

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1995, том 37, № 11, с. 1916 - 1919

УДК 541.64:547.538

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРПОЛИМЕРОВ АМИНОСТИРОЛОВ С ПИКРИЛХЛОРИДОМ

© 1995 г. А. П. Доня, М. К. Пактер, С. И. Сохина

Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс

340059 Донецк, пр. Ильича, 97

Поступила в редакцию 18.10.94 г.

Изучено влияние положения аминогруппы в кольце и длины аминостирольных блоков на глубину полимераналогичного превращения сополимеров, содержащих амино-, нитро- и хлорстирольные звенья, при взаимодействии с пикрилхлоридом. Степень превращения прямо пропорциональна длине аминостирольных блоков и зависит от их окружения. Нуклеофильное замещение при взаимодействии с аминостирольными звеньями и кватернизация при взаимодействии с диметиламиностирольными звеньями в равной степени чувствительны к строению сополимеров.

Реакции с участием полимерных азотистых оснований лежат в основе получения многих структурноокрашенных [1] и структурностабилизованных [1, 2] продуктов. Однако данные по взаимному пространственному влиянию соседних звеньев в сополимерных цепях полiamиностиролов на реакционную способность аминогруппы имеют фрагментарный характер, и изучению влияния стерического эффекта на скорость и глубину процесса удалено значительно меньше внимания, чем изучению действия электронных факторов. В литературе имеются лишь отдельные сведения о связи степени превращения аминостирольных звеньев бинарных сополимеров со средней длиной их блоков в реакции нуклеофильного замещения пикрилхлоридом и другими электрофилами [3, 4]. В работах [5 - 8] была рассмотрена реакция бинарных сополимеров *n*- и *m*-аминостиролов и стирола с пикрилхлоридом и 2,4-динитрохлорбензолом с оценкой активности последних по отношению к *n*- и *m*-расположенной аминогруппе.

Цель настоящей работы – изучить влияние положения аминогруппы в кольце и длины блоков аминостирольных звеньев на глубину полимераналогичного превращения макромолекул сополимеров, состоящих из звеньев *n*-аминостирола (*n*-АС), *m*-аминостирола (*m*-АС), *n*-диметиламиностирола (*n*-ДМАС), *n*-нитростирола (*n*-НС), *m*-нитростирола (*m*-НС) и *n*-хлорстирола (*n*-ХС) в различных комбинациях. Такой набор звеньев в

цепях макромолекул позволяет сравнивать влияние пространственного окружения места нуклеофильной атаки как в случае нуклеофильного замещения по NH<sub>2</sub>-группе, так и в случае кватернизации по N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-группе в реакциях с пикрилхлоридом, а также установить относительный вклад каждого из маршрутов реакции в общую степень превращения аминостирольных звеньев при совместном присутствии в макромолекулах звеньев обоих типов (амино- и диметиламиностирольных).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию очищенных свежеперегнанных в вакууме мономеров, *T*<sub>кип</sub>, *T*<sub>пл</sub> и показатели преломления которых соответствовали литературным данным [9, 10], проводили в атмосфере азота в массе в присутствии 1% ДАК до 10%-ной конверсии в запаянных ампулах при 343 К. Состав сополимеров (табл. 1) оценивали по содержанию азота и хлора в выделенных и дважды пересаженных в метanol из ДМФА образцах, а также контролировали определением состава непрореагированной смеси сополимеров рефрактометрическим методом и расчетом по уравнению состава [11]. Идентификация сополимеров дополнялась ИК-спектроскопией образцов, а их микроструктура (длины блоков из однотипных звеньев *l*) рассчитывалась на основе констант сополимеризации (табл. 2), определенных нами ранее [2 - 4].

Таблица 1. Зависимость степени превращения сополимеров *n*-ХС-*n*-НС-*m*-АС в реакции с пикрилхлоридом от состава

