

КАТИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *o*-, *m*-НИТРО- И
 2,4-ДИНИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ СО СТИРОЛОМ И
 БЕНЗАЛЬДЕГИДА С НИТРОСТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН и А. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VI 1979

Найдено, что при сополимеризации *o*- и *m*-нитробензальдегидов со стиролом под действием эфира фтористого бора (ЭФБ) при 0° возможно присоединение бензальдегида к собственному иону, если предпоследнее звено стирольное. При сополимеризации протекает и реакция нуклеофильного замещения концевых единиц *o*-нитробензальдегида. Определены константы сополимеризации. *m*-Нитростирол и бензальдегид под действием ЭФБ и хлорной сурьмы, независимо от условий реакции и соотношения мономеров, дают сополимер с их эквимолярным содержанием, т. е. $r_1 = r_2 = 0$.

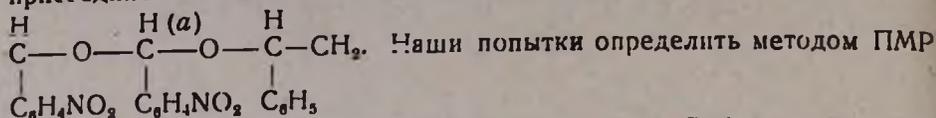
Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 4

Исследовано влияние заместителей на относительную активность ароматических альдегидов при сополимеризации со стиролом катионным механизмом при 0 [1], 50 и 22° [2]. Асо с сотр. [1] определили константы сополимеризации в случае *o*- и *m*-нитробензальдегидов (*o*-, *m*-НБА) со стиролом при 0° в толуоле под действием ЭФБ. Принимая, что альдегиды не присоединяются к собственным активным центрам ($r_3 = 0$), по данным одного опыта они определяли $r_1 = 1,52$ в случае *o*-НБА (M_2) и $r_1 = 0,80$ в случае *m*-НБА (M_2). Такое предположение сделано и нами в [2].

Исследование сополимеризации *m*-НБА с α -метил- и α,β -диметилстиролами показало, что в этом случае *m*-НБА присоединяется к собственному иону, если концевой единице *m*-НБА предшествует α -метил- или α,β -диметилстирольная единица (т. е. $r_2 \neq 0$). С целью выяснения возможности присоединения *m*-НБА к собственному иону в случае сополимеризации со стиролом нами исследована сополимеризация стирола с *m*-НБА при 2 и 30° и *o*-НБА при 0 и 50°. Определены характеристические вязкости некоторых сополимеров (табл. 1), значения которых указывают на их низкие молекулярные массы.

Согласно данным состава сополимера (рис.), определенным по содержанию азота в случае сополимеризации при 0°, действительно, количество альдегида в сополимере больше 50 мол.%, если его количество в исходной смеси больше 65 мол.%. В случае сополимеризации при 30° количество *m*-НБА в сополимере не превышает 51 мол.%, а при

присоединении к собственному иону образуется следующая единица



протон (α) в сополимере не увенчались успехом. Работа на приборе с рабочей частотой 60 МГц при 30° в дейтерированном хлороформе и при 100° в хлорбензоле не дала спектра с четкими сдвигами.

Таблица 1

Характеристические вязкости сополимеров *o*- и *m*-нитробензальдегидов со стиролом

Мономер M_2	Мол. % M_2 в смеси мономеров	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, часы	% превращения	% N в сополимере	мол. % альдегида в сополимере	$[\eta]$ при 25°, дл/г	Растворитель
<i>m</i> -НБА	26	-30	2,7	8,28	4,04	34	0,06	бензол
-	70	2	1,3	17,7	5,56; 5,2	48	0,07	бензол
<i>o</i> -НБА	17	50	3	26,6	1,40; 1,70	11	0,06	толуол
-	70	50	0,08	0,36	2,7	23	0,04	толуол

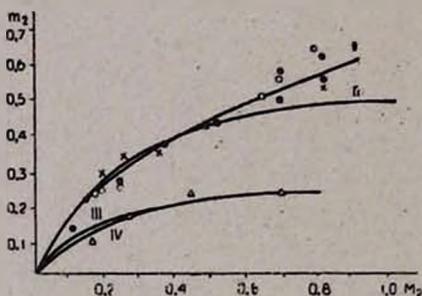
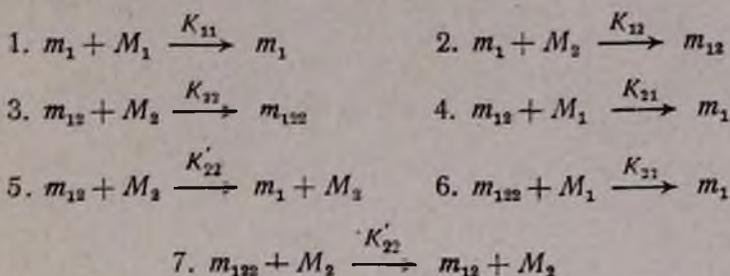


