

УДК 66.095.26

**ИОННАЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ β , β' -ДИХЛОРДИЭТИЛФОРМАЛЯ
С НЕКОТОРЫМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

**Т. А. Фокина, Н. П. Апухтина, А. Л. Клебанский,
К. В. Нельсон, Г. С. Соловникова**

Реакции теломеризации являются перспективным способом синтеза новых материалов и привлекают к себе все большее внимание исследователей. Однако большинство работ в этой области направлено на выделение и изучение либо первичных продуктов присоединения телогена и таксогена, либо продуктов с коэффициентом полимеризации n не более 6. Синтезу же высших теломеров посвящено сравнительно небольшое количество работ [1].

Целью данной работы явилось получение олигомеров и плейномеров, имеющих на концах цепи атомы Cl.

Впервые реакция ионной теломеризации между ацеталями и виниловыми эфирами была изучена Хоглиным и Хиршем [2], установившими схему реакции. В дальнейшем рядом авторов изучалась реакция теломеризации различных ацеталей, эфириоацеталей, тиоэфириоацеталей и других соединений с простыми виниловыми эфирами, 1-этоксидиенами-1,3 и тиовиниловыми эфирами с целью получения теломерных продуктов с ацетальными, меркаптальными и другими концевыми группами [3—9].

Ионная теломеризация ацеталей с непредельными углеводородами в литературе не описана. Нами была исследована ионная теломеризация дихлорсодержащего ацетала (β , β' -дихлордиэтилформаля) с различными непредельными соединениями (изопреном, дивинилом и стиролом) в присутствии катализатора (хлорного олова).

Методика эксперимента

В трехгорную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали таксоген и телоген в соотношениях, указанных в табл. 1 и 2. Компоненты растворяли в метиленхлориде (в соотношениях 1 : 1 и 2 : 1 по объему к так-

Таблица 1

Результаты теломеризации β , β' -дихлордиэтилформаля с изопреном в присутствии катализатора SnCl_4

Молярное соотношение изопрен : β , β' -дихлордиэтилформаль	Содержание катализатора, мол. %	Мол. вес		Содержание Cl, %		T_e полимеров, °C
		эбулио- скопиче- ский	по конце- вым группам	вычисле- но	найдено	
10 : 1	5,7	3300	4000	2,15	1,76	—42
5 : 1	2,0	2200	1920	3,22	3,70	—38
2 : 1	1,0	1600	1650	4,45	4,40	—37
1 : 1	1,1	1270	1260	5,40	5,60	Не определена

Таблица 2

Результаты теломеризаций β , β' -дихлордиэтилформала с дивинилом и стиролом в присутствии катализатора SnCl_4

Таксоген	Молярное соотношение таксоген : дихлордиэтилформаль	Содержание катализатора, мол. %	Мол. вес		Содержание Cl, %		Т _c полимеров, °C	Конверсия, %
			эбулифоскопический	по концевым группам	вычислено	найдено		
Дивинил	4 : 1	1,8	1250	1340	5,7	6,45	-65	10
То же	4 : 1	1,8	1240	1100	5,65	5,33	-59	9
Стирол	5 : 1	2,3	1890	1820	3,86	3,91	Не определена	30

согену). Дивинил загружали при охлаждении, затем температуру смеси поднимали до комнатной.

Катализатор — 10%-ный раствор SnCl_4 в метиленхлориде — вводили в течение одного часа при тщательном перемешивании до начала реакции, что сопровождалось изменением окраски раствора (появление желтого цвета) и повышением температуры до $25\text{--}30^\circ$.

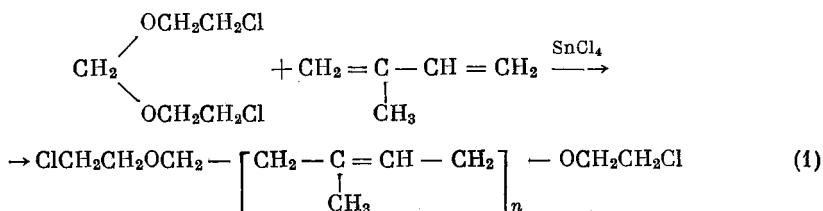
Обычно эта температура поддерживалась до конца опыта. В случае стирола применяли водяное охлаждение. Реакцию вели до степени конверсии 25–30% по сухому остатку (с целью получения теломеров определенного молекулярного веса) и прерывали добавкой пиридинина [14]. Комплекс катализатора с пиридином удаляли фильтрованием, летучие продукты реакции отгоняли и теломерную смесь осаждали метиловым или этиловым спиртом.

Полимер очищали трехкратным переосаждением спиртом из бензольных растворов, затем сушили в вакууме до постоянного веса и анализировали. Содержание хлора определяли сжиганием по методу Шонигера и меркурометрическим титрованием. Молекулярный вес определяли на эбулиометре Рей*.

