

УДК 541.64:542.954

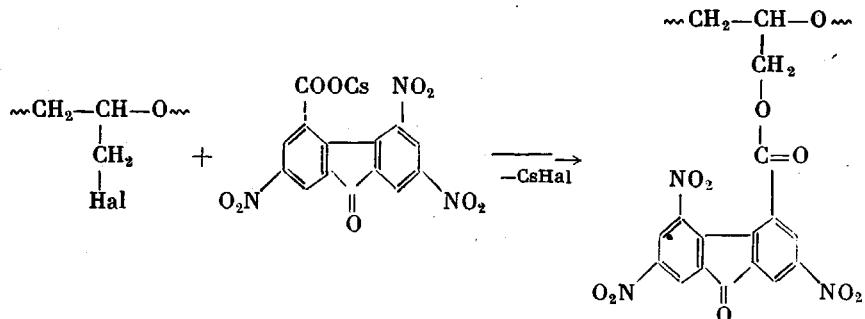
**СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
2,5,7-ТРИНИТРОФЛУОРЕНОНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ,  
МОДИФИКАЦИЕЙ ПОЛИЭПИХЛОРИДРИНА**

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

Модификацией полиэпихлоридрина цезиевой солью 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты синтезированы простые полиэфиры, содержащие 2,5,7-тринитрофлуореноновую группу. С целью увеличения реакционноспособности полиэпихлоридрина проведено предварительное замещение в нем хлора на иод. Изучен состав и свойства полученных разнозвездных полимеров.

Методы полимераналогичных превращений позволяют в широком диапазоне регулировать комплекс свойств полимеров. Особое значение приобретают они для синтеза полимеров, содержащих химически активные объемные группировки, в частности для синтеза биологически активных [1–4] и фоточувствительных [5] полимеров, когда обычные методы полимеризации непригодны. Одним из наиболее подходящих объектов для такой модификации является полиэпихлоридрин (ПЭХГ) [1, 6]. Это связано с наличием в основной цепи макромолекулы ПЭХГ «гибкой» простой эфирной связи, с отсутствием группировок, приводящих к увеличению жесткости макромолекулы, например фенильных, и с удаленностью на одну метиленовую группу от основной цепи активной функциональной галоидалкиновой группы.

В последние годы интенсивно разрабатывается метод ацилирования галоидсодержащих полимеров солями органических кислот [1, 3]. В настоящей работе исследована возможность синтеза простых полиэфиров, содержащих 2,5,7-тринитрофлуореноновые фрагменты, ацилированием полиэпоксипропилгалогенидов цезиевой солью 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты (ЦТНФ)



Предварительными опытами установлено, что активность хлорметиленовой группы в ПЭХГ не достаточна для его конденсации с ЦТНФ. С целью увеличения реакционноспособности ПЭХГ было проведено предварительное замещение в нем хлора на иод при взаимодействии с иодидом натрия (реакция Финкельштейна). Выбор иодида натрия в качестве иодирующего агента определяется его лучшей растворимостью в выбранных растворителях. Замена натриевой соли на малорастворимую калиевую приводит к снижению скорости обмена хлора на иод. Так, при проведении процесса в метилэтилкетоне степень замещения хлора на иод за 18,5 ч составляла 47 и 7 мол.% при применении иодида натрия и калия соот-

ветственно. Степени замещения, рассчитанные по данным анализа сополимеров на содержание хлора, иода и углерода, хорошо согласуются между собой. Это показывает, что в реакции с полимером не происходит существенных побочных превращений, изменяющих химический состав звеньев макромолекул.

С увеличением степени замещения изменяются ИК-спектры сополимеров: происходит уменьшение полос колебаний связи C—Cl ( $710, 845 \text{ см}^{-1}$ ) и появляются полосы колебаний связи C—I ( $465, 540 \text{ см}^{-1}$ ).

Иодирование ПЭХГ сопровождается его существенной деструкцией. Так, среднечисленная ММ сополимера со степенью иодирования 76 мол. % оказалась равной  $2 \cdot 10^4$ , тогда как исходный ПЭХГ имеет  $M_w = 1 \cdot 10^6$ . С уве-

