

## 可溶性汞化苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物的合成\*

博·格日勒图

(内蒙古师范大学化学系 呼和浩特 010022)

Thorpe FG

(英国郎卡斯特大学高分子中心)

**摘要** 用自由基溶液聚合方法制备一系列苯乙烯-丙烯酸甲酯线型共聚物,用核磁共振仪测定了苯基在共聚物中的百分比。在该共聚物的四氢呋喃溶液中,用三氟乙酸汞在共聚物的苯环上进行亲电取代反应,得到可溶性汞化共聚物。由于这类汞化共聚物可溶于四氢呋喃、二氯甲烷等溶剂,用重沉淀法(Reprecipitation)多次提纯,得到了纯度很高、溶解性较好的含重金属二价汞的共聚物。用红外光谱仪测定共聚物上的汞基团,用原子吸收仪定量测试共聚物中的汞的百分取代率。结果表明在本文实验条件下,二价汞可取代在苯环上,与丙烯酸甲酯基团没有作用。

**关键词** 汞化、苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物

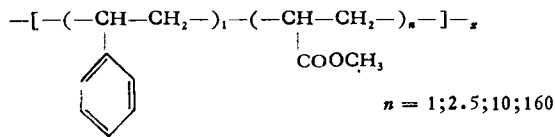
近20年,金属高分子的研究有了较快的发展<sup>[1,2]</sup>。其中,含过渡金属的高分子作为高分子催化剂(Polymer-supported Catalysts)和高分子试剂(Polymer-supported Reagents),在有机合成中有广泛的应用<sup>[3,4]</sup>。锂高分子在化学改性方面有许多用途<sup>[5,6,7]</sup>,但是锂(I)在芳环上的取代反应不太理想,锂(I)的取代率一般不超过25%<sup>[8,9]</sup>。用丁基锂取代聚苯乙烯时,丁基锂的用量要求大大过量<sup>[10]</sup>。因此,人们想找到能代替锂高分子的其它金属高分子。对此,含重金属汞(II)或铊(III)的高分子不仅能够较容易地制备,而且还能较好地化学改进<sup>[11,12]</sup>。然而,在文献[11、12]中研究的含汞或铊的高分子主要是网状共聚物和不溶匀聚物。由于不溶解,在提纯和鉴定方面有许多困难。甚至,难以确定改性反应是否真的在芳环上进行<sup>[13]</sup>。对汞化的网状共聚物来说,如果汞的取代率较低,就很难确定共聚物中的少量汞是用化学键相连的取代基团,还是残留在网状高分子内部的小分子杂质。为了解决这个问题,我们首先合成了含汞的苯乙烯-丙烯酸甲酯的线型共聚物,发现这类汞化共聚物的溶解性较好,因此应用重沉方法经多次提纯,制备了纯度较高的可溶性汞化共聚物。同时,用红外、核磁及原子吸收光谱仪,做了初步的鉴定工作。

### 1 实验部分

**线型共聚物的制备** 在四个250ml单口圆底烧瓶中,分别加入重量为50g的丙烯酸甲酯和苯乙烯,其中,苯乙烯的摩尔百分比分别为:50%、30%、10%、1%。然后,分别加入100ml干燥的苯和250mg偶氮二异丁腈。把四个烧瓶用翻口塞封好,插上注射针头,

\* 1992-07-04 收稿

放入液氮中,使反应物冻成固体。然后,用真空泵抽出烧瓶中的空气( $< 200\text{Pa}$ ),拔出针头,放入烘干箱,在  $58^\circ\text{C}$  聚合 12 小时。聚合物粘液用 100ml 苯稀释后,倒入 250ml 石油醚(bp40— $60^\circ\text{C}$ )中,使聚合物沉下来。把聚合物过滤后,再溶于 200ml 二氯甲烷中,在强烈搅拌下,慢慢滴入 500ml 甲醇。把重沉淀下来的聚合物粉末过滤后,在真空烘干箱中( $< 250\text{Pa}$ ,  $50^\circ\text{C}$ )干燥 24 小时。共聚物的数均分子量均在 57000—62000 之间(所用仪器 GPC Water 510 型);红外光谱吸收峰有  $1734\text{cm}^{-1}$  (羰基),  $752$  和  $726\text{cm}^{-1}$  (芳烃氢;所用仪器 PERKI NELNEER 1730-x;见图 1)用核磁共振仪(JNM-PMX6SI NMR)测定共聚物中的苯环和酯的比例为: 1/1、1/2.5、1/10、1/160。根据这些测试结果,共聚物的结构可以表示如下:



