

1. Пат. США 2690413 (1954); С. А., 49, 560 d (1955).
2. Яп. пат. 45—14559, 45—14560 (1970).
3. E. Campaigne, P. A. Monroe, B. Arnwine, W. L. Archer, J. Am. Chem. Soc., 75, 988 (1953).
4. E. Proft, G. Solf, J. Prakt. Chem., 24, 38 (1964).
5. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян, ЖОрХ, 13, 2428 (1977).
6. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян, ЖОрХ, 14, 2162 (1978).
7. А. А. Nada, Egypt. J. Chem., 19, 621, 1976 (1978); РЖХ, 1Ж175 (1981).
8. А. М. Саакян, А. А. Спфарян, А. Н. Акопян, Арм. хим. ж., 37, 261 (1984).
9. А. Н. Акопян, С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, ЖОрХ, 15, 1054 (1979).
10. М. В. Рубцов, А. Г. Байчиков, Синтетические химико-фармацевтические препараты, Изд. «Медицина», М., 1971, стр. 65.
11. Юань Чан-е, Яо Дэ-синь, Су Гуй-ин, Ян Фу-цю, Яосюэ сюэбао, Acta pharmas. si.nika 7, 245 (1959). РЖХим., 92528 (1960).

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 578—585 (1984 г.)

УДК 678.13+547.538.141+547.724

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-НИТРОФУРФУРОЛА СО СТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Р. М. БЕГИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 VI 1983

Исследована сополимеризация 5-нитрофурфурола со стиролом при -25 , 0 и 25° в хлорбензоле под действием эфирата трехфтористого бора. Установлено, что 5-нитрофурфурол реагирует за счет альдегидной группы, и что, кроме обычных реакций роста цепи, имеет место реакция замещения концевых 5-нитрофурфуроловых единиц растущей цепи.

Определены константы сополимеризации: при -25° $r_1=0,87$, $C_{22}=0,46$; при 0° $r_1=2,3$, $C_{22}=0,26$; при 25° $r_1=3,15$, $C_{22}=0,44$.

Найдено, что при сополимеризации с α -метилстиролом реакция замещения не протекает.

Табл. 6, библиограф. ссылок 11.

Катионная сополимеризация фурфурола со стиролом при 20 — 70° протекает сложно с участием как альдегидной группы, так и фуранового кольца с образованием черного и, в основном, нерастворимого полимера [1]. Найдено, что фурфурол при -78° в присутствии эфирата трехфтористого бора в дихлорметане не сополимеризуется со стиролом, α -метилстиролом, но сополимеризуется с виниловыми эфирами. С n -толилвиниловым эфиром, 2,3-дигидропираном и дивиниловым эфиром фурфурол полимеризуется только за счет альдегидной группы [2].

Можно было ожидать, что замещение водорода фуранового кольца электроноакцепторными группами увеличит стабильность фуранового кольца относительно электрофильной атаки. В качестве такого соединения исследован 5-нитрофурфурол (5-НФ). Это соединение интересно и тем, что его можно рассматривать как аналог m -нитробензальдегида, при изучении сополимеризации которого со стиролом и α -метил-

стиролом были выявлены интересные закономерности, в частности, наблюдалось участие нитрогруппы при замещении концевых *m*-нитробензальдегидных единиц активного центра [3].

Сополимеризация 5-НФ и стирола проведена при +25, 0 и -25° в хлорбензоле под действием эфирата трехфтористого бора (ЭФБ). Получены желтые растворимые полимеры.

ИК спектроскопические данные показывают, что в реакции участвует только альдегидная группа 5-НФ. В ИК спектре наблюдаются поглощения СН-группы фуранового кольца при 3142, 1260, 1020, 840, фуранового кольца при 1582, 1480, 1380, 975, нитрогруппы при 1360 и 1530 см^{-1} , сильное поглощение вновь образованной $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ связи при 1080 см^{-1} , отсутствует поглощение альдегидной группы при 1680—1720 см^{-1} . Имеются также поглощения стирольных единиц при 3030, 3060, 3085, 1603, 1495, 760, 700 см^{-1} .

ПМР спектр сополимера имеет неразрешенные сдвиги протонов фуранового кольца при δ 6,4—6,8 м. д. и протона $-\text{O}-\text{C}-\text{H}-$ группы

$\begin{array}{c} | \\ \text{R} \end{array}$

при 5—6 м. д.