Рис. Зависимость мольной доли *o*- и *m*-нитробензальдегидов (m_2) в сополимере от их мольной доли в смеси мономеров (M_2) при сополимеризации со стиролом под действием 0,7 мол. % ЭФБ. I — (x) — *m*-нитробензальдегид при -30° в толуоле (10 мл на 0,1 моля смеси мономеров); II — (●) — *m*-нитробензальдегид при 2° в бензоле (10 мл на 0,1 моля смеси мономеров); III — (○) — *o*-нитробензальдегид при 0° в толуоле (25 мл на 0,1 моля смеси мономеров); IV — (▲) — *o*-нитробензальдегид при 50° в массе. Кривая I рассчитана по уравнению 1 ($r_1=0,5$, $r_2=0,2$, $C_{22}=0$); II — по уравнению 2 ($r_1=0,43$; $C_{22}='$); III — по уравнению 1 ($r_1=0,5$; $r_2=0,2$; $C_{22}=4,5$); IV — по уравнению 2 ($r_1=0,66$; $C_{22}=3,2$).

Имея в виду данные *m*-НБА с α -метил- и α , β -диметилстиролами [3] и рисунка, определили две пары констант. Альдегид не присоединяется или присоединяется к собственному активному центру, если предконцевая единица стирольная. В последнем случае принимают следующие реакции роста цепи:



Этой схеме соответствует следующее уравнение состава сополимера [4]:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{(r_1 S + 1)(S + C_{22} + r'_2) + r_1 C_{22}(S + C_{22})}{2r'_2 + S} \quad (1)$$

где

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad C_{22} = \frac{K'_{22}}{K_{21}}; \quad r'_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Если $r_2 = 0$, тогда

$$\frac{dM_1}{dM_2} = 1 + r_1 C_{22} + r_1 S. \quad (2)$$

Таким образом, используя уравнения (1) и (2), определили константы сополимеризации (табл. 2).

Таблица 2

Константы сополимеризации *o*- и *m*-НБА со стиролом
под действием ЭФБ

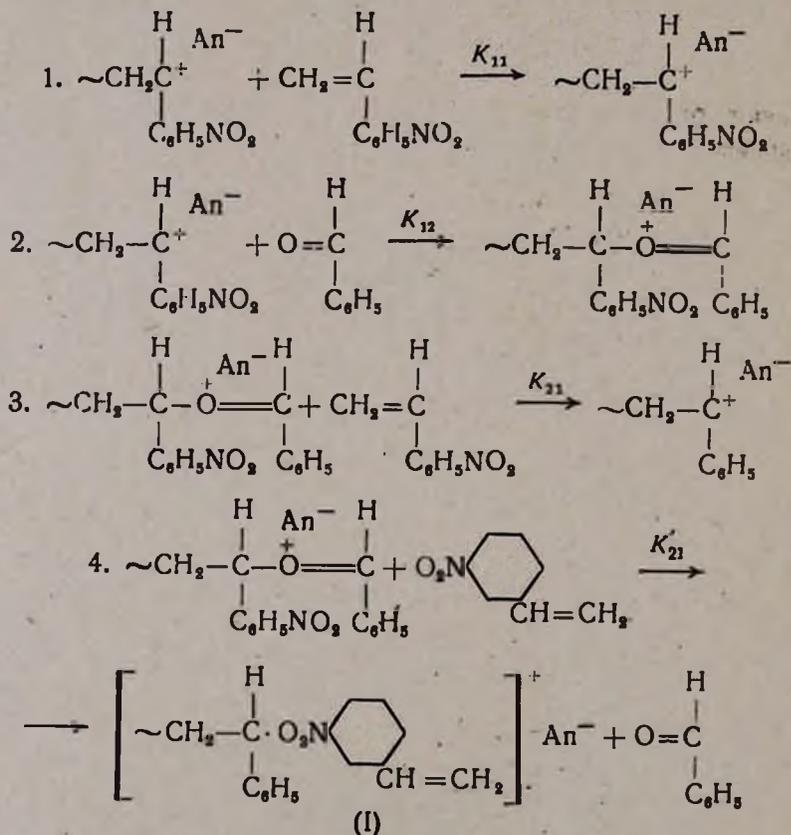
Мономер M_2	Температура, °C	Уравнение 1			Уравнение 2	
		r_1	r'_2	C_{22}	r_1	C_{22}
<i>m</i> -НБА	2	0,5	0,2	0	0,43	0
"	-30	0,5	0,2	0	0,40	0
<i>o</i> -НБА	0	0,5	0,2	0	0,43	0
"	50	0,5	0,2	4,5	0,66	3,2