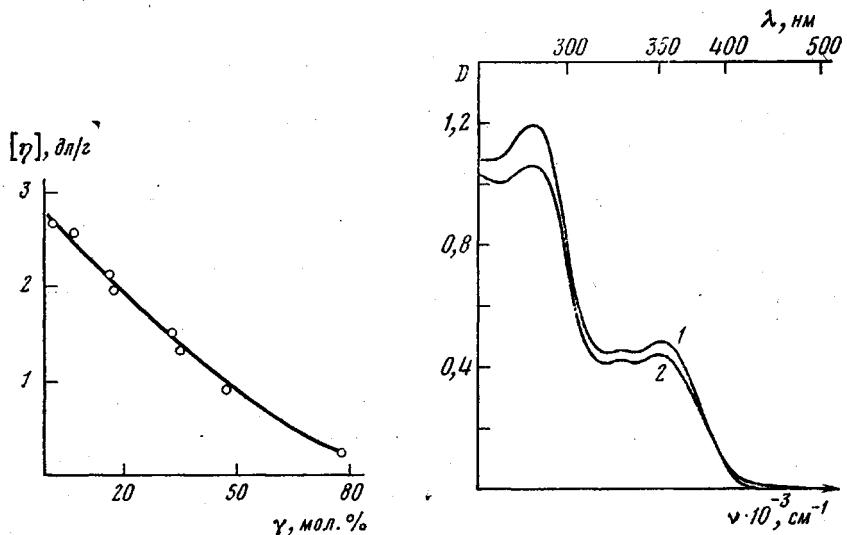


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Изменение характеристической вязкости раствора ПЭХГ при его иодировании (диоксан 25°), γ — степень замещения

Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов: 1 —  $\mu$ -пропиловый эфир 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты ( $c=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$ ); 2 — сополимер, содержащий 35 мол. % звеньев глицидилового эфира 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты, 63 мол. % звеньев эпоксипропиляниодида и 2 мол. % звеньев эпоксипропиляниодида ( $c=2,97 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$ )

личением степени иодирования монотонно уменьшается характеристическая вязкость раствора сополимера (рис. 1). Аналогичная зависимость была найдена в работе [7]. Столь значительное понижение ММ при обработке ПЭХГ может быть обусловлено лишь разрывом простой эфирной связи, который сопровождает модификацию ПЭХГ [8, 9].

Полученные сополимеры, содержащие от 1 до 76 мол. % звеньев эпоксипропиляниодида, это каучуки белого цвета. Они были использованы для синтеза тринитрофлуоренонсодержащих простых полиэфиров. Такие полиэфиры с низким содержанием звеньев глицидилового эфира 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты (до 20 мол. %) представляют собой каучуки, а с высоким — хрупкие пластики. Они растворимы в высокополярных органических растворителях, таких как ДМСО, диоксан, ТГФ, ДМФ.

Данные расчета состава сополимеров по результатам элементного анализа показали, что при выбранных условиях замещения иода на тринитрофлуореноновый фрагмент отсутствуют побочные реакции, изменяющие качественный состав звеньев сополимера. Однако, как и при иодировании ПЭХГ, ацилирование сопровождается деструкцией макромолекул. Так, среднечисленная ММ сополимера, содержащего 78 мол. % звеньев глицидилового эфира, равна 3900, а исходного иодированного ПЭХГ —  $2 \cdot 10^4$ . Сравнение содержания звеньев эпоксипропиляниодида в иодированном ПЭХГ (от 1 до 76 мол. %) с содержанием звеньев глицидилового эфира

2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты в целевых продуктах реакции (от 1 до 78 мол.%) показало, что атомы хлора практически не замещаются на тринитрофлуореноновые фрагменты. Несколько большая концентрация звеньев с тринитрофлуореноновыми фрагментами, по сравнению с содержанием звеньев эпоксипропиодида в исходном сополимере, по-видимому, связана с иодированием остающихся в сополимере хлорметиленовых групп выделяющимся в процессе реакции иодистым цезием, в связи с чем, вероятно, нельзя синтезировать рассматриваемым способом сополимеры, не содержащие иода. По этой же причине в сополимерах с более высоким содержанием флуореноновых фрагментов оказывается и большее остаточное количество звеньев эпоксипропиодида, образование которых в данном случае определяется концентрацией выделяющегося в процессе реакции иодида цезия.

Электронные спектры поглощения растворов синтезированных сополимеров идентичны спектру модельного *n*-пропилового эфира 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты (рис. 2): в длинноволновой области спектра имеются два невыраженных максимума 30 700 и 28 800 см<sup>-1</sup> и интенсивная полоса поглощения с максимумом 35 000 см<sup>-1</sup>. Спектры растворов сополимеров и модельного соединения, снятые при равных мольных концентрациях, рассчитанных из данных элементного анализа, совпадают. Это также подтверждает отсутствие побочных процессов при синтезе и обработке сополимеров, изменяющих качественный состав звеньев сополимера.

Все тринитрофлуоренонсодержащие сополимеры образуют глубокоокрашенные комплексы с переносом заряда как с низкомолекулярными, так и с полимерными л-электронодонорами, например, с антраценом, N-метилкарбазолом, поли-N-винилкарбазолом и с другими соединениями.