**共聚物的汞化** 取以上四种共聚物各 2g, 分别在 100ml 两口烧瓶中,溶于 50ml 四氢呋喃,再分别加入与共聚物中的苯环等摩尔的三氟乙酸汞(Aldrich,分析纯)。在纯氮气保护下,磁力搅拌,回流 20 小时。汞化后,反应液用四氢呋喃稀释到 150ml,在强烈搅拌下,慢慢滴入 1000ml 蒸馏水中。这样处理能使共聚物沉淀,把未反应的三氟乙酸汞和四氢呋喃溶剂留在水溶液中。用这种重沉淀方法提纯汞化共聚物 4 到 5 次,直到用于沉淀和洗涤的水中不再含二价汞为止。鉴定的方法是把用于沉淀的水份从 500ml 浓缩到 5—10ml,再通入硫化氢气体;如果溶液中含汞(II),则有硫化汞黑色沉淀(见文献[12]的第 16 页)。提纯后的汞化共聚物在真空烘干箱( $50^\circ\text{C}$ ,  $< 200\text{Pa}$ )中干燥 24 小时。干燥的

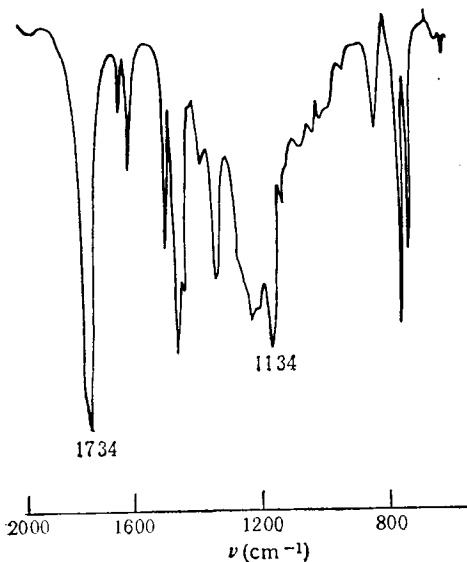


Fig. 1 IR Spectrum of copolymer of styrene and methylacrylate, NaCl disk/film

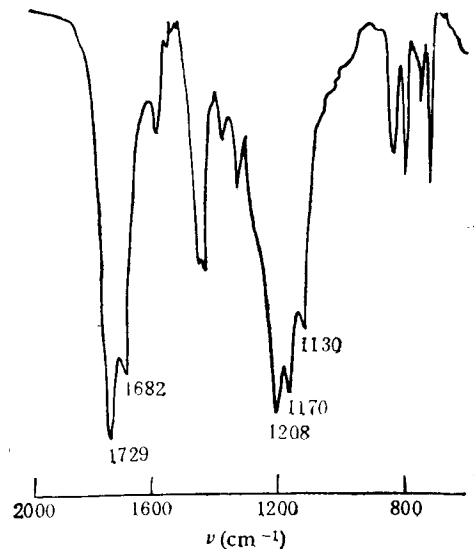


Fig. 2 IR Spectrum of mercuriated copolymer of styrene and methylacrylate, NaCl disk/film

汞化共聚物在氢呋喃、乙酸乙酯、二氯甲烷等有机溶剂中有较好的溶解性。汞化共聚物的红外光谱(见图 2)上有两个羰基峰: 一个是  $1729\text{cm}^{-1}$ , 是酯基团的羰基吸收峰; 另一个是  $1682\text{cm}^{-1}$ , 是三氟乙酸汞基团的羰基吸收峰。另外还有一个双重吸收峰,  $1170\text{cm}^{-1}$  和  $1130\text{cm}^{-1}$ , 这是 C—F 键的特征吸收峰<sup>[11]</sup>。比较图 1 和 2。

取定量的汞化共聚物用王水分解后, 用原子吸收仪分析了汞的含量, 其结果列入表 1。

Tab. 1 Composition of copolymers and degree of substitution (DS)\*

Entry	1	2	3	4
Parent copolymers (Phenyl: Acrylate)	1:1	1:2.5	1:10	1:160
Mercuriated copolymers (DS%)	23	9.0	7.5	0

\* DS: Degree of substitution, ie.% of total number of mercury atom which loaded to the phenyl groups. determined by elemental analysis

## 2 结果与讨论

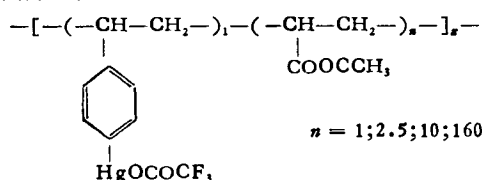
用三氟乙酸汞 ( $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ ), 作为汞化剂汞化共聚物 1、2、3、4(见表 1), 得到三个相应的汞化共聚物, 它们的汞取代率分别为 23%, 9.0% 和 7.5%。汞化的四个共聚物经提纯和干燥后, 在许多有机溶剂中可以溶解, 但溶解的难易程度随着汞取代率的提高, 其溶解速度降低。在实验中发现含三氟乙酸汞的共聚物的溶解性比含醋酸汞的共聚物的溶解性好些。由于汞化共聚物都是可溶的, 可用重沉淀方法提纯, 制备出纯度很高的汞化共聚物。这是设计这一合成的目的之一。

