

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 14

1975

УДК 541.64:547.538.141

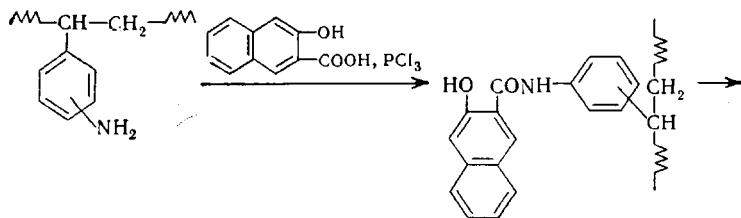
ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ АМИНОСТИРОЛОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ СО СТИРОЛОМ

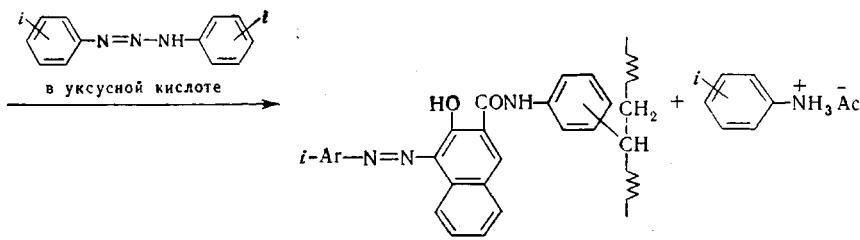
A. П. Доня, А. М. Шур

Осуществлен синтез полиазокрасителей химической модификацией гомо- и сополимеров аминостиролов переводом их в полиазотолы и дальнейшей обработкой триазенами в уксусной кислоте при 60°. Степень превращения зависит от состава соответствующих полимеров и от положения NH₂-группы. Выявлена аналогичность влияния реакционноспособности замещенных диазокатионов в азосочетании последних с низко- и высокомолекулярными азотолами.

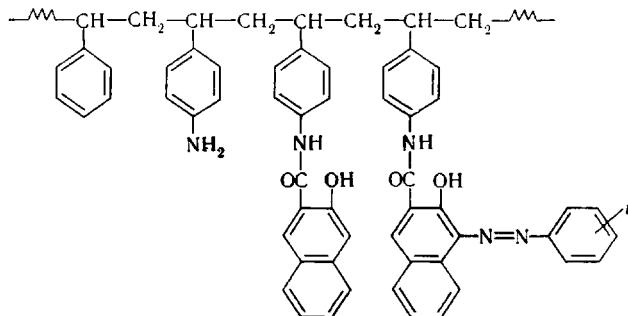
Полимеры и сополимеры на основе *n*- и *m*-аминостиролов являются интересными объектами для целей направленной химической модификации реакциями в цепях по аминогруппе. С этой точки зрения и в целях получения структурноокрашенных полимеров большой интерес представляет реакция таких полимеров с 2-окси-3-нафтоиной кислотой в присутствии PCl₃ с последующим взаимодействием полученных полиазотолов с диазосоединениями. Так как реакции в цепях стерически затруднены из-за свернутости макромолекул, а азосочетание полимерных азосоставляющих с диазосоставляющими проводится в стандартных условиях при низких температурах, когда скорость процесса невелика, общая глубина полимераналогичных превращений с выходом структурноокрашенных полимеров незначительна [1]. Подобные окрашенные продукты могут быть синтезированы сополимеризацией бесцветных мономеров с окрашенными, однако последние малодоступны [2].

Мы видоизменили предложенную ранее методику введением в реакцию азосочетания вместо обычных диазосоставляющих их стойких форм — триазенов, что позволило провести азосочетание в уксуснокислой среде при 60° с большой глубиной превращения. Представляло интерес получить сведения о влиянии состава сополимеров и положения аминогруппы в кольце на скорость указанных полимераналогичных превращений. С этой целью мы расширили круг объектов исследования, взяв в качестве исходных не только гомополимеры *n*- и *m*-аминостиролов, но и серию их сополимеров со стиролом различного состава.