Из данных табл. 2 следует, что константы r_1 мало отличаются друг от друга, и во всех случаях альдегиды более активны, чем стирол при реакции с активным центром последнего, а при реакции с активными центрами альдегидов—наоборот, r_2 равно или 0, или 0,2. Как и в случае *m*-НБА при 50°, кроме реакции роста цепи, протекает реакция замещения $C_{22} > 0$ [5, 7]. По сравнению с данными работы [1], у нас получены более низкие значения констант r_1 . Сопоставление экспериментальных точек с кривыми, рассчитанными по уравнениям 1 и 2, и приведенные константы (табл. 2) показывают, что уравнение 1 лучше описывает экспериментальные данные, т. е., вероятно, в этом случае НБА также присоединяется к собственному иону.

Имея в виду сильное влияние нитрогруппы на активность альдегидной и возможность присоединения *o*- и *m*-НБА к собственному иону, мы исследовали сополимеризацию 2,4-динитробензальдегида со стиролом при 0° в хлорбензоле и при 50° в массе под действием ЭФБ.

При изменении содержания 2,4-динитробензальдегида в смеси мономеров от 16 до 79 мол. % при 50° (продолжительность реакции 10—15 мин., выход полимера от 4,3 до 5,4%) и при 0° (продолжительность реакции 0,16—3,3 час., выход полимера 3,7—13,3%) содержание азота в полимере не превышает 0,31% и, согласно ИК спектру полимера, получается чистый полистирол. Вероятно, благодаря очень сильному дезактивирующему влиянию двух нитрогрупп в *орто*- и *пара*-положении, 2,4-динитробензальдегид малоактивен и почти не входит в сополимер.

Исследована также сополимеризация *m*-нитростирола с бензальдегидом. Ожидалось сильное снижение активности нитростирола по сравнению со стиролом при катионной сополимеризации с одновременным уменьшением количества бензальдегида в сополимере. Имея в виду сополимеризацию ароматических альдегидов со стиролом, можно предположить следующие реакции роста цепи:



Можно принять, что относительные активности мономеров как при реакции с активным центром (1), так и с активным центром со стирольной

концевой единицей одинаковы. Если имеют место все допущения, принимаемые при выводе уравнения состава сополимера Майо и Льюиса, то этой схеме реакция роста цепи соответствует следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = 1 + r_1 S (1 + C_{\text{н}}) \quad (3)$$

В этом случае при $S \rightarrow 0$ предельное содержание альдегида в сополимере не уменьшается вследствие реакции замещения ($C_{\text{н}} \neq 0$). Полученные экспериментальные данные (табл. 3 и 4) показывают, что, независимо от состава исходной смеси, сополимер содержит почти эквимольное количество мономеров, т. е. произведение $r_1(1 + C_{\text{н}})$ практически равно нулю.

Таблица 3

Зависимость состава сополимера бензальдегида и *o*-нитростирола от состава исходной смеси при сополимеризации в массе под действием 0,6 мол. % хлорной сурьмы и ЭФБ при 50°

Мол. % БА в смеси мономеров	Продолжительность реакции, часы	% пре- вращения	% N в со- полимере	Мол. % БА в со- полимере
Э Ф Б				
31	4	22,7	5,38	50
61	4	9,8	5,52	49
74	6	3,5	5,55; 5,6	48
83	4	6,9	5,5	49
х л о р н а я с у р ь м а				
23	6	9,0	5,37; 5,41	50
33	6	5,8	5,91; 5,61	46
46	7	9,5	5,51; 5,85	47
64	7	21,2	4,7; 5,2	55

Это означает, что скорость реакции (1) по сравнению со скоростью реакции (2) так мала, что нитростирол практически не присоединяется к собственному активному центру, и вследствие этого протекание реакции замещения не влияет на состав сополимера. Поэтому нитробензол как растворитель почти не влияет на состав сополимера.