其次, 根据实验结果可以进一步说明含在共聚物中的汞是取代在苯环上。从表 1 可以看到, 在实验条件相同的情况下, 随着共聚物中的苯环的增多, 其汞的含量增大。例如, 共聚物 1 的苯环含量为 50% (摩尔) 时, 汞的取代率为 23%。相比之下, 共聚物 4 的苯环含量为 0.7% (摩尔) 时, 其汞的取代率为零。从这个实验结果可以证明以下两点: 第一, 在这个实验条件下, 三氟乙酸汞与共聚物中的苯环基团作用, 与酯基团没有反应。因此, 含苯环多的共聚物含较多的汞。若共聚物含苯环太少或不含苯环, 则共聚物经汞化后不含汞。见表 1 中的共聚物 1 和 4。第二, 用重沉淀方法可以很好地提纯含重金属的聚合物。共聚物 4, 同共聚 1、2、3 一样, 同三氟乙酸汞在四氢呋喃中回流了 20 小时, 但是, 经过重沉淀提纯后, 共聚物 4 不含汞。这说明可溶性聚合物中的可溶性重金属化合物杂质可以用沉淀方法分离提纯。对网状共聚物来讲就很难做到这一点。

在测定结构时, 三氟乙酸汞基团 ( $-\text{HgOCOCF}_3$ ) 在红外图谱上有两个特征吸收峰,  $1682\text{cm}^{-1}$  (C=O) 和  $1170\text{cm}^{-1}$ 、 $1130\text{cm}^{-1}$  (C—F), 因此红外分析较容易。未汞化的共聚物中的苯环含量可用 100Hz 的 NMR 测出, 但汞化共聚物的 NMR 图谱峰变的太宽很难做定量分析。

根据上述实验结果和文献[11]、[12]报道, 这里合成的可溶性汞化苯乙烯-丙烯酸甲

酯共聚物的结构可能如下所示:



### 参 考 文 献

- [1] Murrell L L. *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, New York, Chapter 8, 1977
- [2] Hodge p, Sherrington D C. 'Polymer-Supported Reaction in Organic Synthesis', John Wiley and Sons Ltd: 1980, p 249
- [3] Crrubb R H, Sweet E M. *Catalysis in Organic Synthesis*, Academic Press, New York: 1976
- [4] Mathur N K, Narang C K, Williams R E. 'Polymer as Aids in Organic Chemistry', New York: Academic Press, 1980
- [5] Fyles T M, Leznoff C C. *Canad J Chem*, 1976, **54**: 935
- [6] Mckinley S V, Rekslys J W. *Chem Comm*, 1972, **1972**: 134
- [7] Frechet J M J, Farrall M J. *The Cross-linked Polymers*, Academic Press, New York: 1977, p57
- [8] Evans D C, Geoge M H, Barne J A. *J Polym Sci, Polymer Chemistry*, 1974, **12**: 247
- [9] Pannel J. *Polymer*, 1976, **17**: 351
- [10] Crosby G A. *J Chem Soc*, **1975**, **97**: 5605
- [11] Bullen N P, Hodge P, Thorpe F G. *J Chem Soc, Perkin I*, 1981, **1863**
- [12] Ahmed A H A AL-Kadhumi, P Hodge Hunt B J, et al. *Reactive Polymers*, 1989, **7**: 15
- [13] Ebdon J R. (Ed), 'New Methods of Polymer Synthesis', Blackie, New York: 1989, p 140

## PREPARATION OF SOLUBLE COPOLYMERS OF METHYLACRYLATE AND STYRENE LOADING MERCURY (II)

GERELTU B.

(Department of Chemistry, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022)

THORPE FG

(The Polymer Centre, Lancaster University, LANCASTER, LA1 4YA, UK)

**Abstract** Linear copolymers of methylacrylate and styrene were prepared in benzene using AIBN as initiator. The linear copolymers were mercuriated by mercury (II) trifluoroacetate in THF solution and purified by reprecipitating in distilled water from the THF solution. The mercuriated soluble copolymers loading mercury (II) were characterized by IR, NMR and atomic absorption analysis and the result indicated that the mercury reagent substituted the protons of the phenyl residues and had no reaction with the ester residues under the condition of mercuriation.

**Key words** Copolymer of styrene and methylacrylate, Mercuriation