

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ (ОБМЕНА) ПРИ КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -МЕТИЛСТИРОЛА С *m*-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 3 I 1981

Исследована сополимеризация α -метилстирола с *m*-нитробензальдегидом в присутствии эфирата трехфтористого бора при -20 и 25° в толуоле и при 50° в нитробензоле. Найдено, что температура и растворитель мало влияют на состав сополимера, реакция замещения не протекает и *m*-нитробензальдегид может присоединяться к собственному активному центру, если его концевой единице в растущей цепи предшествует α -метилстирольная единица. На основе спектров ПМР предполагается, что получается в основном стереорегулярный сополимер α -метилстирола с *m*-нитробензальдегидом при соотношении мономеров в сополимере 1:2.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылки 11.

При исследовании катионной сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом были выявлены следующие особенности: максимальное количество альдегида в сополимере сильно зависит от температуры [1], растворителя [2], природы заместителя в альдегиде [3] и в большинстве случаев меньше 50 мол. %. Наблюдаемые закономерности были количественно объяснены замещением концевой альдегидной единицы активного центра растущей цепи молекулами стирола, растворителя и замещенного бензальдегида (БА). В случае правильности этого объяснения замена стирола α -замещенными стиrolами должна была резко снизить долю реакции замещения, поскольку известно, что скорость реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения у третичного углеродного атома сильно снижается [4]. Для проверки нами исследована сополимеризация α -метилстирола (α -МС) с *m*-нитробензальдегидом (*m*-НБА) в присутствии эфирата трехфтористого бора (ЭФБ) и полученные данные сопоставлены с данными сополимеризации стирола с *m*-НБА (табл. 1, 2 и рис. 1).

Приведенные данные показывают, что, как и следовало ожидать, при сополимеризации *m*-НБА с α -МС в отличие от стирола [1, 2] температура и растворитель мало влияют на состав сополимера (рис. 1).

Из значений характеристических вязкостей сополимеров (табл. 1, 2) следует, что молекулярные веса низкие и нет зависимости состава сополимера от его молекулярного веса, во всяком случае, увеличение количества альдегида в сополимере не снижает молекулярный вес сополимера. Попытка определением концевых групп выяснить механизм реакции ограничения молекулярной цепи не увенчалась успехом, т. к. при определении концевых двойных связей методом бромирования протекало в основном замещение (табл. 2), согласно же данным определения концевых гидроксильных групп в сополимере методами ацетилирования и ИК спектроскопии, они в сополимере отсутствуют.

Таблица 1

Сополимеризация α -МС с m -НБА (M_2) под действием ЭФБ в толуоле
при 25°¹⁾ и —20°²⁾

Сред. мол. доля <i>m</i> -НБА в исходной смеси, $\overline{M}_2$	Выход, %	Анализ сополимера		Сред. мол. доля <i>m</i> -НБА в сополимере по % N и % C, $\overline{m}_2$	Мол. доля <i>m</i> -НБА в сополимере по ПМР, m_2	[η], дЛ/г при 25° (бензол)
		% N	% C			
25°						
0,1	7	2,21	85,07	0,17	0.40	0,027
0,19	16	3,77	75,41	0,37		
0,41	43	4,66	73,96	0,43	0,62	
0,56	44	5,64	67,85	0,58		
0,71	21	6,18	66,91	0,62	0,77	0,012
0,84	10	5,43	67,30	0,57		
0,90	21	7,25	68,51	0,60	0,67	
—20°						
0,16	37	2,01		0,17		
0,34	45	3,85		0,36		
0,46	47	5,29		0,52		
0,62	43	6,01		0,60		
0,79 ³⁾	9	6,17		0,62		

¹⁾ ЭФБ — 0,25 мол. %, толуол — 10 мл на 0,05 мол. мономерной смеси.

²⁾ ЭФБ — 0,46 мол. %, толуол — 25 мл на 0,05 мол. мономерной смеси.

³⁾ На 0,05 мол. смеси взято 33 мл толуола.

Таблица 2

Сополимеризация α -МС с m -НБА (M_2) под действием ЭФБ (0,25 мол. %) при 50°
в нитробензоле (на 0,05 мол. смеси взято 10 мл нитробензола)

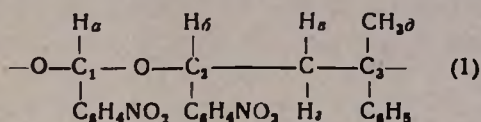
Сополи- мер	Сред. мол. доля m -НБА в исходной смеси, $\overline{M}_2$	Выход, %	Анализ сополимера		Сред. мол. доля m -НБА в сополиме- ре по % N и % C, $\overline{m}_2$	[η], дл/г при 25°, (бензол)	Эквив. вес сополи- мера рассчитан по	
			% N	% C			расходу Br ₂ *	выделен- ному HBr**
1. I	0,10	18	2,91	84,28	0,21	0,014	312, 340	261
1. II	0,10	17	2,81	84,14	0,21	0,011		
2. I	0,18	36	4,42	79,22	0,35			
2. II	0,18	12	3,91	78,20	0,33			
3.	0,38	23	4,96	77,18	0,41			
4. I	0,5	9	4,62	73,40	0,44			
4. II	0,5	9	4,88	—	0,47			
5. I	0,72	16	5,21	—	0,50	0,017	227, 193	228, 173
5. II	0,72	17	5,18	—	0,50	0,014	205, 214	166
6. I	0,84	22	6,60	64,7	0,68			
6. II	0,84	7	—	—	—	—		

* Вес полимера, реагирующий с одним молем Br₂.

