

УДК 547.566:661.73

**СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ СООЛИГОМЕРОВ СТИРОЛА
С 4-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНИЛАЦЕТАТОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ****Ш.З.ГАСЫМОВА, Р.А.ГУСЕЙНОВА**
Бакинский Государственный Университет
sh.qasimova1949@gmail.com

В представленной работе приводятся результаты исследований по синтезу соолигомеров стирола с 4-изопропенилфенилацетатом и их превращению под действием УФ-лучей. Исследования показали, что ацетатный фрагмент является хорошим поглотителем УФ-излучения.

Ключевые слова: стирол, соолигомер, УФ-абсорбер, 4-изопропенилфенилацетат, сложный эфир.

Одной из актуальных проблем химии высокомолекулярных соединений является разработка эффективных, стабилизирующих против света и тепла, веществ из числа доступных органических соединений [1,2]. Следует отметить, что одним из удобных способов защиты полимерных материалов от старения является включение стабилизирующих фрагментов в растущие полимерные цепи в процессе их получения. В этом отношении перспективным считается метод химической стабилизации, основанный на сополимеризации основного мономера (стирола, бутадиена-1,3, винилпиридина и др.) с сомономером, способным генерировать стабилизирующее начало под воздействием УФ-лучей или микроволнового облучения [3,4].

В частности, изопропенилфениловые эфиры карбоновых кислот можно легко сополимеризовать с другими винильными сомономерами. Последующие превращения по Фрису позволяют разработать сополимеры, содержащие оксикетонные фрагменты, выполняющие роль абсорберов в процессе их эксплуатации [5].

Синтез соединений, содержащих оксикетонные группы, на основе сложных эфиров фенола получила развитие в последние годы. Эти соединения представляют самостоятельный интерес как антиоксиданты [6].

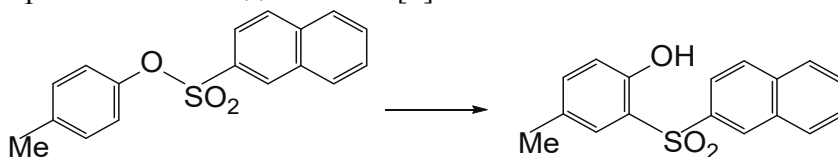
Так, в работе [7] описан процесс проведения перегруппировки Фри-

са 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23}$ в присутствии катализатора AlCl_3 в среде нитробензола под микроволновым облучением.

Установлено, что целевое соединение – 2-гидрокси 5-метилфенил-1-додеканон 2- $\text{HO}-5-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_{11}\text{H}_{23}$ с выходом 93,4% образуется при температуре 120°C в течение 8 мин.

Перегруппировку Фриса различных карбоксилатов сложных эфиров без применения какого-либо растворителя можно проводить с использованием сульфатированного циркония как твердокислотного катализатора [8]. Реакцию можно проводить термически или под микроволновым облучением.

В присутствии смеси AlCl_3 и ZnCl_2 , нанесенной на силикагель, исследована перегруппировка Фриса ариловых сульфатов в сухой среде под микроволновым воздействием [9]:



Приведены формулы субстратов и продуктов их превращений.

Реакция завершается за 10 мин, с образованием серусодержащих фенольных соединений с высокими выходами.

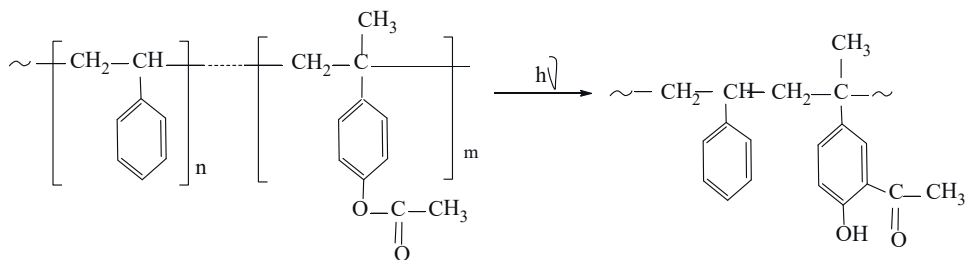
Несмотря на изученность перегруппировки Фриса и высказанные механизмы образования конечных фенольных соединений, интерес к уточнению механизма протекающих превращений, можно сказать, не ослабевает.

