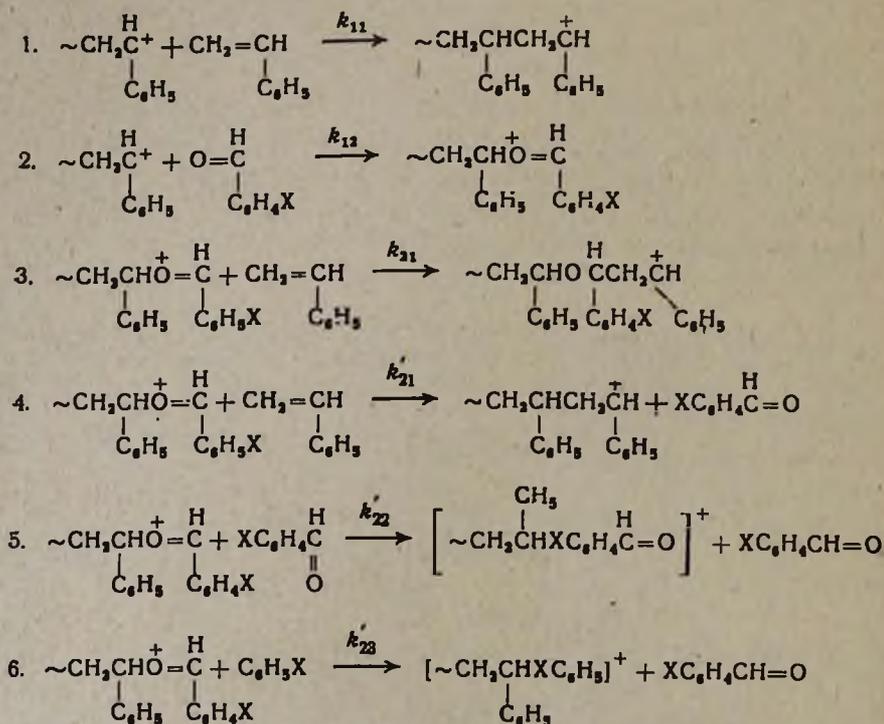
Мономеры	Катализатор	Температура, $^\circ\text{C}$	Растворитель	$A$	$c_1$	$B$	$r_1$	$D$	$c_1'$
БА	ЭФБ	50	—	1,5	0,5* 0,04**	0,41	0,27* 0,40**	—	—
.	.	50	нитробензол	—	—	—	—	1,60	5,9* 4,00**
.	.	50	бензол	—	—	—	—	0,46	1,70* 1,15**
<i>m</i> -НБА	.	50	—	3,0	0,00	1,30	1,30	—	—
.	$\text{SbCl}_5$	50	—	2,7	—	1,00	—	—	—
.	ЭФБ	50	нитробензол	—	—	—	—	2,00	1,54
.	.	50	хлорбензол	—	—	—	—	0,00	0,00
<i>m</i> -ХБА	.	50	—	1,3	0,14	0,40	0,35	—	—
<i>m</i> -МОБА	.	50	хлорбензол	—	—	—	—	0,16	0,46
.	.	50	—	2,0	—	0,60	—	—	—
<i>m</i> -НБА	$\text{SbCl}_5$	$22 \pm 2$	—	1,6	—	0,90	—	—	—
.	ЭФБ	$22 \pm 2$	нитробензол	—	—	—	—	0,50	—

\* Рассчитаны с учетом того, что бензольное кольцо БА не замещает бензальдегидную единицу.

\*\* Рассчитаны при условии, что бензольное кольцо замещает БА единицу и константа реакции замещения равна константе реакции замещения бензола.

Нитробензол очень сильно уменьшает количество *m*-НБА в сополимере. В связи с тем, что бензол [11] и хлорбензол мало влияют на состав сополимера по сравнению с нитробензолом, полученные данные свидетельствуют о влиянии нитрогруппы. Следовательно, нитрогруппа *m*-НБА также может влиять на состав сополимера аналогично нитробензолу.