Представим участок цепи макромолекул структурноокрашенного сополимера (полиазокрасителя) в виде набора элементарных звеньев:



в котором имеются звенья стирола, немодифицированные аминостирольные звенья, модифицированные реакцией с 2-окси-3-нафтоной кислотой аминостирольные звенья (азотольные) и модифицированные взаимодействием с соответствующими триазенами азотольные звенья (звенья i -го азокрасителя). Введем буквенные обозначения следующих величин: j – индекс исходного сополимера аминостирола и стирола; i – индекс заместителя в элементарном звене азокрасителя; O – содержание азота в элементарном звене стирола (%); 11,76% – содержание азота в элементарном звене аминостирола; 4,84 – содержание азота в элементарном азотольном звене (%); N_j – содержание азота в i -м звене азокрасителя (%); N_j' – содержание азота (%) в исходном j -сополимере; N_j'' – содержание азота (%) в j -м полиазотоле, полученным из j -го сополимера; N_{ji} – содержание азота (%) в ji -м полиазокрасителе; z_j – доля элементарных азотольных звеньев в j -м полиазотоле; x_{ji} – доля элементарных звеньев i -го азокрасителя в ji -м полиазокрасителе.

Вышеприведенное позволяет записать систему двух уравнений

$$\begin{cases} \left(1 - \frac{N_j}{11,76}\right) O + \left(\frac{N_j}{11,76} - z_j\right) 11,76 + z_j 4,84 = N_j' \\ \left(1 - \frac{N_j}{11,76}\right) O + \left(\frac{N_j}{11,76} - z_j\right) 11,76 + (z_j - x_{ji}) 4,84 + x_{ji} N_i = N_{ji} \end{cases}$$

Решая эту систему относительно z_j и x_{ji} , получим

$$z_j = \frac{N_j - N_j'}{11,76 - 4,84} \quad \text{и} \quad x_{ji} = \frac{N_{ji} - N_j'}{N_i - 4,84},$$

где N_j , N_j' и N_{ji} – экспериментальные значения содержания азота (среднее из трех определений по Дюма).

Взяв отношения

$$\alpha = \frac{z_j 11,76}{N_j} 100 \quad \text{и} \quad \beta = \frac{x_{ji}}{z_j} 100,$$

нашли соответственно глубины полимераналогичного анилидирования в полученных j -х полиазотолах и полимераналогичного азосочетания в ji -х полиазокрасителях.

Экспериментальные данные и результаты вычисления z_j , x_{ji} , α и β по указанным формулам представлены в табл. 1 и 2. Анализ данных показывает, что первичная модификация цепей полиаминостиролов и сополимеров аминостиролов со стиролом по аминогруппе в реакции с 2-окси-3-нафтоной кислотой в присутствии PCl_3 протекает в принятых условиях

Таблица 1

Характеристика гомополимеров *n*- и *m*-аминостиролов и их сополимеров со стиролом, а также полиазотолов и полиазокрасителей*