Теломеры представляют собой бесцветные прозрачные вязкие смолы. В случае стирола — белый кристаллический порошок с т. пл. 64°.

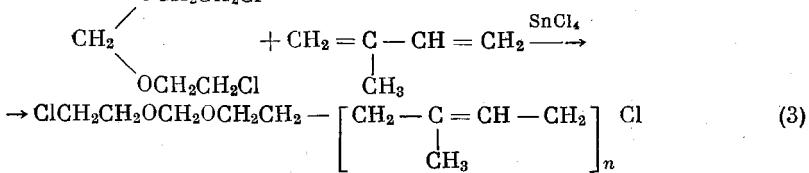
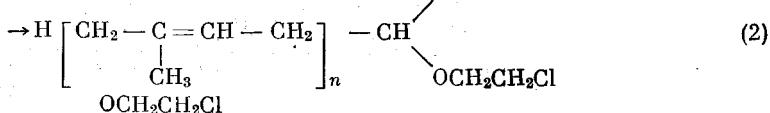
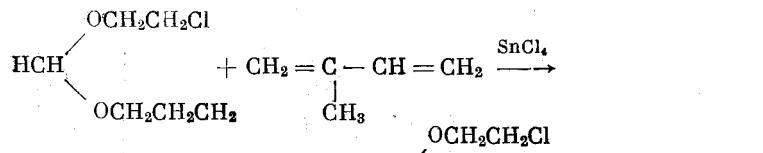
Обсуждение результатов

Можно предположить, что эта реакция должна протекать по следующим направлениям:



* Молекулярные веса определяла К. А. Карадина.

или



Присоединение в изопреновой части молекулы полимера, помимо положения 1,4, может идти в положение 1,2 или 3,4.

Возможные направления реакции исследовались как химическими методами, так и методами ИК-спектроскопии. По-видимому, реакция идет по направлению (1), так как в случае ее протекания по направлению (2) на конце цепи теломера окажется ацетальная группа, которая должна гидролизоваться в кислой среде с образованием альдегида. Однако при омылении полимера в кислой среде пробы на альдегид с фуксинсернистой кислотой дала отрицательный результат.

В случае прохождения реакции по направлению (1) на концах цепи должны быть эфирные группировки $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ с характерной группой $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$, а при течении реакции по направлению (2) на конце цепи должна быть ацетальная группировка $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$.

С целью выяснения направления реакции теломеризации были сняты ИК-спектры теломеров и соответствующих моделей β,β' -дихлордиэтилового эфира (хлорекса) и β,β' -дихлордиэтилформаля. Спектры были получены на спектрофотометре UR-10 с призмой из KBr в области 600–700 cm^{-1} , с призмой из NaCl в области 700–1800 cm^{-1} и с призмой из LiF в области 2700–3100 cm^{-1} . Образцы исследовали в пленках, а модельные соединения — в растворах в сероуглероде (рис. 1).

В спектрах теломера β,β' -дихлордиэтилформаля и хлорекса наблюдаются полосы 1122 cm^{-1} — асимметричное валентное колебание $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в группе $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ [10], а также полоса 677 cm^{-1} — колебание связи $\text{C}-\text{Cl}$.

Эта полоса свидетельствует о наличии в теломере группировки $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, что подтверждается спектрами хлорекса и формаля, а также данными работы [11]. Вместе с тем отсутствие в спектре теломера полосы 2775 cm^{-1} (валентное колебание CH в группе $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ [12]), которая наблюдается в спектре формаля, но не появляется в спектре хлорекса, свидетельствует о присоединении концевых групп в теломере по типу хлорекса, т. е. о направлении реакции (1).

С целью изучения возможности протекания реакции по схеме (3) исследовали как теломеры, полученные теломеризацией β,β' -дихлордиэтилформаля с изопреном, так и продукты реакции изопрена и стирола, полученные в тех же условиях при замене β,β' -дихлордиэтилформаля хлорексом. В последнем случае теломеризация не имела места, так как согласно данным ИК-спектроскопии отсутствовали полосы поглощения 1122 и 677 cm^{-1} [4]: теломеры с молекулярным весом 2800 и 1440 соответственно не содержали хлора.

Таким образом, в данном случае наблюдалась ионная полимеризация изопрена и стирола в присутствии хлорекса, как инертного растворителя.

