

Таблица 2 - Свойства покрытий НПС при толщине пленки 10–15 мкм (НПС_{цпдф} – исходная НПС, НПС¹_{цпдф} – окисленная жидкофазным способом НПС, НПС²_{цпдф} – окисленная электрохимическим способом НПС)

НПС	НПС _{цпдф}	НПС ¹ _{цпдф}	НПС ² _{цпдф}
Внешний вид	матовая, ровная, гладкая	глянцевая, ровная, гладкая	глянцевая, ровная, гладкая
Адгезия. Метод решетчатых надрезов (стекло/металл), балл	3/2	4/4	3/3
Адгезия. Метод параллельных надрезов (стекло/металл), балл	3/3	4/4	3/3
Эластичность, мм	20	16	12
Прочность при ударе, см	< 3	<3	<3
Твердость (стекло/металл), кг	0,2/0,2	0,2/0,2	0,2/0,2
Высыхание «от пыли», с	40	5	8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование окислительного комплекса, образующегося *in situ* и состоящего из целого ряда реакционно-способных соединений, позволяет в мягких условиях вводить кислородсодержащие группы в структуру непердеальной смолы, улучшая при этом свойства и эксплуатационные характеристики покрытий на ее основе, что позволит значительно расширить их область использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия. 1999. – 312 с.
2. Авдиенко О. И. Модификация нефтеполимерных смол с использованием пероксида водорода // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды VII Международной конференции студен-

- тов и молодых ученых. Томск. 2010. С.733–734.
3. Троян А. А., Бондалетов В. Г., Огородников В.Д. Исследование процесса озонирования циклоалифатических нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т.317. № 3. С. 163–167.
4. Федорова О. Ю., Бокова Е. В. Получение плёнкообразующих на основе жидких продуктов пиролиза и улучшение их свойств // труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ. 2012. Т. 2. С. 202-204.
5. Новиков В. Т., Волгина Т. Н., Грищенкова О. В. Исследование окислительной системы, образующейся при электролизе водных растворов серной кислоты // Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология». 2005. Вып. 11. С. 58–60.

УДК 547(045)

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА КАК НОВЫЙ ВИД ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОЛИМЕРА

Д. С. Домрачева^{а,б}, В.Д. Колесник^б, Ю.Р. Носикова^б, В. Д. Филимонов^а

Синтезированы соли диазония на основе высокомолекулярного полистирола в качестве нового вида функционализованного полимера через стадии нитрования полистирола, восстановления до аминополстирола и последующего диазотирования двумя методами. Изучена их термическая стабильность методом синхронного термического анализа, а также реакционная способность на примере реакции азосочетания. Все получаемые продукты анализировались методами ИК-спектроскопии, элементным анализом и СТА.

Ключевые слова: полистирол, полинитростирол, полиаминостирол, диазониевые соли, диазополстирол, реакция азосочетания, диазотирование.

Диазониевые соли являются одной из важных групп органических соединений и очень широко используются в органическом синтезе [1]. Однако диазониевые соли полимерного строения изучены сравнительно мало [1, 2, 3, 4], хотя они обладают значительной потенциальной ценностью для синтеза широкого круга функционализированных полимеров. В данной работе нами изучены возможности получения двух типов диазониевых солей на основе высокомолекулярного полистирола (ПС) (полистирол диазоний хлорид (ПДХ) и полистирол диазоний тозилат (ПДТ)) и исследованы некоторые их свойства. Ранее арендиазоний тозилаты получены при диазотировании ароматических аминов в присутствии *p*-толуолсульфокислоты и оказались стабильными при хранении и невзрывоопасными [5].

Данные соли ПДХ и ПДТ были получены через нитрование полистирола, восстановление и диазотирование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Varian Excalibur HE 3600R на приставке НПВО Pike MIRacle (материал кристалла - ZnSe/алмаз). Элементный анализ был выполнен с использованием анализатора Elemental Vario MACRO CHNS. Каталитическое сжигание образцов проводилось в атмосфере кислорода в трубке ($T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$), газ носитель – гелий. Восстановительная трубка ($T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$). Точность – 0,5 %. Характеристики термического поведения образцов проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter ф. NETZSCH. Эксперимент проводился в температурном интервале от 30 до 500 $^{\circ}\text{C}$, в среде аргона скорость газового потока через образец поддерживалась равной 30 мл/мин. Все продукты сушились в сушилке лиофильной ALPHA 1-2LD plus при температуре до -50 $^{\circ}\text{C}$. В качестве исходного вещества использовали мелкодисперсный высокомолекулярный полистирол эмульсионный марки ПСЭ-1 с молекулярной массой $M_w = 350000\text{ г/моль}$.