В предыдущих работах по сополимеризации БА со стиролом [10] и по влиянию растворителей на сополимеризацию [11] полученные данные объяснялись реакцией замещения концевых альдегидных единиц активного центра стиролом или растворителем. Если заместитель в БА может участвовать в актах замещения, то реакции роста цепи можно выразить следующей схемой:



Обозначим через  $m_1$  активные центры, содержащие в качестве концевых мономерных единиц стирол, а также активные центры, полученные по реакциям 5 и 6 (такое обозначение означает не то, что активные центры, полученные вследствие реакций 5 и 6, идентичны с активными центрами, полученными вследствие реакций 1,3,4, а то, что отношения констант скоростей всех перечисленных активных центров с альдегидом и стиролом приблизительно равны [11]), через  $m_2$ —альдегидные активные центры,  $M_1$ —стирол,  $M_2$ —альдегид и  $P$ —растворитель.

Принимая, что скорость расхода мономеров на другие реакции очень мала по сравнению со скоростью их расхода на реакции вышеприведенной схемы, можем написать

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (k_{11}[m_1] + k_{21}[m_2] + k'_{21}[m_2])}{k_{12}[m_1][M_2] - (k_{21}[m_2][M_1] + k_{22}[m_2][M_2] + k'_{23}[m_2][P])} \quad (1)$$

При квазистационарности активных центров

$$k_{21}[m_2][M_1] + k'_{21}[m_2][M_2] + k_{22}[m_2][M_2] + k'_{23}[m_2][P] = k_{12}[m_1][M_2] \quad (2)$$

и на основании этих уравнений получим уравнение состава сополимера

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + c_1 + r_1 c'_1 + r_1 (1 + c_1) s + r_1 c'_1 s_1 \quad (3)$$

где

$$c_1 = \frac{k_{21}}{k_{12}}; \quad c'_1 = \frac{k'_{21}}{k_{12}}; \quad c'_1 = \frac{k'_{23}}{k_{12}}; \quad s = \frac{[M_1]}{[M_2]}; \quad s_1 = \frac{[P]}{[M_2]}$$

Как видно из уравнения (3), при  $s_1 = 0$   $s$  имеет прямолинейную зависимость от  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} \approx \frac{[m_1]}{[m_2]}$  (при малых глубинах превращения), что и наблюдалось нами (рис. 1), следовательно,  $A = 1 + c_1 + r_1 c'_1$ , а  $B = r_1 (1 + c_1)$ , а при  $s = \text{const}$   $s_1$  прямолинейно зависит от  $\frac{[m_1]}{[m_2]}$  (рис. 2), следовательно,  $D = r_1 c'_1$ .

Как видно, по имеющимся данным невозможно определить отдельные константы уравнения. Это можно сделать лишь в качестве грубого приближения, принимая,  $c'_1 = c_1$ . Несмотря на то, что в последнем случае не учитывается влияние альдегидной группы на реакционную способность заместителя, дальнейшее рассмотрение показывает, что таким методом полуколичественно можно разделить внутри- и межмолекулярное влияния заместителей на реакцию. Если

$$c'_1 = c_1, \text{ то } c_1 = A - D - 1; \quad r_1 = \frac{B}{1 + c_1} \text{ и } c'_1 = \frac{D}{r_1}$$

На основе экспериментальных данных рассчитаны значения констант  $c_1$ ,  $r_1$ ,  $c'_1$  (табл.). Как видим, после учета межмолекулярного влияния заместителей на состав сополимера они располагаются симбатно значениям констант многих корреляционных уравнений.

Данные таблицы показывают, что введение электроотрицательных заместителей ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ) в *мета*-положение бензальдегида уменьшает константу  $c_1$ . Интересно отметить, что такая же закономерность наблюдается при сополимеризации эпихлоргидрина с нитрилами [14]. Это объясняется увеличением константы скорости реакции присоединения стирола к альдегидному активному центру благодаря увеличению электрофильности углерода карбониевого активного центра под влиянием электроотрицательного заместителя. Как и следовало ожидать, константа  $r_1$  увеличивается в ряду БА, *м*-ХБА, *м*-НБА.

В случае сополимеризации БА рассчитаны два значения констант  $c_1$  и  $r_1$ . В первом случае допускается, что бензольное кольцо БА не участвует в реакции замещения ввиду электроотрицательности заместителя, во втором—что бензольное кольцо влияет на состав сополимера так же, как и сам бензол. На наш взгляд, при первом допущении полученные значения ближе к истинным. Из приведенных фактов следует, что, действительно, в основном *m*-НБА сильно влияет на состав сополимера путем межмолекулярного взаимодействия аналогично растворителю. Следовательно, в случае сополимеризации других пар мономеров такое влияние необходимо учитывать. Как известно, нитрогруппа в качестве заместителя у мономера выпадает из линейных корреляций [12, 13] и нитросоединения сильно влияют на состав сополимера в качестве растворителя.

