

УДК 541.64:547.678.3

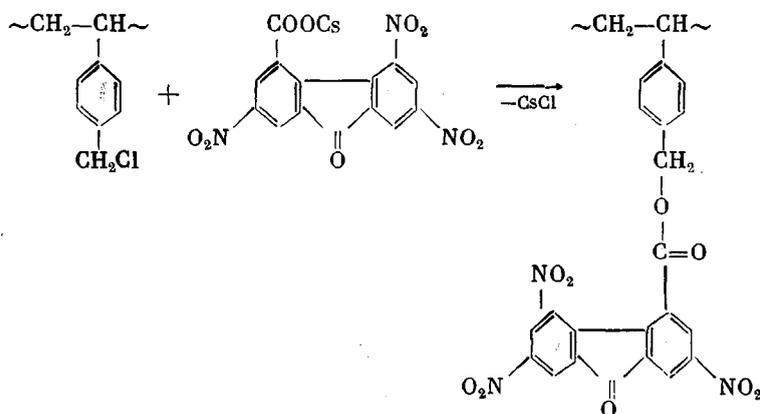
**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИ-*n*-ВИНИЛБЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА
2,5,7-ТРИНИТРОФЛУОРЕНОН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Пашкин И. И., Тверской В. А., Грехова Н. Г.,
Андреевский А. М., Праведников А. Н., Струкова М. П.*

Взаимодействием цезиевой соли 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты с хлорметилированным полистиролом синтезированы электроноакцепторные сополимеры с боковыми 2,5,7-тринитрофлуореноновыми группами. Показано, что в этих сополимерах образуется внутримолекулярный комплекс с переносом заряда между тринитрофлуореноновыми группами и непрореагировавшими при модификации звеньями полистирола.

Среди полимеров, содержащих электроноакцепторные группы, в последние годы привлекают внимание нитрофлуоренсодержащие полимеры [1], применяемые в композициях для электрофотографического способа записи информации [2]. В работах [3-6] описаны синтез и свойства флуорен- и флуоренонсодержащих полимеров. В ряде исследований [3, 7, 8] показано, что комплексы с переносом заряда с участием этих соединений по своим свойствам отличаются от аналогичных комплексов модельных флуореновых соединений: происходит bathochromный сдвиг максимума полосы переноса заряда, возрастает константа равновесия комплексообразования. В вышеперечисленных работах полимеры получали полимеризацией соответствующих флуоренсодержащих мономеров или конденсацией хлорангидридов флуоренондикарбоновых кислот с диолами. В то же время известно [9, 10], что конденсация солей щелочных металлов органических кислот с полимерами, содержащими подвижный галоген, в мягких условиях приводит к образованию с высоким выходом сложных эфиров.

В настоящей работе предпринята попытка введения флуореновых фрагментов в хлорметилированный полистирол (ХМПС) взаимодействием последнего с цезиевой солью 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты (ЦТНФ)



ИК-спектры низкомолекулярных соединений сняты в таблетках КВг, а полимеров в пленках на КВг-стеклах на спектрофотометре UR-10. Электронные спектры

поглощения полимеров и модельных соединений сняты на спектрофотометре «Spectord UV-VIS» в растворе в 1,4-диоксане. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках «Silufol UV-254». Растворители очищали и сушили по известным методам [11].

ПС с $\bar{M}_w=5,3 \cdot 10^4$ (А) и $3 \cdot 10^4$ (В) и $\bar{M}_n=870$ (В) получен радикальной полимеризацией, последний в присутствии CCl_4 . Хлорметилирование ПС проводили по методике, описанной в работе [12], обработкой ПС монохлорметилловым эфиром. Были получены образцы ХМПС со степенью хлорметилирования 84, 74 и 100 мол.% на основомоль соответственно для образцов ПС А, В и В. 2,5,7-Тринитрофлуоренон-4-карбоновую кислоту (ТНФК) синтезировали по методике, описанной в работе [13]. ЦТНФ получали из ТНФК и гидроксида цезия в метаноле. Выход соли составлял 90%. В ИК-спектре соли имеется полоса поглощения карбонилла карбоксилатной группы 1630 см^{-1} (соответствующая полоса кислоты 1700 см^{-1}).