Общая методика нитрования полистирола

В нитрующую смесь (7,8 мл (0,175 моль) HNO_3 ; 5 мл (0,092 моль) H_2SO_4) при перемешивании и охлаждении до (-15...10) $^{\circ}\text{C}$ прибавляли порциями полистирол (общая масса 3 г). После загрузки полистирола реакционную массу нагревали до комнатной температуры и далее вели реакцию при комнатной

температуре (20-25 $^{\circ}\text{C}$). При этом реакционная смесь представляла собой суспензию от бежевого до светло-желтого цвета. Реакцию проводили в течение 2,5 ч. По окончании 2,5 ч реакционную массу выливали в пятикратный объем воды. Полученный полинитростирол отфильтровывали, промывали водой и этиловым спиртом, сушили при -(20...15) $^{\circ}\text{C}$. Степень нитрования составила 32,8%. Спектр ИК (НПВО, см^{-1}) 1518 и 1347 (Ar-NO_2). Элементный анализ CHN (%) C-79, H-5,8, N-3,8.

Общая методика восстановления полинитростирола

Смесь 3,3 г (0,022 моль) полинитростирола (32,8 % нитростирольных звеньев), 22,6 г (0,1 моль) хлорида олова (II), 22,6 мл (0,726 моль) соляной кислоты и 39,7 мл (0,704 моль) этилового спирта кипятили в течение 23 ч. При этом реакционная масса представляла собой суспензию и поменяла окраску от светло- до ярко-желтой. По истечении 23 ч реакционную массу выливали в пятикратный объем воды, отфильтровывали осадок, промывали 100 мл 2н раствором NaOH, этиловым спиртом и сушили на воздухе. Масса полученного полиаминостирола составила 2,8 г (1% остаточных нитростирольных звеньев и 31,8% аминостирольных звеньев). Продукт представлял собой порошок светло-желтого цвета. Спектр ИК (НПВО, см^{-1}) 1514 и 1347 (Ar-NO_2), 3400, 1601 и 840 см^{-1} (Ar-NH_2).

Диазотирование полиаминостирола

а) диазотирование с использованием соляной кислоты

Смесь 10 мл соляной кислоты и 1 г полиаминостирола (31,8% аминостирольных звеньев) кипятили в течение 20 мин. Далее реакционную массу охлаждали до 0 $^{\circ}\text{C}$. После охлаждения к реакционной массе прикапывали 1,8 г 2,5М раствора нитрита натрия. Далее реакционную смесь перемешивали при 0 $^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5 ч. Реакционная масса при этом представляла собой суспензию, которая в ходе реакции поменяла окраску от светло-желтой до красной. Затем полученную суспензию выливали в воду, отфильтровывали осадок, промывали водой, метанолом и эфиром. Полученный продукт сушили при -(20...15) $^{\circ}\text{C}$. Продукт представлял собой порошок алого цвета. Спектр ИК (НПВО, см^{-1}) 2270 ($-\text{N}_2^+$).

б) диазотирование с использованием толуолсульфокислоты

К раствору толуолсульфокислоты (0,45 г, 0,0026 моль) в уксусной кислоте (6 мл) при перемешивании добавляли 0,3 г (0,0025 моль) полиаминостирола (31,8% аминости-

рольных звеньев). Полученную смесь кипятили в течение 20 мин. К суспензии желтого цвета при комнатной температуре и перемешивании прикапывали 0,6 г 2,5 М раствора нитрита натрия. Смесь выдерживали при перемешивании в течение 2,5 ч. Реакционную массу разбавляли пятикратным объемом воды, осадок декантировали, промывали метанолом, диэтиловым эфиром и сушили при $-(20...15)^{\circ}\text{C}$. Продукт представлял собой порошок темно-красного цвета. Спектр ИК (НПВО, см^{-1}) 2270 см^{-1} ($-\text{N}_2^+$).