Так, исследуя перегруппировку Фриса диэфиров гидрохинона в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{OAc}$, был высказан механизм, предусматривающий координацию BF_3 по атому кислорода одной из карбонильных групп и кинетическим выделением иона $\text{RC}^+=\text{O}$ [10].

Используя эфиры бора можно в одnoreакторном варианте получать ацетилгидрохиноны и нафтогидрохиноны, а также их монометилвые и моноэтиловые эфиры.

В настоящей статье приводятся результаты наших исследований по изучению процесса инициированной сополимеризации стирола с 4-изопропенилфенилацетатом с последующими фото- и термическими превращениями полученных двойных сополимеров.

Ставилась цель: синтезировать самостабилизирующиеся сополимеры, содержащие в сополимерных цепях звенья 4-изопропенилфенилацетата, за счет которых могут вследствие перегруппировки образовываться сополимеры, содержащие в структурах оксикетонные группы.



Экспериментальная часть

а) В работе использовали стирол (промышленный мономер) в очищенном и свежеперегнанном виде.

4-изопропенилфенилацетат был получен взаимодействием 4-изопропенилфенола с ацетилхлоридом (при их соотношении 1:1,5 мол), в среде серного эфира в присутствии акцептора HCl триэтиламина.

Синтез его проводили в трехгорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной термометром, обратным холодильником и мешалкой. Реакция завершается за 30 мин, выход эфира 80-81% (от теор.). После очистки он имел следующие физико-химические показатели. $t_{\text{кип}}$ 87-88⁰С / 3 мм рт.ст. n_D^{20} 1,5320, d_D^{20} 1051 кг/м³

б) Синтез двойных соолигомеров.

В стеклянные ампулы емкостью 20 мл загружали рассчитанные количества стирола, 4-изопропенилфенилацетата (их соотношение 9:1 мас) и 0,1% (в расчете на смесь мономеров) инициатора дитрет.бутилпероксида (ДТБП). Масса охлаждалась и запаивалась в среде аргона. Ампулы переносили в термостат, где проводили процесс соолигомеризации в течение 20 час при температуре 120⁰С.

По завершении реакции производили очистку двойных соолигомеров из бензольного раствора гексаном. Выход 99% (от теор.).

в) С целью изучения превращений синтезированных соолигомеров под воздействием УФ-облучения приготавливали образцы для испытаний путем растворения их в м-силоле.

Покртыя толщиной 50-60 мкм на подложке получали путем разлива 30%-ных растворов, с последующим удалением растворителя в условиях вакуума при комнатной температуре.

Превращения, происходящие термически оценивали путем снятия ИК-спектров и дериватографически.

Результаты и их обсуждение

Исследование фотопревращений двойных соолигомеров под воздействием УФ-облучения показало, что основные превращения протекают в звеньях, содержащих сложноэфирные группы. Динамика этих пре-

вращений хорошо иллюстрируется путем сопоставления ИК-спектров исходных соолигомеров, а также сравнения спектров образцов, подвергнутых облучению в зависимости от продолжительности экспозиции. Обнаруженную в области 1650 см^{-1} новую полосу поглощения, можно отнести к орто-оксиацетофеноновому фрагменту. С увеличением времени облучения количество его возрастает, при этом происходит снижение интенсивности полосы поглощения, относящейся к сложноэфирной связи (1770 см^{-1}).

Карбонильная группа посредством водородной связи участвует в образовании квазиараматического цикла с бензольным кольцом.

Дериватографическими исследованиями было установлено, что синтезированные нами двойные соолигомеры по своим термоокислительным свойствам превосходят полистирол, полученный в одинаковых условиях.