Исходная смесь, мол. доли			Состав сополимеров, мол. доли			Длина блоков из сомономерных звеньев $l_{M_i}$			$\alpha$
[M <sub>1</sub> ]	[M <sub>2</sub> ]	[M <sub>3</sub> ]	[m <sub>1</sub> ]	[m <sub>2</sub> ]	[m <sub>3</sub> ]	$l_{M_1}$	$l_{M_2}$	$l_{M_3}$	
0.1	10 <sup>-4</sup>	0.8999	0.1405	0.0007	0.8588	1.14	1.00	6.91	0.63
0.1	10 <sup>-2</sup>	0.89	0.1301	0.0584	0.8114	1.13	1.01	4.90	0.45
0.1	0.1	0.8	0.0889	0.3057	0.6036	1.12	1.08	1.87	0.17
0.2	10 <sup>-4</sup>	0.7999	0.2637	0.0006	0.7357	1.31	1.00	3.63	0.33
0.2	10 <sup>-2</sup>	0.79	0.2477	0.0506	0.7017	1.30	1.01	3.08	0.28
0.2	0.1	0.7	0.1797	0.2833	0.5370	1.28	1.08	1.65	0.15
0.3	10 <sup>-4</sup>	0.6999	0.3746	0.0005	0.6249	1.52	1.00	2.54	0.23
0.3	10 <sup>-2</sup>	0.69	0.3560	0.0439	0.6001	1.52	1.01	2.30	0.21
0.3	0.3	0.4	0.2373	0.4426	0.3201	1.40	1.34	1.14	0.10
0.4	10 <sup>-2</sup>	0.59	0.4573	0.0381	0.5046	1.80	1.01	1.86	0.17
0.4	0.59	10 <sup>-2</sup>	0.3796	0.6099	0.0105	1.47	2.30	1.00	0.09

Таблица 2. Константы сополимеризации для расчета составов и микроструктуры сополимеров

Сополимер	Комбинация сомономерных звеньев в сополимере			$r_{12}$	$r_{21}$	$r_{13}$	$r_{31}$	$r_{23}$	$r_{32}$
	[M <sub>1</sub> ]	[M <sub>2</sub> ]	[M <sub>3</sub> ]						
I	<i>n</i> -ХС	<i>n</i> -НС	<i>n</i> -АС	0.70	0.91	1.22	0.66	0.73	0.13
II	<i>n</i> -ХС	<i>n</i> -НС	<i>m</i> -АС	0.70	0.91	1.21	0.81	1.33	0.32
III	<i>n</i> -ХС	<i>n</i> -НС	<i>n</i> -ДМАС	0.70	0.91	1.39	0.53	0.72	0.10
IV	<i>n</i> -ХС	<i>m</i> -НС	<i>n</i> -АС	0.25	1.30	1.22	0.66	0.57	0.38
V	<i>n</i> -ХС	<i>m</i> -НС	<i>m</i> -АС	0.25	1.30	1.21	0.81	0.90	0.68
VI	<i>n</i> -ХС	<i>m</i> -НС	<i>n</i> -ДМАС	0.25	1.30	1.39	0.53	0.58	0.25
VII	<i>n</i> -ХС	<i>m</i> -АС	<i>n</i> -АС	1.21	0.81	1.22	0.66	0.93	0.77
VIII	<i>n</i> -ХС	<i>m</i> -АС	<i>n</i> -ДМАС	1.21	0.81	1.39	0.53	1.03	0.59
IX	<i>n</i> -ХС	<i>n</i> -АС	<i>n</i> -ДМАС	1.22	0.66	1.39	0.53	1.19	0.83

или частично взятых из литературы [12], по уравнениям, приведенным в работе [13].

Взаимодействие сополимеров с пикрилхлоридом проводили следующим образом. К навеске сополимера, содержащего по расчету 0.001 моля аминостирольных звеньев, прибавили 100 мл ДМФА, вносили избыток 1 г пикрилхлорида и 1 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (акцептор HCl); реакционную смесь нагревали и выдерживали при 303 К до завершения реакции в течение 1 ч. Затем реакционную массу выливали в воду. Продукт отфильтровывали, промывали на фильтре спиртом (для отделения не вступившего в реакцию пикрилхлорида) и сушили в вакууме при 313 К до постоянной массы. В случае сополимеров, содержащих только диметиламиностирольные звенья, взаимодействие с пикрилхлоридом приводило к образованию ква-

тернизованной ониевой соли и не требовало использования K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Глубину полимераналогичных превращений (степень превращения аминостирольных звеньев  $\alpha$ ) оценивали по приращению массы в высшенных образцах, по содержанию азота (по Дюма) и фотоколориметрически, как описано в работе [5] (все три способа дают идентичные результаты в пределах ошибок опытов 2 - 3%).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Максимальная глубина превращения  $\alpha$  отвечает не сополимерам с наиболее регулярным чередованием звеньев, а тем из них, которые характеризуются наибольшими величинами длин блоков, состоящих из активных аминостирольных