Реакция азосочетания diaзониевой соли полистирола

К раствору 0,024 г (0,165 ммоль) нафтола в 5 мл 2М раствора NaOH при $-(5...0)^{\circ}\text{C}$ и при перемешивании порциями прибавляли 0,1 г (0,33 ммоль) полимерной diaзониевой соли. При этом реакционная масса поменяла окраску от красной до фиолетовой. По окончании добавления diaзониевой соли перемешивание продолжали еще 1,5 ч. Реакционную массу разбавляли водой, отфильтровывали осадок, промывали водой, изопропиловым спиртом и эфиром и сушили при $-(30...20)^{\circ}\text{C}$. Полученный продукт представлял собой порошок темно-красного цвета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полистирол с легкостью нитруется стандартными нитрующими агентами. В ходе проведения нитрования было показано, что в зависимости от продолжительности нитрования в полинитростироле (ПНС) содержится различное количество нитро-групп (табл. 1, рис. 1).

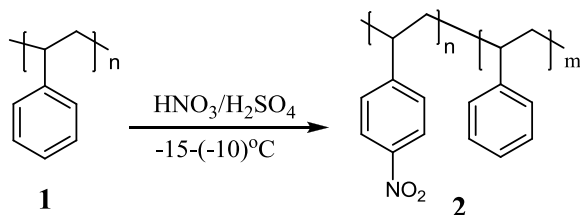


Схема 1 - Нитрование полистирола.

Наличие нитро-групп подтверждали методом ИК-спектроскопии. В связи с нерастворимостью полученных продуктов содержание азота в продуктах определяли с помощью элементного анализа. Результаты элементного анализа и соответствующее им количество нитростирольных звеньев сведены в таблице 1. Нами также установлено, что отношение интенсивности полосы поглощения

NO_2 групп при 1347 см^{-1} к полосе поглощения фенильных колец при 696 см^{-1} хорошо коррелирует с содержанием нитростирольных звеньев в ПНС. Для построения данной корреляции использовали зависимость отношения оптических плотностей (d) полос 1347 см^{-1} (валентные колебания NO_2 -группы) и 696 см^{-1} (деформационные колебания C-H в ароматическом кольце) от содержания нитростирольных звеньев. (рис. 1).

Таблица 1-Результаты элементного анализа ПНС и отношение интенсивностей полос поглощения NO_2 групп и Ar групп в ИК-спектрах

Время реакции, ч	Содержание азота в ПНС, %	Содержание нитростирольных звеньев в ПНС, n (%)	Отношение интенсивностей полос поглощения 1347/696
1,5	0,8	6,1	0,257
2	1	7,7	0,309
2,5	3,8	32,8	0,989

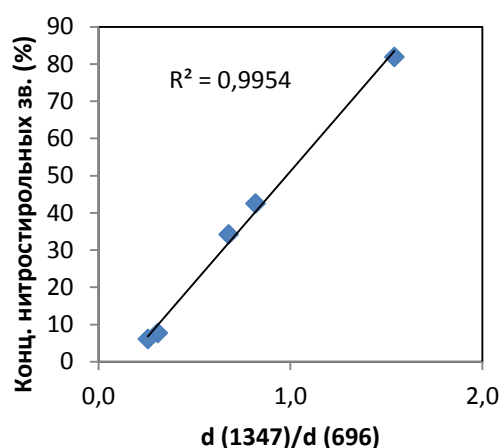


Рисунок 1 - Зависимость концентрации нитростирольных звеньев от отношения оптических плотностей (d)

Восстановление ПНС проводилось стандартными восстанавливающими агентами. ИК-спектры продуктов свидетельствуют о неполном восстановлении amino-групп.

Содержание остаточных нитро-групп было определено в соответствии с построенной ранее корреляцией (рис. 1). Таким образом, было выяснено, что восстановление ПНС с различным содержанием нитро-групп в одинаковых условиях достигает степени конверсии 97% и остаточное содержание нитростирольных звеньев во всех образцах составляет около 0,8-1%.

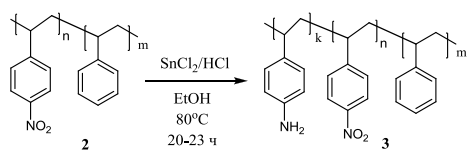


Схема 2 - Восстановление ПНС

Полиаминостирол был продиазотирован двумя способами. В результате были получены два типа солей ПДХ и ПДТ (схема 3).