** Вес полимера, образующий моль HBr при реакции с Br₂.

Сополимеризация *м*-НБА с α -МС интересна и тем, что *м*-НБА может присоединяться к собственному иону, если его концевой единице в растущей цепи предшествует единица другого мономера (максимальное содержание *м*-НБА в сополимере — ~67 мол. %). До сих пор из ароматических альдегидов только в случае *о*-фталового альдегида наблюдалось присоединение к собственному иону, что связано с циклообразованием [5, 6]. Неспособность присоединяться к собственным ионам ароматических альдегидов объясняется их низкой предельной температурой полимеризации.

Кроме данных химического анализа, присутствие в сополимере α -МС с *м*-НБА следующей последовательности мономерных единиц



подтверждается данными ПМР спектроскопии (рис. 2).

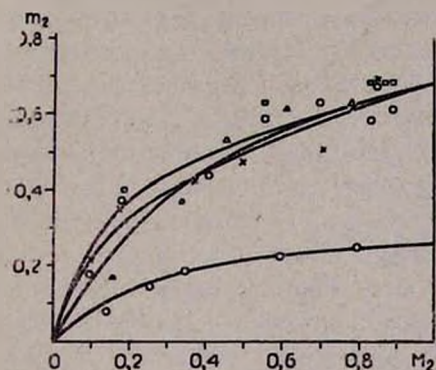


Рис. 1. Зависимость состава сополимера (m_2) от состава исходной смеси (M_2) при сополимеризации α -МС с *м*-НБА (M_2) под действием ЭФБ в толуоле при -20° (Δ) и 25° ($\bullet$ — по % С и % N, $+$ — по ПМР), в нитробензоле при 50° ($\times$) и при сополимеризации *м*-НБА (M_2) со стиролом при 50° ($\circ$) в массе под действием ЭФБ. M_2 — мол. доля *м*-НБА в исходной смеси, m_2 — мол. доля *м*-НБА в сополимере.

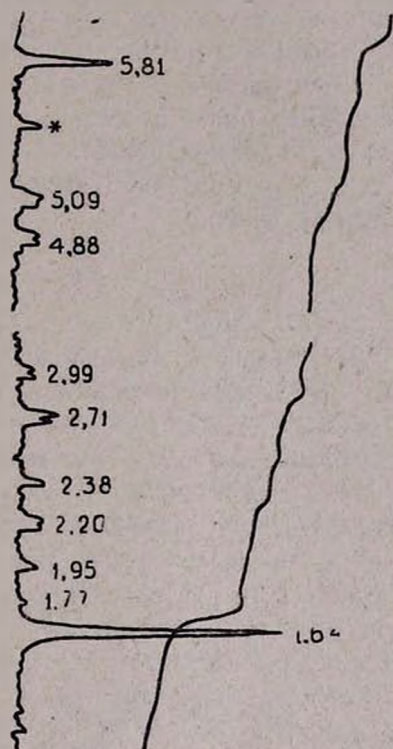


Рис. 2. Спектр ПМР сополимера α -МС с *м*-НБА, полученный при 25° в толуоле (содержание *м*-НБА в сополимере — ~67 мол. %). Пик, отмеченный звездочкой, обусловлен изотопом C^{13} в хлороформе.

Действительно, из рассмотрения микроструктуры сополимера предельного состава, содержащего ~67 мол. % *м*-НБА (1), следует, что для асимметричных атомов 1,2,3 возможны 4 триады, следовательно, 4 химических подвигов метильных (δ) и метинильных (α) протонов без тонкой структуры; в случае метинильного протона (β) возможно также и спин-спиновое взаимодействие трехпротонной системы типа АВХ [7]. При рассмотрении только диад для каждого протона (α) и (β) метиле-

новой группы возможны два химических сдвига с тонкой структурой типа АВХ, где А и В—протоны метиленовой группы. В действительности, в спектре образца, содержащем ~67 мол. % альдегида (рис. 2), имеются следующие сигналы (по шкале σ): синглет с химическим сдвигом 5,81 м. д., который следует приписать протону (а); нехорошо разрешенный квадруплет с центром резонанса при 4,88 м. д. (б протон х-составляющей системы АВХ); синглет при 1,64 м. д., обусловленный протонами (д) метильной группы; пики в области с химическим сдвигом 1,95—2,99 м. д., обусловленные в основном протонами (в, г) метиленовой группы. Вышеприведенные отнесения согласуются и с интенсивностями пиков.