звеньев  $\bar{l}_{M_3}$ . Так, по данным табл. 1, в которой на примере сополимера *n*-ХС-*n*-НС-*n*-АС длина блоков из *n*-АС-звеньев изменяется в достаточно широком интервале (от 1 до 6.91), а степени их превращения  $\alpha$  в реакции с пикрилхлоридом варьируются при этом от 0.09 до 0.63 соответственно, методом наименьших квадратов получено следующее уравнение регрессии:

$$\alpha_I = (0.0917 \pm 0.0003) \bar{l}_{M_3} - (0.00186 \pm 0.0010)$$

( $n = 11, s_0 = 0.0016, R = 0.99$ ). В этом уравнении зависимость  $\alpha$  от  $\bar{l}_{M_3}$  характеризуется высоким коэффициентом корреляции  $R$ , незначительным стандартным отклонением  $s_0$  и пренебрежительно малой величиной свободного члена, что позволяет записать

$$\alpha_I = 0.0908 \bar{l}_{M_3}$$

Аналогично были получены уравнения регрессии и для других изученных сополимеров:

$$\alpha_{II} = 0.0598 \bar{l}_{M_3}$$

$$\alpha_{III} = 0.0891 \bar{l}_{M_3}$$

$$\alpha_{IV} = 0.0917 \bar{l}_{M_3}$$

$$\alpha_V = 0.0593 \bar{l}_{M_3}$$

$$\alpha_{VI} = 0.0892 \bar{l}_{M_3}$$

Обращает на себя внимание тот факт, что в системах, в которых в качестве второго и третьего сомономеров использовались изомерные *m*-АС, *n*-АС и *n*-ДМАС в различных комбинациях с *n*-ХС (в отсутствие НС), также наблюдается линейная зависимость  $\alpha$  от средних длин блоков соответствующих аминостирольных звеньев  $\bar{l}_{M_2}$  и  $\bar{l}_{M_3}$ :

$$\alpha_{VII} = 0.0850 \bar{l}_{M_2} + 0.1320 \bar{l}_{M_3}$$

$$\alpha_{VIII} = 0.0849 \bar{l}_{M_2} + 0.1129 \bar{l}_{M_3}$$

$$\alpha_{IX} = 0.1321 \bar{l}_{M_2} + 0.1131 \bar{l}_{M_3}$$

При этом каждый вид аминостирольных звеньев достаточно четко демонстрирует свою реакционную способность по отношению к пикрилхлориду через свой коэффициент в соответствующих уравнениях двухпараметровой корреляции. Наибольшей реакционной способностью, как видно, обладают *n*-АС-звенья (угловой коэффициент 0.1320); несколько уступают им в этом *n*-ДМАС (0.1130) и *m*-АС-звенья (0.0850).

Характерно, что в бинарных сополимерах *n*-ХС с аминостиролами, реакция которых с пикрилхлоридом изучена нами ранее [3, 4], реакционная способность аминостирольных звеньев была такой же. Это свидетельствует о том, что при сов-

местном присутствии изомерных аминостирольных звеньев в сополимерах с *n*-ХС в различных комбинациях их вклады в общую степень превращения при взаимодействии с пикрилхлоридом аддитивны.

В отличие от поведения в этой реакции бинарных сополимеров *n*-ХС с аминостиролами, взаимодействие с пикрилхлоридом бинарных сополимеров *n*-НС и *m*-НС с аминостиролами характеризуется (по данным нашей более ранней работы [4]) самой низкой реакционной способностью:

$$n\text{-HC-}n\text{-AC } \alpha = 0.0498 \bar{l}_{M_2}$$

$$n\text{-HC-}m\text{-AC } \alpha = 0.0347 \bar{l}_{M_2}$$

$$m\text{-HC-}n\text{-AC } \alpha = 0.0515 \bar{l}_{M_2}$$

$$m\text{-HC-}m\text{-AC } \alpha = 0.0336 \bar{l}_{M_2}$$

$$n\text{-HC-}n\text{-DMAC } \alpha = 0.0656 \bar{l}_{M_2}$$

$$m\text{-HC-}n\text{-DMAC } \alpha = 0.0655 \bar{l}_{M_2}$$

Таким образом, сопоставление величин угловых коэффициентов в уравнении регрессии для тройных и бинарных сополимеров показывает, что наибольшей чувствительностью к пикрилхлориду обладают бинарные сополимеры, в цепях макромолекул которых аминостирольные звенья чередуются с *n*-хлорстирольными. При этом несколько выше она в системах с *пара*-положением аминогруппы, чем в системах с *мета*-положением. Замещение водорода в аминогруппе на метильные радикалы влияет на степень превращения аминостирольных звеньев незначительно, что характеризует оба маршрута реакции (нуклеофильное замещение и кватернизацию) как в равной степени чувствительные к пикрилхлориду.