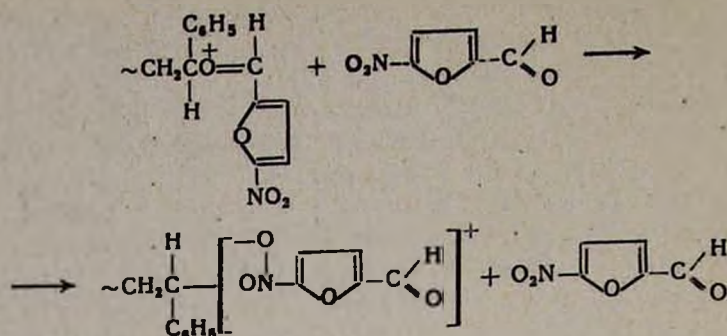
Среднечисловые молекулярные массы сополимеров, полученных при 25° и содержащих 8 и 56 мол. % 5-НФ, определенные эбулиоскопическим методом, соответственно равны $7,2 \cdot 10^3$ и $2,3 \cdot 10^3$. Характеристические вязкости изменяются в пределах 0,041—0,084 дл/г (табл. 1—3).

Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси в хлорбензоле при -25, 0 и 25°, а также от концентрации мономеров в реакционной смеси (табл. 1—3). Из полученных данных следует, что с повышением температуры количество альдегида в сополимере сильно уменьшается, и что при изменении молярной доли 5-НФ в исходной смеси от 0,15 до 0,95 в сополимере она остается ниже 0,5. На основании сказанного можно принять, что 5-НФ не присоединяется к собственному иону ($\gamma_2=0$). Эта закономерность аналогична закономерности сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом [3, 4]. Зависимости состава сополимера от количества растворителя (концентрации мономеров) не наблюдается, из чего следует, что, как и в случае других альдегидов, уменьшение количества альдегида в сополимере с повышением температуры не является следствием обратимости реакции роста цепи. [5].

Полученные данные, как и при сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом, можно объяснить протеканием реакции замещения в стадии роста цепи [3, 4].

Исследование сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом в массе и в растворе показало, что возможно замещение концевых альдегидных единиц растущей цепи молекулами сомономера (стирола) [5], растворителя [6] и замещенной арильной группой ароматического альдегида [3, 4].

Последняя реакция в случае сополимеризации 5-НФ со стиролом заключается в замещении концевого 5-НФ звена активного центра нитрофурановым кольцом 5-НФ. Если принять, что в реакции замещения участвует нитрогруппа 5-НФ (как и в случае *m*-нитробензальдегида), то реакцию замещения можно выразить уравнением (см. реакцию 5):



Однако новая концевая группа активного центра 5-НФ не входит в цепь сополимера, а замещается молекулами стирола или 5-НФ по реакции:

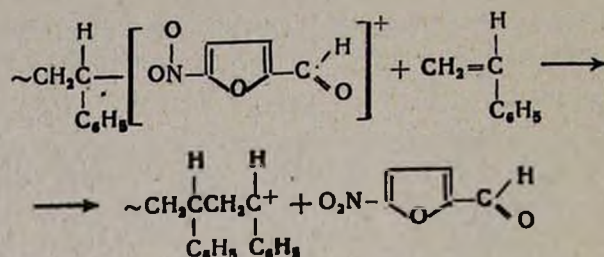


Таблица 1

Сополимеризация 5-НФ со стиролом в хлорбензоле под действием
0,5 мол. % ЭФБ при -25°C

Кол-во молей 5-НФ в исходной смеси $\cdot 10^2$	Мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M_1)	Кол-во хлорбензола, мл	Выход сополимера, %	% N в сополимере	Мол. доля 5-НФ в сополимере (m_1)	Средняя мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M_2)	$[\eta]$ в бензоле при 25° , дл/г
0,26	0,17	1,00	37	1,93 2,26	0,17	0,17	—
0,32	0,24	1,00	40	2,54 2,52	0,20	0,26	0,046
0,50	0,40	1,00	47	3,46 3,51	0,29	0,44	—
0,60	0,50	1,22	20	3,66	0,30	0,52	—
0,60	0,50	2,44	10	3,87 3,50	0,30	0,50	—
0,60	0,50	3,66	31	3,77	0,30	0,54	—
0,60	0,50	2,44	50	4,07	0,33	0,57	—
0,86	0,68	1,50	32	4,37	0,37	0,75	—
0,95	0,81	2,00	15	4,85 5,10	0,42	0,85	—

Известно, что нуклеофильное замещение по S_N2 механизму (реакция 1) у третичного углеводородного атома маловероятно, что подтверждается и в случае сополимеризации 5-НФ с α -метилстиролом (табл. 5).