Выводы

В работе представлены результаты получения сополимеров стирола с 4-изопропенилфенилацетатом и превращения их под воздействием УФ-лучей. Наши исследования показали, что ацетатный фрагмент является хорошим абсорбером УФ-лучей, который защищает сополимер от дальнейшего старения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинкштерн М.В. Антиоксиданты (термостабилизаторы) // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии, - 2003, - № 9, - с. 23-24
2. Бойко М.А., Терах Е.И., Просенко А.Е. Взаимосвязь между электрохимической активностью алкил- и тиоалкилзамещенных фенолов и их антиокислительным действием // Журнал физхимии, - 2006, - т.80, - № 8, - с. 1396-1402
3. Шаглаева Н.С., Амосова С.В. Сополимеризация дивинилсульфида с винилпиридином и их производными // Высокомолекул.соед. - 2004, серия Б, - т.46, - № 5, - с. 905-911
4. Заявка 1405887 ЕПВ, Абсорбирующие УФ-лучи смеси и полимерные композиции, стабилизированные ими, МПК⁷ C09K 3/00, 2004
5. Mamedov I.G., Shikhaliyeva I.M., Mamedova Y.V., Qasimova Sh.Z., Maharramov A.M. Some asetophenona derivates as corrosion inhibitors // Chemical problems 2019, - №2(17), - p. 302-309
6. Пат.6559105 США, Состав смазки, содержащий антиоксиданты на основе эфирзамещенного стерически затрудненного фенола // МПК⁷ C10M 141/02, 2003
7. Yuan Shu-jan, Zii Chun Xu, Cal Chun, Синтез (2-гидрокси-5-метилфенил)-1-додеканола перегруппировкой Фриса, ускоренной микроволнами // Chem. - 2004, - 21, - №3, - p.230-231
8. Moghaddam Firouz Matloubi, Genuinely catalytic Fries rearrangement usi sulfated zirconia // Green Chem, - 2002, - 4, - № 4, - p. 366-368
9. Moghaddam Firouz Matloubi, Thia- Fries rearrangement of aryl sulfonate in dry medid under mikrovave activation // Tetrahidron Yett, - 2000, - 41, - № 18, - p. 3479-3481
10. Boyer Yessica, Krum Yodie E.Myers Michael C., Synthetic utility and mechanictic implications of the Fries rearrangement of hidroguinone diesters in boron trifluoride complexes // Y.org.chem. - 2000, - 65, - № 15, - p. 4712-4714

STİROLUN 4-İZOPROPENİL FENİLASETAT İLƏ İKİLİ SOOLİQOMERLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ ONLARIN UB-ŞÜALARIN TƏSİRİLƏ ÇEVRİLMƏLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

Ş.Z.QASIMOVA, P.Ə.HÜSEYNOVA

XÜLASƏ

Təqdim olunan işdə stırolun 4-izopropenilfenilasetatla birgə sooliqomerlərinin alınması və onların UB-şüaların təsiri ilə çevrilmələri öyrənilmişdir. Tədqiqatlar molekulda olan asetat fraqmentlərinin yaxşı UB-şüaların absorberi olmasını göstərmişdir.

Açar sözlər: stırol, sooliqomer, UB-absorber, 4-izopropenilfenilasetat, mürəkkəb efir

SYNTHESIS OF DOUBLE CO-OLIGOMERS OF STYRENE WITH 4-ISOPROPENYLPHENYLACETATE AND STUDYING OF THEIR TRANSFORMATIONS UNDER THE INFLUENCES OF UV IRRADIATION

Sh.Z.QASIMOVA, R.A.HUSEYNOVA

SUMMARY

In the present work, the preparation of a co-oligomer of styrene with 4-isopropenylphenylacetate and transformation of this polymer under the action UV-irradiation were studied. The obtained results shown that the acetate fragments in a molecule are good absorbers of UV-irradiation.

Keywords: styrene, co-oligomer, UV-absorber, 4-isopropenylphenylacetate, ester