

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

XII. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА С БРОМБЕНЗОЛОМ

В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Г. С. Колесников

Изучение поликонденсации 1,2-дихлоретана с хлор- и фторбензолами показало, что большое влияние на поликонденсационный процесс оказывает соотношение галогенбензола и 1,2-дихлоретана, а также концентрация хлористого алюминия [1, 2]. Основываясь на этом, можно было полагать, что эти факторы также должны оказывать существенное влияние и на течение поликонденсации 1,2-дихлоретана с бромбензолом.

Методика проведения опытов была такая же, как и ранее [1, 2], с той лишь разницей, что после отгонки растворителя из реакционной смеси по окончании реакции отгоняли в вакууме дигромдифенилэтан и дифенилэтан. Молекулярный вес полученного полимера определяли вискозиметрически. Константу K_m в уравнении Штаудингера принимали равной $1.8 \cdot 10^{-4}$.

Для выяснения влияния соотношения исходных веществ на процесс поликонденсации бромбензола с дихлоретаном была проведена серия опытов, в которой продолжительность и температура реакции, количества бромбензола и хлористого алюминия были постоянными, а количество дихлоретана менялось. Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Поликонденсация дихлоретана с бромбензолом
(Бромбензола 0,25 моля, хлористого алюминия 10 мол. %, температура реакции 100°, продолжительность реакции 4 часа)

Молярное соотношение бромбензол : дихлоретан	Выход, % от теории		Молекулярный вес полимера
	низкомолекулярных продуктов реакции ^a	поли(бромфенилен)этана	
0,95	—	57,4(38,3) ¹	5530 ²
1,0	2,4	55,9(28,0) ¹	4460 ²
1,1	2,9	53,5(21,2) ¹	3700 ²
1,2	4,2	49,7(18,1) ¹	3550 ²
1,3	6,6	49,4	3210
1,4	9,0	48,4	3040
1,8	13,8	34,7	2230
2,0	19,1	33,2	2020

¹ В скобках указан выход нерастворимого полимера.² Молекулярный вес растворимого полимера.^a Низкомолекулярные продукты условно приняты за дигромдифенилэтан.

Из табл. 1 видно, что с уменьшением в реакционной смеси избытка бромбензола как молекулярный вес продуктов поликонденсации, так и выход полимера возрастают и достигают максимального значения при соотношении бромбензол : дихлоретан, равном 0,95.

Образование трехмерных продуктов реакции наблюдается при соотношении бромбензол : дихлоретан, равном 1,2 и меньшем, чем 1,2. Как

уже было показано ранее [1], при поликонденсации хлорбензола с дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия трехмерные продукты образуются при значительно меньшем избытке хлорбензола, чем при поликонденсации дихлорэтана с бензолом [3]. Фторбензол в отношении образования трехмерных структур занимает промежуточное положение между бензолом и хлорбензолом [1, 2]. На основании этого можно было ожидать, что при поликонденсации бромбензола с дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия образование трехмерных продуктов будет затруднено в еще большей степени, чем это наблюдалось при поликонденсации хлорбензола с дихлорэтаном. В действительности же оказалось, что при поликонденсации дихлорэтана с бромбензолом образование трехмера наблюдается при наличии в реакционной смеси большего избытка бромбензола, чем это было в случае хлорбензола, где образование трехмера происходило лишь в том случае, если избыток хлорбензола не превышал 1%.

Элементарный анализ на содержание брома как в растворимом полиг(бромфенилен)этиле, так и в трехмерном продукте показал, что содержание в них брома значительно ниже теоретически рассчитанного. Так, содержание брома в растворимом полимере составляет 28,7%, а в трехмере — 21,5%, в то время, как теоретическое содержание брома в полимере должно быть 43,7%.