Сравнение возможного числа пиков нестереорегулярного сополимера с действительно наблюдаемыми в ПМР показывает, что полученный сополимер имеет в основном стереорегулярную структуру. В случае большого содержания α -МС в сополимере спектр имеет более сложный вид и трудно различить химические сдвиги протонов метильных и метиленовых групп.

Экспериментальная часть

α -МС получен из диметилфенилкарбинола аналогично 2-хлорстиролу [8], высушен над хлористым кальцием и подвергнут ректификации в вакууме в атмосфере азота. Для опыта использован свежеперегнанный в атмосфере азота α -МС с т. кип. 25°/5 мм, предварительно высушенный над безводным сульфатом кальция. Чистота проверена с помощью ГЖХ.

Очистка и сушка м-НБА, толуола, нитробензола и ЭФБ проведены по [2, 3], сополимеризация—по [3]. Катализатор ЭФБ прибавлен в ампулы в растворителе. Сополимеризация остановлена добавлением метанольного раствора аммиака. Сополимер (I) осажден 80% метанолом из ацетонового раствора; декантированный раствор осажден малым количеством воды и оставлен на один день для полного осаждения сополимера (II). Сополимеры очищены 3-кратным переосаждением и высушены в вакууме (15 мм) при 50° до постоянного веса. Определены характеристические вязкости сополимеров на вискозиметре Уббелюде [9]. В сополимерах бромированием определены двойные связи [10], а ацетилизированием—гидроксильные группы [11]. ПМР спектры сняты на спектрометре ЯМР высокого разрешения ($R=20B$) с рабочей частотой 60 МГц для протона в растворе хлороформа при 34° с внутренним стандартом ГМДС. Знаки химических сдвигов в тексте приведены по шкале σ .

ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ (ՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ) ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ
 α -ՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈԼԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ Դ-ՆԻՏՐՈԲԵՆԶԱԼԻԿԵԶԻԴԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ժ. Ն. ԲԵՐԼԵՄԵՋԱՆ և Ա. Ս. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ելալին խառնուրդի բաղադրությունից համապոլիմերի բաղադրության կախվածությունը բորֆտորիդի եթերատի ազդեցությամբ

α -մեթիլստիրոլը մ-նիտրոբենզալդեհիդի հետ տոլուոլում—20 և 25°-ում և նիտրոբենզոլում 50°-ում համապոլիմերելիս:

Գտնված է, որ եթե մ-նիտրոբենզալդեհիդի ծայրային միավորին նախորդում է α -մեթիլստիրոլի միավորը, ապա մ-նիտրոբենզալդեհիդի մոլեկուլը միանում է իր ակտիվ կենտրոնին:

Քանի որ տվյալ դեպքում տեղի չի ունենում մ-նիտրոբենզալդեհիդային միավորի տեղակալման ռեակցիան, ապա լուծիչն ու ջերմաստիճանը քիչ են ազդում համապոլիմերի բաղադրության վրա:

Համապոլիմերի ՊՄՌ տվյալների հիման վրա ընդունվում է, որ 67 մոլ.% մ-նիտրոբենզալդեհիդ պարունակող համապոլիմերը ունի ստերեոռեգուլյար կառուցվածք:

THE SUBSTITUTION (EXCHANGE) REACTION DURING THE CATIONIC COPOLYMERIZATION. THE COPOLYMERIZATION OF α -METHYLSTYRENE WITH *m*-NITROBENZALDEHYDE

A. A. DURGARIAN, Zh. N. TERLEMEZIAM and A. S. GRIGORIAN

The copolymerization of α -methylstyrene with *m*-nitrobenzaldehyde with $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ at -20° and 25°C in toluene and at 50°C in nitrobenzene has been studied. It has been found that the influence of temperature and solvent on the composition of the copolymer is insignificant. No substitution reaction takes place and the *m*-nitrobenzaldehyde molecule adds to its active center if the preceding unit is α -methylstyrene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Э. А. Киракосян, Г. С. Саркисян, Арм. хим. ж., 23, 219 (1970).
2. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, ВМС, А13, 1755 (1971).
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 26, 429 (1973).
4. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Изд. «Мир», М., 1973, стр. 456.
5. С. Aso, S. Togami, T. Kunitake, J. Polymer. Sci., 8, A-1, 1323 (1970).
6. S. Togami, C. Aso, Kobunshi, Kagaku, 27, 522 (1970).
7. Г. Конроу, Успехи органической химии, сб. 2, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 301.
8. L. A. Brooks, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1295 (1944).
9. С. Р. Рафигов, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963, стр. 303.
10. С. Вайбель, Идентификация органических соединений, ИЛ, М., 1957, стр. 287.
11. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», 1972, стр. 125.