Таблица 2

Сополимеризация 5-НФ со стиролом в хлорбензоле под действием
0,5 мол. % ЭФБ при 0°C

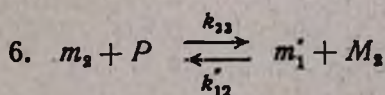
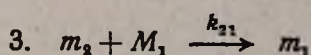
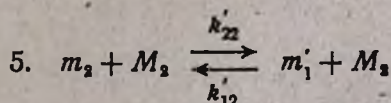
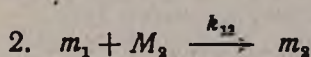
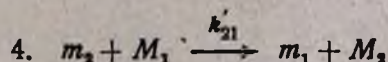
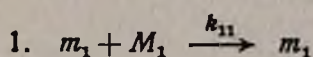
Кол-во молей 5-НФ в исходной смеси · 10 ³	Мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M ₂)	Кол-во хлорбензола, мл	Выход сополимера, %	% N в сополимере	Мол. доля 5-НФ в сополимере (m ₁)	Средняя мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M ₁)	[η] в бензоле при 25°, дл/г
0,354	0,16	1	53	1	0,08	0,18	—
0,354	0,25	1	47	1,42	0,12	0,30	0,067
0,60	0,50	2,44	13	2,54	0,21	0,52	0,042
0,60	0,50	3,66	13	2,30	0,19	0,53	—
0,85	0,65	1,5	37	3,84	0,32	0,74	0,055
1,06	0,80	2,0	7	4,30	0,35	0,80	—

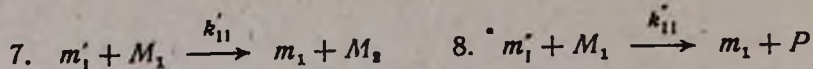
Таблица 3

Сополимеризация 5-НФ со стиролом в хлорбензоле под действием
0,5 мол. % ЭФБ при 25°C

Кол-во молей 5-НФ в исходной смеси · 10 ³	Мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M ₂)	Кол-во хлорбензола, мл	Выход сополимера, %	% N в сополимере	Мол. доля 5-НФ в сополимере по % N (по % C) (m ₂)	Средняя мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M ₂)	[η] в бензоле при 25°, дл/г
0,39	0,30	0,80	42	1,25	0,10	0,36	0,084
0,39	0,30	1,60	36	1,22	0,10	0,35	0,068
				1,42			
0,60	0,50	1,22	22	1,93	0,16	0,56	—
				(81,4)	(0,16)		
0,60	0,50	2,44	3	2,03	0,16	0,50	—
0,60	0,50	3,66	10	2,16	0,17	0,50	—
0,80	0,70	1,62	15	(78,2)	(0,22)	0,72	—
0,80	0,70	3,24	13	2,64	0,2	0,71	0,041
				2,36			
0,94	0,85	2,0	7	3,30	0,27	0,85	—

Рассмотрена следующая схема реакции роста цепи:





где m_1 , m_1' и m_1'' — активные центры, содержащие в качестве концевых единиц стирол, нитрофурановое кольцо и растворитель, соответственно; m_2 — альдегидные активные центры; M_1 — стирол; M_2 — альдегид; P — растворитель.

На основании этой схемы и принимая $k_{11}/k_{13} = k_{11}'/k_{12}' = k_{11}''/k_{12}'' = r_1$ [6], получено следующее уравнение состава сополимера [3]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C_{21} + r_1 C_{22} + r_1 (1 + C_{21}) S + r_1 C_{23} S_1 \quad (1)$$

где :

$$r_1 = k_{11}/k_{13}, \quad C_{21} = k_{21}'/k_{21}, \quad C_{22} = k_{22}'/k_{21},$$

$$C_{23} = k_{23}/k_{21}, \quad S = [M_1]/[M_2], \quad S_1 = [P_1]/[M_2]$$

Из данных табл. 1—3 следует, что составы сополимеров не зависят от количества хлорбензола, следовательно, во всех случаях $C_{23} \approx 0$. Имея в виду, что стирол, как замещающий агент, мало отличается от хлорбензола и что при сополимеризации *м*-нитробензальдегида со стиролом в интервале от —30 до 50° $C_{21} = 0$ [3, 4], можно принять, что скорость замещения концевой альдегидной единицы активного центра стиролом практически равна нулю $C_{21} = 0$. Таким образом, в случае сополимеризации 5-НФ со стиролом в исследованных условиях можно использовать следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 C_{22} + r_1 S$$