Экспериментальная часть

Методика проведения опыта и очистка стирола, БА, ЭФБ, пятихлористой сурьмы [5] и *m*-НБА [2] были описаны ранее. *o*-НБА пере-

кристаллизован дважды из бензольного раствора, высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 , т. пл. 41—42°. 2,4-Динитробензальдегид получен из 2,4-динитротолуола, перекристаллизован дважды из очищенной бензиновой фракции (т. кип. 90—110°/680 мм), высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 , т. пл. 72° [6]. *m*-Нитростирол получен из *m*-нитрокоричной кислоты [7], высушен над сульфатом кальция, перегнан дефлегматором в токе азота. Собрана фракция при 86°/3 мм. Сополимеры *m*-нитро-, *o*-нитро- и 2,4-динитробензальдегиды со стиролом растворены в ацетоне и трижды переосаждены метанолом. Сополимер *m*-нитростирола с БА переосажден трижды из ацетонового раствора 50% водным раствором метанола. Сополимеры высушены при 50°/15 мм в сушильном шкафу.

Таблица 4

Зависимость состава сополимера бензальдегида и *m*-нитростирола от концентрации этих мономеров в нитробензоле при сополимеризации под действием 0,6 мол. % хлорной сурьмы при 50°

Мол. % БА в смеси мономеров	Отношение молей нитробензола к молям БА	Продолжительность реакции, часы	% превращения	% N в сополимере	Мол. % БА в сополимере
28	3,3	11	26,0	5,50	0,49
28	9,8	10,5	11,0	5,70	0,47
28	16,4	11	17,1	5,55; 5,59	0,49
58	1,2	3	11,9	5,60; 5,40	0,49
58	3,4	3	4,3	5,84; 5,71	0,46
58	5,8	3	6,5	5,70; 5,92	0,46

ՍՏԻՐՈՒԼԻ ՀԵՏ *o*-ՆԻՏՐՈՆ-, *m*-ՆԻՏՐՈՆ- ԵՎ 2,4-ԴԻՆԻՏՐՈՆԲԵՆԶԱԼԴԵԻԴԻ, *m*-ՆԻՏՐՈՍՏԻՐՈՒԼԻ ՀԵՏ ԲԵՆԶԱԼԴԵԻԴԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿՈՒՄԵՐՈՒՄԸ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ Ե Ա. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ստիրոլի հետ *m*-նիտրոբենզալդեհիդի համապոլիմերումը 2 և 30°, *o*-նիտրոբենզալդեհիդի համապոլիմերումը 0 և 50° բորֆտորիդի եթերատի և անտիմոնի պենտաքլորիդի առկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ 0°-ում *o*- և *m*-նիտրոբենզալդեհիդները բորֆտորիդի եթերատի ազդեցությամբ ստիրոլի հետ համապոլիմերելիս հնարավոր է ալդեհիդի միացումը իր սեփական ակտիվ կենտրոնին, եթե նրանից առաջ կանգնած է ստիրոլային միավոր: Իսկ նույն ռեակցիան 50° տանելիս տեղի է ունենում բենզալդեհիդով վերջացող ակտիվ կենտրոնի տեղակալում ստիրոլի մոնկելուներով:

2,4-Դինիտրոբենզալդեհիդը ստիրոլի հետ համապոլիմերելիս ստացվում է պոլիստիրոլ, իսկ բորֆտորիդի եթերատի և անտիմոնի պենտաքլորիդի առկայությամբ *m*-նիտրոստիրոլը բենզալդեհիդի հետ համապոլիմերելիս ստացվում է էկվիմոլյար հարաբերությամբ համապոլիմեր:

CATIONIC COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH *o*-NITRO,
m-NITRO, AND 2,4-DINITROBENZALDEHYDES AND OF
BENZALDEHYDE WITH *m*-NITROSTYRENE

A. A. DURGARIAN and A. S. GRIGORIAN

The copolymerization of styrene with *o*-nitro, *m*-nitro, and 2,4-dinitrobenzaldehydes and of benzaldehyde with *m*-nitrostyrene has been carried out in the presence of $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and SbCl_5 .

It has been shown that polystyrene has formed in the case of copolymerization of 2,4-dinitrobenzaldehyde with styrene, while copolymers in an equimolar ratio are obtained in the case of copolymerization of *n*-nitrostyrene with benzaldehyde.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Tagami, T. Aso, *Kobunshi Kagaku*, 27, 922 (1970); *РЖХим.* 15С, 157 (1971).
2. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Ж. Н. Терлемезян, *Арм. хим. ж.*, 31, 381 (1978).
3. А. А. Дургарян, Э. Н. Терлемезян, А. С. Григорян, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Тезисы кратких сообщений, Ташкент, 1978, т. 2, стр. 178.*
4. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, *ВМС*, 22Б, 250 (1980).
5. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, *ВМС*, 8, 1755 (1971).
6. *Синт. орг. преп.*, т. 2, ИЛ, 1949, стр. 224.
7. *Синт. орг. преп.*, т. 5, ИЛ, 1954, стр. 51.