Из литературных данных известно [4], что при действии на бромбензол хлористого алюминия происходит переход атома брома от одной молекулы к другой с образованием бензола и полибромбензола. Этим обстоятельством и может быть объяснен тот факт, что полиг(бромфенилен)этил, полученный при поликонденсации бромбензола с дихлорэтаном, содержит в своем составе меньшее количество брома. Очевидно, в процессе поликонденсации дихлорэтана с бромбензолом под действием хлористого алюминия какие-то количества бромбензола превращаются в бензол, который, напротив, с бромбензолом, вступает в поликонденсацию с дихлорэтаном. Большая реакционная функциональность бензола по сравнению с галоидозамещенными бензолами и способствует большему разветвлению и спшиванию растущих полимерных цепей, чем это должно было бы быть, если бы с дихлорэтаном реагировал только один бромбензол. Поэтому-то, вопреки ожиданию, при поликонденсации дихлорэтана с бромбензолом образование трехмерных продуктов происходит при большем избытке в реакционной смеси бромбензола, чем при поликонденсации хлорбензола.

Изучение влияния на поликонденсацию галоидозамещенных бензола с дихлорэтаном соотношения исходных веществ показало, что в случае бромбензола, так же как и в случае хлор- и фторбензола, уменьшение соотношения приводит к увеличению выхода полимера и его молекулярного веса, которые достигают своего максимального значения при эквимолярном соотношении исходных веществ или близком к нему. Сопоставление данных о выходах полимеров и низкомолекулярных продуктов поликонденсации, а также данных о молекулярном весе полиг(галоидофенилен)этилов (рис. 1, 2)¹ позволяет сделать заключение, что как выходы продуктов поликонденсации, так и молекулярный вес образующегося полимера уменьшаются в ряду: фторбензол > хлорбензол > бромбензол.

То обстоятельство, что полиг(бромфенилен)алкилы, полученные при значительном избытке в реакционной смеси бромбензола, имеют большие молекулярные веса, чем соответствующие полиг(фторфенилен)этилы и полиг(хлорфенилен)этилы, не опровергает это правило. Большие молекулярные веса этих полиг(бромфенилен)этилов могут быть объяснены тем, что часть бромбензола в процессе поликонденсации бромбензола с дихлор-

¹ На этих рисунках указан суммарный выход низкомолекулярных продуктов реакции; ранее [2] нами был указан выход только дифтордифенилэтана.

этаном в присутствии хлористого алюминия превращается в бензол, который, как видно из рис. 2, способствует образованию более высокомолекулярных полимеров.

Причиной этой наблюдаемой закономерности изменения выхода продуктов поликонденсации и молекулярного веса полимеров, полученных из различных галоидозамещенных бензолов, вероятно, являются размеры атомов галоида. По своей величине атомы галоидов и водорода образуют тот же ряд: бром > > хлор > фтор > водород. Большие размеры галоидного заместителя

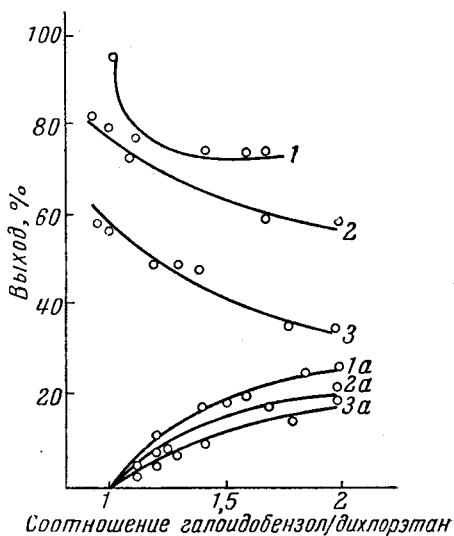


Рис. 1

Рис. 1. Влияние соотношения галоидобензол : дихлорэтан на выход полимера и низкомолекулярных фракций:

1, 2, 3 — выход полимера; 1a, 2a, 3a — выход низкомолекулярных продуктов; 1, 1a — фтор-; 2, 2a — хлор-; 3, 3a — бромбензол

Рис. 2. Влияние соотношения галоидобензол : дихлорэтан на молекулярный вес полимера:

1 — бензол; 2 — фтор-; 3 — хлор-; 4 — бромбензол

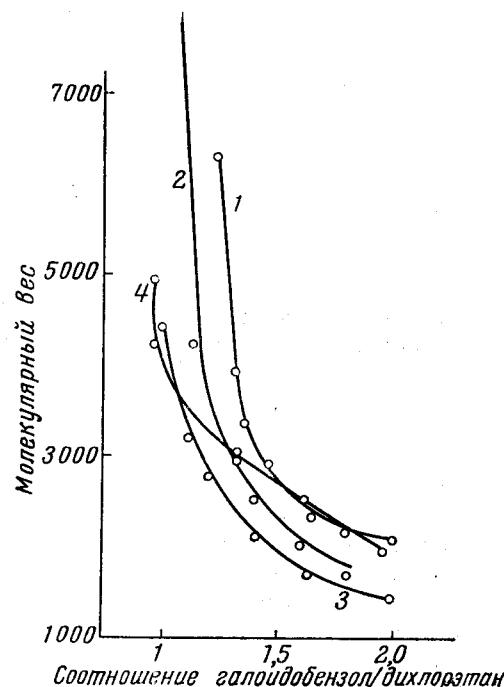


Рис. 2

у ароматического ядра создают и большие пространственные препятствия образованию полимерной молекулы.

Как уже было показано ранее [1, 2], в процессе поликонденсации хлорбензола и фторбензола с дихлорэтаном на выход и молекулярный вес полимера оказывает влияние не только соотношение реагирующих веществ, но и концентрация хлористого алюминия. Нам представлялось интересным выяснить, будут ли сохраняться те же закономерности при поликонденсации бромбензола с дихлорэтаном. С этой целью была поставлена серия опытов, в которых соотношение бромбензол : дихлорэтан, температура и продолжительность реакции оставались постоянными, а концентрация хлористого алюминия менялась. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации хлористого алюминия в реакционной смеси увеличивается как выход полимера, так и его молекулярный вес. Однако увеличение молекулярного веса полимера происходит до определенного предела. Максимальный молекулярный вес поли(бромфенилен)этила был получен, когда хлористый алюминий был

взят в реакцию в количестве 8 мол. %. Дальнейшее увеличение концентрации хлористого алюминия в реакционной смеси вызывает уже некоторое уменьшение молекулярного веса полимера. При концентрации в реакционной смеси хлористого алюминия в 14,00 мол. %, наряду с образованием растворимого продукта реакции, наблюдается образование и трехмера.

Таблица 2

Поликонденсации дихлорэтана с бромбензолом

(Соотношение бромбензол : дихлорэтан = 1,3:1, температура реакции 100°, продолжительность реакции 4 часа)

Концентрация хлористого алюминия, мол. % от дихлорэтана	Получено, % от теории		Молекулярный вес полимера
	низкомолекулярных продуктов реакции ³	поли(бромфенилен)-этила	
1,0	11,5	—	—
1,95	10,7	17,0	1940
3,99	10,8	27,3	2790
7,98	9,3	40,5	3360
10,10	6,6	49,4 ¹	3210 ²
13,99	4,1	52,4 ¹	3190 ²

¹ Смесь растворимого и трехмерного полимеров.

² Растворимой части полимера.

³ Низкомолекулярные продукты условно приняты за дигромдифенилэтан.

Таким образом, как и в случае поликонденсации дихлорэтана с хлори фторбензолом, при поликонденсации дихлорэтана с бромбензолом существует оптимальная концентрация катализатора, при которой получается поли(бромфенилен)этил наибольшего молекулярного веса.

Кроме изучения закономерностей процесса поликонденсации дихлорэтана с бромбензолом, нами было исследовано также строение продуктов, получающихся в процессе этой поликонденсации. Низкомолекулярный продукт реакции при повторной перегонке давал две фракции. Фракция с т. кип. 183—185°/3 мм, т. пл. 113° и молекулярным весом (определенным методом криоскопии) 337,4; 335,2 представляет собой дигромдифенилэтан.