С использованием этого уравнения и данных табл. 1—3 графически определены константы сополимеризации r_1 и C_{22} . Эти данные совместно с данными, известными в литературе, приведены в табл. 4, из которой следует, что, как и в случае *м*-нитробензальдегида, с повышением температуры значение r_1 увеличивается. Согласно полученным данным, энергия активации реакции 1 на 15,5 кДж/моль больше энергии активации реакции 2, т. е. $E_{11} - E_{12} = 15,5$ кДж/моль (по данным табл. 4, в случае *м*-нитробензальдегида $E_{11} - E_{12} = 17,7$ кДж/моль). Отношение предэкспонентов в случае 5-НФ $A_{11}/A_{12} = 3,8 \cdot 10^3$, т. е. и энергия активации, и предэкспонент в случае реакции 1 больше, чем в случае реакции 2.

Относительная активность 5-НФ по сравнению с другими альдегидами низка, но сравнима с активностью стирола при низких температурах.

Сравнение значений константы C_{22} (табл. 4) показывает, что, в отличие от других исследованных альдегидов, в случае 5-НФ она практически не зависит от температуры. В случае других альдегидов значение константы C_{22} около 0° и ниже всегда приблизительно равно нулю, а выше 0° сильно изменяется с температурой, и энергия активации реак-

ции замещения (реакция 5) больше энергии активации реакции присоединения (реакция 3). Это различие, вероятно, можно объяснить большей нуклеофильностью нитрофуранового кольца по сравнению с замещенными бензольными кольцами.

Таблица 4

Константы сополимеризации стирола с ароматическими альдегидами

Альдегид	Катализатор	Растворитель	Температура, °C	r_1	C_{21}	iC_{21}	Литература
5-Нитрофурфурол	ЭФБ	хлорбензол	-25	0,87	0	0,46	
"	"	"	0	2,30	0	0,26	
"	"	"	25	3,15	0	0,44	
Бензальдегид (БА)	"	толуол	0	0,27	0	0	
"	"	—	50	0,27 ^а	0,5 ^а	0 ^а	[7]
"	"	"	"	0,40 ^б	0,04 ^б	1,15 ^б	[3]
м-Нитробензальдегид	"	толуол	-30	0,40	0	0	[4]
"	"	бензол	2	0,43	0	0	[4]
"	"	толуол	0	1,52	0	0	[8]
"	"	—	50	1,30	0	1,54	[3]
"	SbCl ₃	—	50	1,0 ^в	0	1,70 ^в	[3]
"	"	—	22±2	0,90 ^в	0	1,60 ^в	[3]
о-Нитробензальдегид	ЭФБ	толуол	0	0,43	0	0	[4]
"	"	толуол	0	0,80	0	0	[8]
"	"	—	50	0,66	0	3,2	[4]
м-Хлорбензальдегид	ЭФБ	—	50	0,85	0,14	0,46	[3]
м-Метоксибензальдегид	"	—	50	0,60	1,0 ^в	1,67 ^в	[3]

а. рассчитаны с учетом того, что бензольное кольцо БА не замещает концевую бензальдегидную единицу активного центра.

б. рассчитаны при условии, что бензольное кольцо БА замещает концевую БА единицу активного центра, и константа реакции замещения равна константе реакции замещения бензола.

в. константы рассчитаны, принимая, что $C_{21}=0$.

Как и в случае м-нитробензальдегида, при сополимеризации 5-НФ с α -метилстиролом не наблюдается зависимости состава сополимера от температуры (табл. 5), что является подтверждением протекания реакции замещения (обмена) в стадии роста цепи при сополимеризации со стиролом, которая в случае α -метилстирола маловероятна [9].

Интересны данные, полученные Кунитакэ [2] при сополимеризации 2,3-дигидропирана и дивинилового эфира с фурфуролом при -78°. Ими показано, что количество фурфурола в сополимере (при варьировании состава исходной смеси в больших пределах), как и в нашем случае, остается ниже 50 мол. %. Эти данные можно количественно объяснить, принимая протекание реакции замещения концевых фурфурольных единиц активного центра молекулами сомономеров или фурановым кольцом

фурфурола или обеих реакций одновременно. На основании уравнения $1 + C_{23} = 0$ графическим способом определены

$$1 + C_{21} + r_1 C_{22} = 1,43 \quad \text{и} \quad r_1 (1 + C_{21}) = 0,03.$$

В табл. 6 сопоставлены рассчитанные и полученные в [2] экспериментальные значения составов сополимеров. Совпадение удовлетворительное.