В бинарных сополимерах, в цепях макромолекул которых аминостирольные звенья окружены *n*- или *m*-нитростирольными звеньями, резко падает реакционная способность аминогрупп по отношению к пикрилхлориду. Это может быть связано с возникновением густой сетки меж- и внутримолекулярных водородных связей (которые могут реализоваться [4, 14] за счет взаимодействия нитро- и аминогрупп как в межблочных участках одной и той же макромолекулы, так и в блоках, принадлежащих различным макромолекулам), создающих достаточно ощущимые стericкие препятствия в окружении реакционного центра.

Подтверждением этому могут служить данные, полученные для сополимеров I - VI, макромолекулы которых содержат ( помимо активных аминостирольных звеньев) блоки из *n*-хлорстирольных и нитростирольных звеньев. Такое смешанное окружение аминостирольных звеньев должно, на наш взгляд, разрыхлять сетку водород-

ных связей, ослаблять стерические препятствия вблизи реакционного центра и, как следствие, увеличивать степень превращения аминостирольных звеньев. Это и наблюдается на практике: угловые коэффициенты для сополимеров I - VI по своим величинам приблизительно равны полусуммам соответствующих значений для бинарных сополимеров *n*-ХС с АС, с одной стороны, и *n*- и *m*-НС с АС, с другой. Что же касается сополимеров VII - IX, макромолекулы которых имеют по два реакционных центра, находящихся только в окружении *n*-хлорстирольных звеньев, то, как и ожидалось, для них обнаружена аддитивность вкладов каждого из реакционных центров в общую степень превращения аминостирольных звеньев; причем величины угловых коэффициентов практически совпадают с величинами для соответствующих бинарных сополимеров. Другими словами, сополимеры VII - IX в реакции с пикрилхлоридом ведут себя, как смеси двух бинарных сополимеров *n*-ХС с соответствующими аминостиролами, имеющими равные с сополимерами по двум реакционным центрам длины блоков из активных аминостирольных звеньев.

Сравнивая угловые коэффициенты регрессии в рассмотренных группах сополимеров, видим, что величина  $\alpha$  более чувствительна к изменениям длин блоков в случае *n*-аминостирольных звеньев, что можно приписать как большей пространственной доступности *n*-аминогруппы по сравнению с *m*-аминогруппой, так и повышенной ее нуклеофильности [2]. Последнее согласуется с общепринятыми в органической химии представлениями [15].

В заключение подчеркнем, что направленное варьирование набора звеньев в окружении реакционного центра макромолекулы, а также длин блоков, типа аминогруппы и ее положения в кольце создают возможности направленного регулирования глубины превращения при заданных

условиях и, как следствие, получения модифицированных продуктов с необходимым комплексом свойств.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доня А.П., Шур А.М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2396.
2. Шур А.М., Доня А.П., Барба Н.А. Азотсодержащие поливиниларены. Кишинев: Штиинца, 1987.
3. Доня А.П., Муравьева В.М., Высоцкий Ю.Б., Качурин О.И. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. С. 769.
4. Доня А.П. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: Киевский гос. ун-т, 1989.
5. Шур А.М., Доня А.П., Барба Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1968. Т. 11. № 5. С. 560.
6. Шур А.М., Доня А.П. // Изв. АН Молд. ССР. Сер. биол. и хим. наук. 1968. № 6. С. 51.
7. Доня А.П., Шур А.М., Пактер М.К., Щербаков А.Ф., Антонов А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. Т. 14. № 9. С. 1411.
8. Доня А.П., Шур А.М., Пактер М.К., Щербаков А.Ф., Антонов А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. № 8. С. 1306.
9. Колесников Г.С. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
10. Барба Н.А., Доня А.П., Шур А.М. Азотсодержащие виниларены. Кишинев: Штиинца, 1985.
11. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. М.: Высшая школа, 1984.
12. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971.
13. Зильберман Е.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 33.
14. Доня А.П., Пактер М.К., Сохина С.И., Парфилова С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 3.
15. Пальм В.Н. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.

### Reaction of Aminostyrene Terpolymers with Picryl Chloride

A. P. Donya, M. K. Pakter, and S. I. Sokhina

Ukrainian Plastics Institute  
Il'icha pr. 97, Donetsk, 340059 Ukraine

**Abstract** – The effects of the position of amino group in the ring and the length of aminostyrene blocks on the extent of polymer-analogous transformations of copolymers containing amino-, nitro-, and chlorostyrene units were studied in the reaction with picryl chloride. The extent of transformation is proportional to the length of aminostyrene blocks and depends on their environment. Nucleophilic substitution in the reaction with aminostyrene blocks and quaternization in the reaction with dimethylaminostyrene units are equally sensitive to the structure of copolymers.