Все опыты по модификации ХМПС проводили в ДМСО при 70° . В ходе реакции осадок ЦТНФ исчезал, цвет раствора менялся от темно-желтого до темно-коричневого и выпадал осадок хлористого цезия. По окончании реакции полимеры осаждали водой, промывали метанолом. Окончательную очистку от низкомолекулярных примесей проводили переосаждением из раствора в диоксане метанолом с последующей промывкой ацетоном или теплым бензолом. По данным ТСХ в полимерах отсутствовали примеси низкомолекулярных флуоренонсодержащих соединений.

Как видно из таблицы, замещение хлора на флуореноновый фрагмент проходит до высоких степеней независимо от степени полимеризации исходного ХМПС. Однако модификация сопровождается деструкцией сополимера, о чем свидетельствует понижение средней степени полимеризации полимеров после присоединения флуореноновых фрагментов. Так, для полимера, полученного в опыте 3, $\bar{M}_n=5,7 \cdot 10^3$, тогда как исходный ПС имеет $\bar{M}_w=5,3 \cdot 10^4$.

На малых глубинах превращения (опыт 1) наблюдается вполне удовлетворительное совпадение степеней замещения, рассчитанных по данным анализа на содержание азота, хлора и углерода. С увеличением времени реакции значения степени замещения, рассчитанные по содержанию в полимере этих элементов, не совпадают, что свидетельствует о прохождении побочных реакций, изменяющих качественный состав звеньев полимеров.

В ИК-спектрах синтезированных флуоренонсодержащих полимеров по сравнению со спектрами исходных образцов ХМПС появляются полосы поглощения сложной эфирной группы (в виде плеча) 1735 см^{-1} , карбо-

Синтез флуоренонсодержащих полимеров

Опыт, №	ПС	Степень хлорметилирования ПС, мол.%/основомоль	Время реакции, ч	Количество флуоренонсодержащих звеньев, мол.%/основомоль
1	А	84	3	5
2	А	84	9	75
3	А	84	37	82
4	В	74	18	73
5	В	100	27	84

нила флуоренона 1750 см^{-1} , нитрогруппы $1350, 1550 \text{ см}^{-1}$; заметно уменьшается интенсивность сигналов, соответствующих колебаниям связи С—С (750 и 845 см^{-1}).

В электронных спектрах полимеров появляется интенсивная полоса поглощения в ближней УФ-области. Спектры полимеров в области $37\,000$ — $20\,000 \text{ см}^{-1}$ идентичны спектрам модельных *n*-пропилового и бензилового эфиров ТНФК: имеется интенсивная полоса поглощения с максимумом $35\,000 \text{ см}^{-1}$ и слабовыраженные максимумы поглощения $30\,480$ и $28\,480 \text{ см}^{-1}$.

Синтезированные тринитрофлуоренонсодержащие полимеры хорошо растворимы в ТГФ, диоксане, ДМФ, ДМСО и нерастворимы в ацетоне, хлороформе, бензоле, толуоле. Они образуют жесткие хрупкие пленки, имеющие плохую адгезию к металлу и стеклу. В отличие от модельных

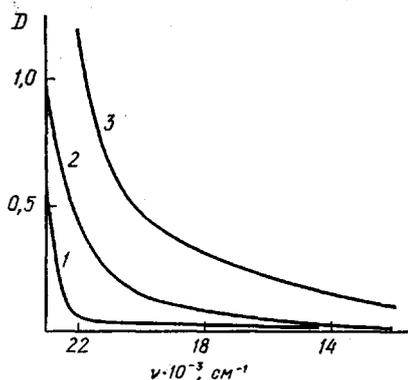


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов *n*-пропилового эфира ТНФК ($c=4,48$ г/л) (1); полимера опыта 5 ($c=4,66$ г/л) (2), полимера опыта 4 ($c=4,52$ г/л) (3)

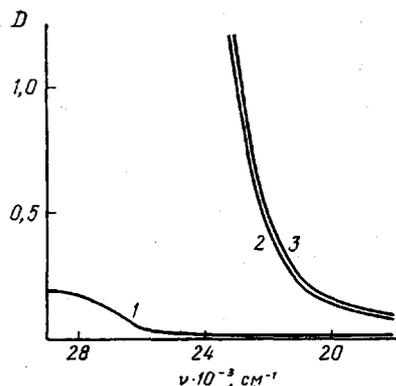


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов ПС ($c=26,04$ г/л) (1), полимера опыта 5 ($c=5,13$ г/л) (2), смеси полимера опыта 5 ($c=5,13$ г/л) с ПС ($c=26,04$ г/л) (3)