<i>j</i>	Положение NH ₂ -группы	N' _j	[η] _{**} , θ _{41/2}	N' _j <i>z</i>	N' _j <i>z</i>	N _{j,j} /x _{ji} при <i>i</i>											
						<i>n</i> -NO ₂	<i>m</i> -NO ₂	o-Cl	<i>m</i> -Cl	<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -OCH ₃	<i>o</i> -OCH ₃	<i>o</i> -OCH ₃	H	<i>m</i> -CH ₃	<i>n</i> -CH ₃	<i>n</i> -OCH ₃
I	пара	9,28	0,408	4,64	0,670	8,96 0,543	8,79 0,523	7,48 0,509	7,04 0,482	6,94 0,462	6,86 0,435	6,92 0,445	6,69 0,402	6,88 0,382	6,66 0,368	6,48 0,335	6,28 0,321
		8,20	0,337	4,29	0,564	7,74 0,434	7,61 0,418	6,32 0,406	6,20 0,384	6,12 0,367	6,04 0,344	6,09 0,327	5,90 0,316	6,04 0,299	5,87 0,288	5,74 0,259	5,55 0,248
II		6,92	0,299	3,83	0,447	6,39 0,322	6,28 0,308	5,32 0,299	5,23 0,281	5,17 0,268	5,10 0,250	5,13 0,237	4,99 0,228	5,11 0,219	4,98 0,210	4,86 0,187	4,74 0,178
		4,78	0,253	2,90	0,272	4,26 0,171	4,20 0,163	3,69 0,158	3,63 0,147	3,59 0,138	3,55 0,128	3,56 0,119	3,48 0,114	3,54 0,109	3,47 0,103	3,39 0,089	3,33 0,084
V		3,79	0,246	2,38	0,203	3,33 0,119	3,28 0,113	2,93 0,109	2,89 0,101	2,85 0,095	2,82 0,087	2,82 0,081	2,77 0,077	2,81 0,073	2,76 0,069	2,70 0,058	2,66 0,054
		8,39	0,344	5,03	0,485	7,53 0,315	7,46 0,305	6,50 0,295	6,43 0,281	7,22 0,271	7,16 0,257	7,23 0,247	7,05 0,237	7,21 0,228	7,04 0,218	6,94 0,203	6,79 0,194
VI	мета	9,50	0,416	5,53	0,573	8,63 0,390	8,54 0,378	7,36 0,367	7,27 0,349	7,22 0,338	7,16 0,321	7,23 0,309	7,05 0,298	7,21 0,286	7,04 0,275	6,94 0,258	6,62 0,246
		7,07	0,308	4,49	0,372	6,24 0,219	6,18 0,212	5,51 0,205	5,46 0,193	5,42 0,186	5,38 0,175	5,41 0,167	5,31 0,160	5,38 0,152	5,29 0,145	5,23 0,134	5,13 0,126
IX		4,97	0,257	3,42	0,224	4,31 0,112	4,27 0,107	3,93 0,103	3,90 0,096	3,88 0,091	3,85 0,085	3,86 0,080	3,81 0,076	3,84 0,071	3,79 0,067	3,75 0,060	3,70 0,056
		4,00	0,250	2,85	0,166	3,46 0,076	3,43 0,073	3,20 0,070	3,17 0,065	3,14 0,061	3,14 0,056	3,00 0,053	3,10 0,050	3,12 0,046	3,09 0,043	3,06 0,038	3,03 0,035
Поли- <i>n</i> - аминости- рол	—	11,74	0,459	5,12	0,959	12,13 0,883	11,90 0,854	9,28 0,835	9,09 0,796	8,94 0,768	8,83 0,729	8,96 0,700	8,59 0,681	8,94 0,652	8,59 0,633	8,33 0,585	8,00 0,566
		11,74	0,472	6,09	0,819	11,23 0,647	11,10 0,631	9,15 0,615	9,03 0,590	8,95 0,574	8,89 0,549	9,01 0,533	8,72 0,516	9,02 0,500	8,74 0,483	8,61 0,459	8,34 0,442

* Приведенные данные получены в экспериментальных условиях с использованием навесок гомополимеров *n*- и *m*-аминостиролов и их сополимеров со стиролом (I—X), содержащих разные количества (0,01 моля) аминостирольных звеньев.