### Экспериментальная часть

Методики проведения опыта и очистки стирола, нитробензола, ЭФБ и пятихлористой сурьмы были описаны ранее [10]. *m*-НБА получен из БА [15], перекристаллизован из бензольного раствора и высушен в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$ . Т. пл.  $59^\circ$ . *m*-ХБА получен из *m*-НБА [16], высушен над безводным сульфатом кальция, перегнан дважды в вакууме в токе азота, собрана фракция при  $72^\circ/3$  мм. *m*-МОБА получен из *m*-оксибензальдегида [17], высушен над безводным сульфатом кальция, перегнан дважды в токе азота и собрана фракция при  $76^\circ/3$  мм. Хлорбензол промыт раствором едкого натра, холодной конц. серной кислотой, затем водой. После этого препарат высушен над хлористым кальцием и перегнан в токе азота над  $P_2O_5$  при т. кип.  $127^\circ/680$  мм.

### ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԿ ԽՄԲԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻԴ-ՍՏԻՐՈԼ ԷԱՄԱԳՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄԵԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մ-նիտրո-, մ-քլոր- և մ-մեթօքսիբենզալդեհիդ-ստիրոլ զույգերի համապոլիմերացումը բորֆտորիդի եթերատի և անտիմոնի պենտաքլորիդի ներկայությամբ մասսայում և նիտրոբենզոլի ու քլորբենզոլի միջավայրում:

Ցույց է տրված, որ արոմատիկ ալդեհիդների տեղակալիչները (մ-նիտրո-, մ-քլոր-, մ-մեթօքսի) ազդում են համապոլիմերի բաղադրության վրա ոչ միայն ներմուկեկոլային մեխանիզմով՝ փոխելով ալդեհիդային խմբերի ռեակցիոնունակությունը, այլև միջմուկեկոլային փոխազդեցությամբ՝ անալոգ լուծիչների ազդեցությանը:

## THE INFLUENCE OF SUBSTITUENTS ON THE REACTIVITY OF FUNCTIONAL GROUPS AND ON THE COPOLYMERIZATION REACTION OF BENZALDEHYDES WITH STYRENE

A. H. DURGARIAN, A. S. GRIGORIAN and Zh. N. TERLEMEZIAN

The copolymerization of *m*-nitro, *m*-chloro and *m*-methoxybenzaldehyde-styrene couples in the presence of  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  and  $\text{SbCl}_5$  and in the medium of nitro and chlorobenzenes has been investigated. It has been concluded that the substituents in the aldehydes act upon the copolymer composition not only by an intermolecular mechanism, altering the reactivity of the aldehyde group, but also by an intermolecular interaction similar to that of solvents.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Изд. «Мир», М., 1973.
2. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1965.
3. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Изд. «Химия», 1967.
4. К. Д. Риче, У. Ф. Свджер, Современные проблемы физической органической химии, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 499.
5. Г. У. Тафт, Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, 1960, стр. 562.
6. R. W. Taft, G. B. Klungensmith, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3620 (1965).
7. R. C. Brownlee, S. K. Dayal, I. L. Lyle, R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 94, 7208 (1972).
8. S. Tagami, T. Azo, Kobunshi Kagaki, 27, 922 (1970).
9. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 28, 429 (1973).
10. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, З. А. Киракосян, Г. С. Саркисян, Арм. хим. ж., 23, 119 (1970).
11. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, Высокомол. соед., 8, 1755 (1971).
12. Р. Канделл (Плеш), Катионная полимеризация, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 481.
13. Соподимеризация, под ред. Д. Хема, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 248.
14. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомол. соед., 9А, 114 (1967).
15. Препаративная органическая химия, Изд. «Химия», 1964, стр. 231.
16. Синтез органических препаратов, т. 2, ИЛ, стр. 551.
17. R. N. Icke, C. E. Redemann, B. B. Wisegarver, G. A. Alles, Organic Synthesis. coll. vol. 3, 564 (1967).