Таблица 5

Сополимеризация 5-НФ с α -метилстиролом в хлорбензоле (1 мл) под действием ЭФБ (1 мол. %)

Мол. доля 5-НФ в исходной смеси (M_1)	% N в сополимере	Мол. доля 5-НФ в сополимере (m_1)	Температура сополимеризации ($^{\circ}\text{C}$)
0,138	1,11 1,12	0,10	0
0,63	4,78 4,88	0,44	0
0,14	0,95 0,87	0,08	-25
0,63	4,48 4,16	0,40	-25

Таблица 6

Сопоставление расчетных данных с экспериментальными при сополимеризации фурфурола с 2,3-дигидропираном [2]

Мол. доля фурфурола в исходной смеси	Мол. доля фурфурола в сополимере	
	определенная	рассчитанная
0,770	0,39 (0,38)	0,41
0,625	0,42 (0,41)	0,41
0,525	0,41 (0,37)	0,41
0,360	0,42	0,40
0,218	0,44	0,40
0,100	0,37	0,37

Экспериментальная часть

5-НФ получен по [10] и очищен 2-кратной перегонкой под вакуумом в атмосфере азота (т. кип. $127-128^{\circ}/5-6$ мм). Очистка стирола [5], хлорбензола [3] и ЭФБ [5] проведена известными методами.

Сополимеризация 5-НФ со стиролом. Сополимеризация проведена в ампулах в атмосфере азота. При температуре сополимеризации к исходной смеси добавлен хлорбензольный раствор ЭФБ (0,5 мол. % на сумму количеств молей мономеров). Сополимеризация остановлена добавлением этанольного раствора аммиака (5 молей аммиака на 1 моль ЭФБ). Сополимеры переосаждены дважды. При исходных смесях, богатых стиролом, растворитель—бензол, осадитель—этиловый спирт, при исходных смесях, богатых 5-НФ, растворитель—ацетон, осадитель—66,7 об. % водный этанол. Сополимеры высушены при $50^{\circ}/5$ мм в вакуум-сушильном шкафу.

Составы сополимеров рассчитаны по содержанию азота, определенного по методу Дюма.

Характеристические вязкости сополимеров определены вискозиметром Убеллоде [11], среднечисловые молекулярные массы сополимеров—методом эбулиоскопии (растворитель—ацетон).

ПМР спектр снят на приборе «Hitachi Perkin Elmer» 60 МГц в смеси ацетона с четыреххлористым углеродом.

Ուսումնասիրված է 5-նիտրոֆորֆուրոլի համապոլիմերացումը ստիրոլի հետ-25, 0 և 25°-ում քլորբենզոլում բորի ֆտորիդի եթերատի ազդեցությամբ:

Դտնված է, որ 5-նիտրոֆորֆուրոլը համապոլիմերանում է ալդեհիդային խմբի հաշվին և շղթայի աճի սովորական ռեակցիաներից բացի ընթանում է աճող շղթայի ծայրային 5-նիտրոֆուրֆուրոլային միավորների տեղակալում: Որոշված են համապոլիմերացման հաստատունները:

COPOLYMERIZATION OF 5-NITROFURFUROL WITH STYRENE

A. H. DURGARIAN and R. M. BEGINIAN

The copolymerization of 5-nitrofurfurol with styrene by the action of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ has been studied in chlorobenzene solutions at $-25, 0$ and 25°C . It has been found that 5-nitrofurfurol reacts on account of its aldehyde groups and substitution of 5-nitrofurfurol terminal units in the growing chain takes place along with usual reactions of chain growth. The copolymerization constants have been determined and literature data concerning the copolymerization of 2,3-dihydropyran with furfurol have been explained by the evidence of substitution reactions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, З. А. Киракосян, Г. С. Саркисян, ВМС, А10, 303 (1968).
2. Т. Kunitake, U. Yamaguchi, Ch. Aso, Makromol. Chem., B172, 85 (1973).
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Ж. Н. Терлемезян, Арм. хим. ж., 31, 381 (1978).
4. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 765 (1980).
5. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, З. А. Киракосян, Г. С. Саркисян, Арм. хим. ж., 23, 219 (1970).
6. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, ВМС, А13, 1755 (1971).
7. Т. Асо, С. Тагами, Т. Кунитакэ, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 23, 63 (1966); РЖХ, 19С, 154 (1966).
8. С. Тагами, Т. Асо, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 27, 922 (1970).
9. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, А. С. Григорян, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Тезисы кратк. сообщ., Ташкент, 2, 178 (1978).
10. О. Ф. Гинсбург, А. А. Петров, Лабораторные работы по органической химии, 3-е изд., Изд. «Высшая школа», М., 1974, стр. 94.
11. С. Р. Рафикос, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебов, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 303.