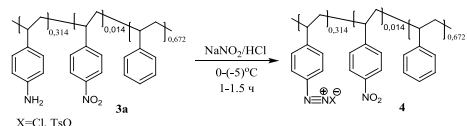


Схема 3 - Диазотирование полиаминостирола с использованием соляной кислоты и толуолсульфокислоты

Образование полимерных диазониевых солей ПДХ и ПДТ подтверждается наличием в ИК-спектре характеристической полосы поглощения диазониевой группы в области 2260-2250 см^{-1} [1], а также наблюдается исчезновение характеристических полос поглощения amino-групп в областях 3400, 1601 и 840 см^{-1} .

С целью определения термической стабильности полученных полимерных солей диазония был проведен синхронный термический анализ (СТА). Результаты СТА свидетельствуют о том, что обе полимерные диазониевые соли разлагаются при нагревании в атмосфере аргона с потерей азота, что является типичным для диазониевых солей [1]. При этом ПДТ оказывается несколько более устойчивой (разложение при 94-95°C) сравнительно с ПДХ (разложение при 78-79°C).

Несмотря на то, что полученные ПДТ и ПДХ являются нерастворимыми в обычных органических растворителях (спирты, ацетон, ДМФА, ДМСО, хлороформ, хлористый метилен, ТГФ, ацетонитрил), они проявляют присущие диазониевым солям химические свойства - вступают в реакцию азосочетания. Что было продемонстрировано реакцией с 2-нафтолом в гетерогенной среде (схема 4). Протекание реакции подтверждается исчезновением в ИК-спектре полосы поглощения диазониевых групп.

УДК 547(045)

АЛКИЛФОСФИТЫ В СИНТЕЗЕ ФОСФАТА ОСЕЛЬТАМИВИРА

А.И. Калашников, С.В. Сысолятин, Е.Г. Сони́на

Рассмотрен метод синтеза фосфата осельтамивира на основе шикимовой кислоты. Лимитирующей стадией всего процесса является замена азидной группы этил (3S,4R,5R)-3-азидо-4,5-диметилсульфонилоксацикло-гекс-1-ен-1-карбоксилата на изопентильную. Один из методов – через получение алкилфосфоазиридиновых производных шикимовой кислоты.

Ключевые слова: фосфат осельтамивира, алкилфосфиты, азиоидин, шикимовая кислота.

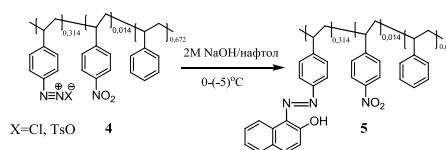


Схема 4 - Реакция азосочетания

Таким образом, показано, что полимерные диазониевые соли на основе полистирола относительно устойчивы и обладают типичными для низкомолекулярных диазониевых солей химическими свойствами.

ВЫВОДЫ

Разработан метод получения полимерных диазониевых солей на основе высокомолекулярного полистирола. Исследована термическая стабильность данных диазониевых солей. И показано, что, несмотря на плохую растворимость, они успешно вступают в реакции азосочетания с 2-нафтолом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Zollinger. Diazo Chemistry, VCH, Weinheim-NY, York-Bazel-Cambridge- Tokyo, 1994 522 p
2. S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, Mangeney, Mohamed M. Aryl diazonium salts: new class of coupling agents for bonding polymer biomacromolecules and nanoparticles to surface // Chem. Soc. Rev. – 2011.- №.40. – P. 4143–416
3. X. Li, X. Wang. Polystyrene-based diazonium salts as adhesive: A new approach for enzyme immobilization on polymeric supports. // Polymer. 2010. - №51. – P. 860-867.
4. S. Brase, S. Dahmen. The Structural Influence the Stability of the Polymer-Bond Diazonium Salt. Chem. Eur. J. – 2010. - № 10 – P. 5285-5296.
5. Filimonov V. D., Trusova M. E., Postnikov P. S. Krasnokutskaya E. A., Lee Y. M., Hwang H. Y., Ki H., Ki-Whan Chi. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparative Structures, and Synthetic Applicability. Org. Lett. 2008. - №10. – p. 3961-3964.