Поскольку конденсация иодированного сополимера с ЦТНФ сопровождается иодированием этого сополимера, представляло интерес совместить оба выше рассмотренных процесса. С этой целью был поставлен опыт, где в реакционной среде одновременно находились ПЭХГ, ЦТНФ и цезийиодид. ЦТНФ была взята в избытке 1,3, а цезийиодид — 0,5 по отношению к звеньям ПЭХГ. При проведении реакции в течение 30 ч получили липкий каучукоподобный полимер. В ИК-спектрах его пленок имеются сигналы, относящиеся к колебаниям нитрозамещенного флуоренонового фрагмента. Однако элементный анализ показал низкую степень замещения: Cl 29,83%; I 0,62% (ПЭХГ содержит 38,81% хлора). Как и в выше рассмотренном двухстадийном методе синтеза, в данном случае модификация ПЭХГ сопровождается сильной деструкцией макромолекул. Среднечисленная ММ выделенного сополимера оказалась равной 4720.

Таким образом, разработанный двухстадийный метод позволяет получать в мягких условиях простые полиэфиры с боковыми привесками тринитрофлуореноновых групп. При этом на обеих стадиях (при иодировании ПЭХГ и ацилировании иодсодержащего сополимера) происходит существенная деструкция макромолекул сополимеров.

ПЭХГ марки «Гидрин-100» очищали двукратным переосаждением из раствора в бензole метанолом. Растворители очищали по общеприятным методикам. 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновую кислоту синтезировали по методике [10], а ЦТНФ получали из этой кислоты и гидроокиси цезия в метаноле. Выход соли составлял 90%. В ИК-спектре соли имеется полоса колебаний карбонила карбоксилатной группы 1630 см<sup>-1</sup> (соответствующая полоса в кислоте 1700 см<sup>-1</sup>).

Все опыты по модификации ПЭХГ проводили в колбах с обратным холодильником и магнитной мешалкой в атмосфере аргона. Для иодирования ПЭХГ использовали иодид натрия в кипящих метилэтилкетоне, ацетоне и их смеси (1 : 1 по объему); концентрация ПЭХГ 0,4–0,5 моль-звено/л, концентрация иодида натрия 1,0 моль/л. Раствор иодированного ПЭХГ по окончании реакции отделяли на фильтре от осадка хлорида натрия и осаждали водой. Выделенный полимер промывали метанолом и после сушки трижды переосаждали из раствора в бензole метанолом. Тринитрофлуоренонсодержащие сополимеры синтезировали в растворе ДМСО при 75° в течение 75 ч при отношении начальных концентраций ЦТНФ и иодированного сополимера 1,2–1,5 моль/моль-звено. В ходе реакции осадок ЦТНФ исчезал, цвет раствора изменился от темно-желтого до темно-коричневого и появлялся белый осадок иодида цезия. По окончании реакции сополимеры также сначала отделяли на фильтре от осадка иодида цезия, осаждали водой, промывали метанолом и переосаждали из раствора

в диоксане метанолом. Степень очистки контролировали тонкослойной хроматографией.

ИК-спектры низкомолекулярных соединений снимали в таблетках КВг, а спектры полимеров — в пленках на КВг-стеклах (спектрофотометр УР-10). Электронные спектры полимеров и модельных соединений получали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в растворе в диоксане. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинах «Silufol UV-254».

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Vogl O.* Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, № 12, p. 2409.
2. *Коршак В. В., Штильман М. И., Ярошенко И. В., Минченко И. Э.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 982.
3. *Коршак В. В., Штильман М. И., Крамар В. Д., Лялюшко Н. С., Ярошенко И. В.* Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 791.
4. *Коршак В. В.* Успехи химии, 1980, т. 49, № 12, с. 2286.
5. *Gibson H. W., Bailey F. C.* Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 688.
6. *Hoover M. F., Butler G. B.* J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 45, p. 1.
7. *Schacht E., Bailey D., Vogl O.* J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 9, p. 2343.
8. *Pulkkinen E., Petäjä T.* Finn. Chem. Letters, 1977, № 1, S. 22.
9. *Пашкин И. И., Тверской В. А., Праведников А. Н.* Химия и технология органических производств (Межвуз. сб.). Т. 9, вып. 2. М.: Московский ин-т хим. машиностр., 1979, с. 111.
10. *Мигачев Г. И., Грекова Н. Г., Докунихин 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 OF COPOLYMERS CONTAINING 2,5,7-TRINITROFLUORENONE FRAGMENTS BY POLYEPICHLOROHYDRIN MODIFICATION

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

### Summary

Polyethers containing 2,5,7-trinitrofluorenone group have been synthesized by modification of polyepichlorohydrin with cesium salt of 2,5,7-trinitrofluorenone-4-carboxylic acid. To increase the reactivity of polyepichlorohydrin chlorine atoms were preliminary substituted by iodine. The composition and properties of obtained heterogeneous polymers were studied.