соединений, окрашенных в слабо-желтый цвет, флуоренонсодержащие полимеры имеют более глубокую, вплоть до коричневой, окраску. Электронные спектры растворов полимеров характеризуются монотонным спадом поглощения, простирающимся на всю видимую область спектра, в то время как раствор модельного *n*-пропилового эфира ТНФК в том же диапазоне концентраций в этой области спектра не поглощает (рис. 1). Такое различие может быть связано с образованием комплексов с переносом заряда между флуоренонсодержащими звеньями макромолекул и непрореагировавшими в процессе реакций звеньями. Из данных элементного анализа и ИК-спектров полимеров следует, что в состав макромолекул входят три типа звеньев: стирола, хлорметилированного стирола и винилбензилового эфира ТНФК. Последние, как известно, имеют сильные электроноакцепторные свойства, первые же — слабовыраженные электронодонорные. В рассматриваемом случае возможно образование комплексов с переносом заряда двух типов: межмолекулярных, где взаимодействуют звенья, принадлежащие разным макромолекулам, и внутримолекулярных, где взаимодействуют звенья, принадлежащие одной макромолекуле.

На рис. 2 приведены электронные спектры поглощения растворов ПС, флуоренонсодержащего полимера, в макромолекулах которого отсутствуют стирольные звенья (опыт 5), и их смеси. В последнем случае возможна реализация лишь межмолекулярного комплекса с переносом заряда между флуореноновыми фрагментами и звеньями стирола. Однако идентичность спектров растворов полимеров и его смеси с ПС показывает, что в синтезированных флуоренонсодержащих соединениях реализуется лишь внутримолекулярный комплекс с переносом заряда.

Таким образом, рассмотренный материал показывает возможность введения флуореноновых фрагментов в полимеры, содержащие подвижный галоген. Реализующаяся при этом разнозвенность цепей макромолекул приводит к появлению у этих полимеров новых свойств, в частности, образованию внутримолекулярного комплекса с переносом заряда между звеньями различной природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pearson J. M. Pure Appl. Chem., 1977, v. 49, № 4, p. 463.
2. Turner S. R. Pat. 4098984 (USA). — Оpubл. в РЖХим, 1979, 4С323П.
3. Turner S. R., Auclair C. Macromolecules, 1976, v. 9, № 5, p. 868.
4. Tazuke S., Nagahara H. J. Polymer Letters, 1978, v. 16, № 10, p. 525.
5. Turner S. R. Pat. 4143225 (USA). — Оpubл. в РЖХим, 1979, 24С465П.
6. Turner S. R. Pat. 2312803 (France). — Printed in Chem. Abstr., 1977, v. 87, 109418q.
7. Turner S. R., Stolka M. Macromolecules, 1978, v. 11, № 4, p. 835.
8. Turner S. R. Macromolecules, 1980, v. 13, № 4, p. 782.
9. Gisin B. F. Helv. chim. acta, 1973, v. 56, p. 1476.

10. Коршак В. В., Штильман М. И., Крамар В. Д., Лялюшенко Н. С., Ярошенко Я. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 791.
11. Лабораторная техника органической химии/Под ред. Кейла Б. М.: Мир, 1966.
12. Зубакова Л. В., Тевлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978, с. 149.
13. Мигачев Г. И., Грехова Н. Г., Докунитин Н. С. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, № 11, с. 2380.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.III.1982

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов
и красителей

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY-*p*-VINYL BENZYL ESTER
OF 2,5,7-TRINITROFLUORENONE-4-CARBOXYLIC ACID**

*Pashkin I. I., Tverskoi V. A., Grekhova N. G., Andrievskii A. M.,
Pravednikov A. N., Strukova M. P.*

Summary

The electron-acceptor copolymers with side 2,5,7-trinitrofluorenone groups have been synthesized by interaction of cesium salt of 2,5,7-trinitrofluorenone-4-carboxylic acid with chloromethylated polystyrene. The influence of conditions of synthesis on composition and properties of copolymer products is discussed. The formation of intramolecular charge-transfer complex between trinitrofluorenone groups and unreacted during modification polystyrene units is shown.