** Определение [η] проводили в ДМФ при 25° по методике [3].

Таблица 2

Глубина полимераналогичного анилидирования и азосочетания при синтезе полиазокрасителей

<i>j</i>	α	Значения β при <i>i</i>											
		<i>n</i> -NO ₂	<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -Cl	<i>n</i> -Cl	<i>m</i> -OCH ₃	<i>o</i> -CH ₃	<i>o</i> -OCH ₃	H	<i>n</i> -CH ₃	<i>n</i> -CH ₃	<i>n</i> -OCH ₃	
I	85	81	78	76	72	69	65	62	60	57	55	50	48
II	81	77	74	72	68	65	61	58	56	53	51	46	44
III	76	72	69	67	63	60	56	53	51	49	47	42	40
IV	67	63	60	58	54	51	47	44	42	40	38	33	31
V	63	59	56	54	50	47	43	40	38	36	34	29	27
VI	71	68	66	64	61	59	56	54	52	50	48	45	43
VII	68	65	63	61	58	56	53	51	49	47	45	42	40
VIII	62	59	57	55	52	50	47	45	43	41	39	36	34
IX	53	50	48	46	43	41	38	36	34	32	30	27	25
X	49	46	44	42	39	37	34	32	30	28	26	23	21
Поли- <i>n</i> -аминостирол	96	92	89	87	83	80	76	73	71	68	66	61	59
Поли- <i>m</i> -аминостирол	82	79	77	75	72	70	67	65	63	61	59	56	54
pK _a замещенных анилина [4]	—	1,02	2,50	2,64	3,34	3,98	4,20	4,39	4,49	4,58	4,69	5,12	5,29

до глубины от 50 до 96% и находится в зависимости от состава сополимера. Вторичная модификация полученных полиазотолов в реакции азосочетания с триазенами идет до глубины от 21 до 92% и зависит как от состава сополимеров, так и от природы заместителя в диазокатионе.

Сопоставление результатов исследований модификации гомополимеров *n*- и *m*-аминостиролов и сополимеров их со стиролом показывает, что по мере «разбавления» цепей макромолекул гомополимеров фрагментами из стирольных звеньев, не несущих активных функциональных групп, степень полимераналогичного анилидирования (α) и азосочетания (β) уменьшается и тем значительнее, чем ниже в сополимере содержание NH₂-групп. Реакционноспособность сополимеров *n*- и *m*-аминостиролов и стирола в реакции с 2-окси-3-нафтойной кислотой и взаимодействие введенных таким образом в макромолекулы азотильных групп с триазенами уменьшается с обогащением сополимеров стирольными звеньями. Так как в опытах были использованы навески сополимеров, содержащие эквимолярные количества аминостирольных звеньев, то, по-видимому, этот экспериментальный факт можно объяснить тем, что стирольное окружение аминостирольных или азотильных групп понижает их реакционную способность. Вероятно, в микроблоках аминостирольных или азотильных звеньев избирательно сорбируются молекулы триазена или их реакционность в таком окружении выше, чем в стирольном. Кроме того, замещенные группы могут ускорить превращение соседних звеньев. Все эти факторы будут ослабевать с обогащением сополимеров стиролом.

Необходимо отметить, что наряду с рассредоточением реакционных групп в макромолекулах на степень указанных полимераналогичных превращений оказывает существенное влияние доступность этих групп. Это отчетливо видно при сопоставлении значений α и β для серий сополимеров *n*-аминостирола (I–V) и *m*-аминостирола (VI–X) и стирола, а также поли-*n*- и поли-*m*-аминостирола. Более низкие значения степеней превращения у вторых в сравнении с первыми мы объясняем меньшей доступностью и экранированием реакционноспособных групп за счет бо-

лее выраженной конформационной свернутости цепей макромолекул сополимеров *m*-аминостирола. К аналогичному выводу мы пришли при изучении ряда других полимераналогичных превращений в цепях сополимеров *n*- и *m*-аминостиролов [5–7].

Монотонное понижение значений β у обеих серий сополимеров при переходе от электроноакцепторных к электронодонорным заместителям в диазокатионе согласуется с общими представлениями [8] о механизме азосочетания низкомолекулярных соединений и находится в соответствии с изменением в ряду констант основности pK_a *i*-замещенных анилина.