Найдено, %: C 49,8; 50,1; H 2,8; 3,2.
C₁₄H₁₂Br₂. Вычислено, %: C 49,4; H 3,52.

Фракция, собранная при температуре 120—125°/3 мм, имела т. пл. 50°, молекулярный вес (определенный методом криоскопии) 180,3; 181,4 и представляла собой дифенилэтан.

Найдено, %: C 92,31; 92,35; H 8,07; 8,30.
C₁₆H₁₄. Вычислено, %: C 92,2; H 7,8.

При окислении фракции с т. кип. 183—185°/3 мм хромовой смесью была выделена *n*-бромбензойная кислота, идентифицированная по температуре плавления (т. пл. 251°; по литературным данным 251—253° [5]), молекулярному весу, определенному титрованием щелочью и равному 198,4; 196,5 (вычисленный мол. вес равен 201), и элементарному анализу.

Найдено, %: C 41,37; 41,50; H 2,22; 2,27.
C₇H₆O₂Br. Вычислено, %: C 41,8; H 2,5.

В результате окисления фракции с т. кип. 120—125°/3 мм была выделена бензойная кислота, которая имела т. пл. 121° (по литературным данным 121—122° [6]) и молекулярный вес, определенный титрованием, 120,0; 121,3 (вычисленный 122,12).

Найдено, %: C 69,30; 69,15; H 4,69; 4,86.
C₇H₆O₂. Вычислено, %: C 68,85; H 4,92.

Для определения строения высокомолекулярного продукта реакции последний был подвергнут деструктивному окислению хромовой смесью. В результате окисления были выделены *n*-бромбензойная и бензойная кислоты, имеющие температуры плавления 249° и 119°, соответственно. Смешанная проба кислоты, полученной при окислении поли(бромфенилен)этила, и кислоты, полученной при окислении низкомолекулярных продуктов поликонденсации, не дала депрессии температуры плавления. Бромбензолдикарбоновой кислоты получено не было. Очевидно, атом брома, находящийся в орто-положении к этиленовому мостику, способствует декарбоксилированию дикарбоновой кислоты в процессе окисления, в результате чего образуется лишь *n*-бромбензойная кислота. Выделение при деструктивном окислении полимера и низкомолекулярного продукта поликонденсации бензойной кислоты доказывает, что в результате поликонденсации бромбензола с дихлорэтаном образуется не гомополимер, а сополимер. Это происходит, как уже было отмечено выше, в результате частичного превращения бромбензола в бензол и вступлением последнего в реакцию.

Выводы

- Изучен процесс поликонденсации дихлорэтана с бромбензолом в присутствии хлористого алюминия и определены основные закономерности этого процесса.
- Показано, что при поликонденсации дихлорэтана с бромбензолом происходит миграция брома, что приводит к получению неоднородного галоидзамещенного полифениленэтила.
- Установлено, что при поликонденсации дихлорэтана с хлор-, фтор- и бромбензолом выходы продуктов реакции и молекулярные веса образующихся полимеров уменьшаются в ряду фторбензол > хлорбензол > бромбензол.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 359.
- В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 53.
- Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1951, 596.
- O. Demreicher, Ber., 37, 3484, 1904.
- J. Houben, Ber., 38, 3798, 1905.
- A. Reissert, Ber., 23, 2244, 1890.

SYNTHESIS OF POLYARYLENEALKYLS. XII. POLYCONDENSATION OF 1,2-DICHLOROETHANE WITH BROMOBENZENE

V. V. Korshak, L. S. Fedorova, H. S. Kolesnikov

Summary

The polycondensation of dichloroethane with bromobenzene in the presence of aluminium chloride has been investigated and the basic regularities of the process have been determined. It has been shown that bromine migrates during the polycondensation reaction, leading to inhomogeneous halogen-substituted polyphenylethylene. It has been established that in the polycondensation of dichloroethane with chloro-, fluoro- and bromobenzenes the yields and molecular weights of the polymers decrease in the order fluorobenzene > chlorobenzene > bromobenzene.