Полимеры и сополимеры аминостиролов получали по методике [9]. Константы аминостиролов: *m*-изомер — т. кип. 93–94°/8 тор, pD^{20} 1,6000; *n*-изомер — т. кип. 79–81°/2,5 тор, pD^{15} 1,6192 [10]. Свежеперегнанный стирол имел т. кип. 145–146°, pD^{25} 1,5439. В ИК-спектрах мономерных и полимерных аминостиролов и их сополимеров со стиролом присутствовали четкие полосы поглощения при 3390 и 3460 см^{-1} (таблетки с KBr), характерные для первичных аминогрупп. 2-Окси-3-нафтоиную кислоту и замещенные анилина использовали марки ч.д.а. с последующей перекристаллизацией или перегонкой.

Полиазотолы получали нагреванием при 105° с интенсивным перемешиванием смеси 1,19 г (0,01 моля) гомополимеров *n*- или *m*-аминостиролов (или соответствующих навесок сополимеров I–X, содержащих 1,19 г аминостирольных звеньев) с 1,88 г (0,01 моля) 2-окси-3-нафтоиной кислоты в 60 мл сухого толуола с добавлением по каплям 0,5 г (0,0036 моля) коммерческого PCl_3 в течение 3 час. Охлажденный продукт промывали на фильтре толуолом, эфиrom и водой порциями по 40 мл. Полученные полиазотолы (пробы их высушивали и анализировали на азот) влажные кипятили в растворе NaOH (2 г на 100 мл воды) и в таком виде использовали в реакции азосочетания с триазенами.

Триазены получали по методике [11] из таких количеств исходных веществ, чтобы выходы их составляли 0,01 моля. Выделенные фильтрованием замещенные триазены (влажные) растворяли в 100 мл уксусной кислоты и в таком виде использовали для азосочетания. В ИК-спектрах предварительно высущенных и очищенных триазенов (таблетки с KBr) имеются четкие полосы при 1250–1260 см^{-1} ($-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-$) [12].

Азосочетание проводили в растворе при 60° в течение 1 часа. Осажденные водой (300 мл) полиазокрасители промывали на фильтре CH_3OH и Et_2O , тщательно высушивали и анализировали на азот. Они интенсивно окрашены от ярко-красного до темно-фиолетового цвета, плохо растворимы в органических растворителях (слабо в ДМФ). В отличие от исходных гомополимеров и сополимеров аминостиролов в ИК-спектрах полимерных азотолов и азокрасителей присутствует интенсивная полоса поглощения при 1710–1720 см^{-1} (колебания CO-групп).

Макеевский инженерно-строительный
институт
Кишиневский государственный
университет

Поступила в редакцию
5 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Доня, А. М. Шур, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 584, 1970.
2. А. М. Шур, А. П. Доня, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 12, 699, 1967.
3. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 8, 1336, 1966.
4. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964, стр. 139.
5. А. М. Шур, А. П. Доня, Изв. АН МССР, серия биологии и химич. н., 1968, № 6, 51.
6. А. П. Доня, А. М. Шур, М. К. Пактер, А. Ф. Щербаков, А. А. Антонов, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 14, 1411, 1971.
7. А. П. Доня, А. М. Шур, М. К. Пактер, А. Ф. Щербаков, А. А. Антонов, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 16, 1306, 1973.
8. П. Сайкс, Механизмы реакций в органической химии, «Химия», 1971, стр. 125.
9. А. М. Шур, А. П. Доня, Высокомолек. соед., Б10, 198, 1968.
10. А. М. Шур, Н. А. Барба, А. П. Доня, В. И. Спектор, М. А. Рехтер, Ученые записки Кишиневск. ун-та, 85, 38, 1965.
11. Р. Gries, Liebigs Ann. Chem. 137, 58, 1866.
12. В. Я. Починок, Триазены, Киевский ун-т, 1968, стр. 137.