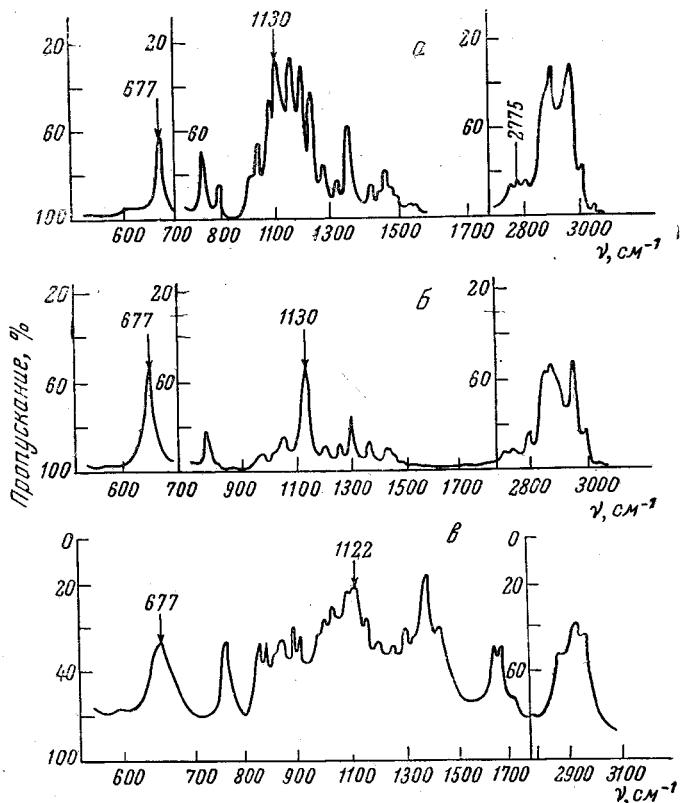


Рис. 1. ИК-спектры поглощения:

a — β,β' -дихлордиэтилформаль в растворе в сероуглероде, *б* — β,β' -дихлордиэтиловый эфир в растворе в сероуглероде, *в* — теломер β,β' -дихлордиэтилформала с изопреном (в пленке)

Следовательно, хлор в группе $—O—CH_2CH_2Cl$ не является подвижным и процесс теломеризации происходит за счет разрыва связи $O—C—O$ в формале. В теломере β,β' -дихлордиэтилформала с изопреном не было найдено омыляемого хлора [1]; следовательно, не было и хлора, который мог бы получиться при течении реакции по схеме (3).

Полоса поглощения 677 cm^{-1} , наблюдаемая в спектре теломера и приписываемая группе $—CH_2CH_2Cl$, не наблюдается в спектре хлористого аллила. Следовательно, аллильный хлор в теломере отсутствует.

Содержание 1,2- и 3,4-звеньев в изопреновой части молекулы определяли полуоколичественно по полосам 910 и 887 cm^{-1} и в сумме оно составляло от 10 до 14% в различных образцах.

Полимеры синтезировали при молярных соотношениях между таксогеном (изопреном) и телогеном (β,β' -дихлордиэтилформалем) от $10:1$ до $1:1$ соответственно. Так, при увеличении количества изопрена ($10:1$) наблюдалось несовпадение молекулярных весов, определенных эбулиоскопическим методом и по концевым группам, что свидетельствует о наличии, помимо процесса теломеризации, ионной полимеризации диена. При всех остальных соотношениях от $5:1$ до $1:1$ молекулярный вес, определенный по концевым группам, совпадал с молекулярным весом, найденным эбулиоскопически.

Все опыты проводили до степени конверсии 23 — 25% по сухому остатку. С увеличением количества формала молекулярный вес теломеров падает при той же степени конверсии (табл. 1).

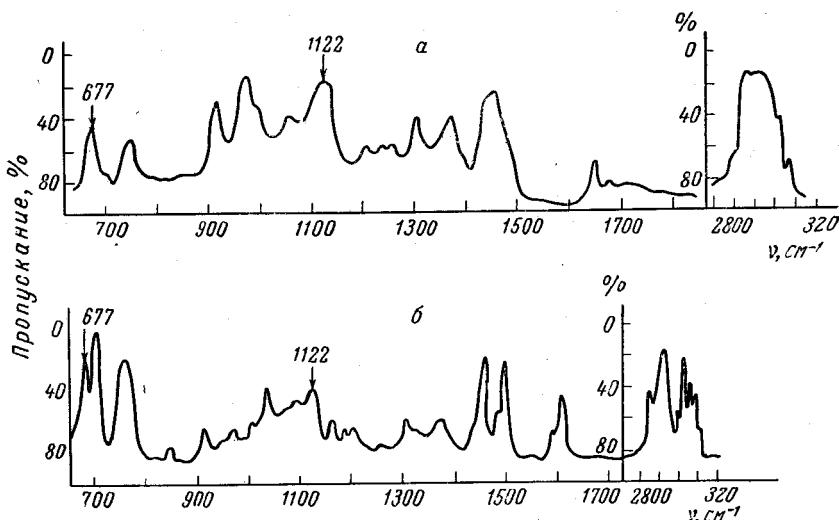


Рис. 2. ИК-спектры поглощения продукта теломеризации β,β' -дихлордиэтилформала: а — с дивинилом (пленка), б — со стиролом

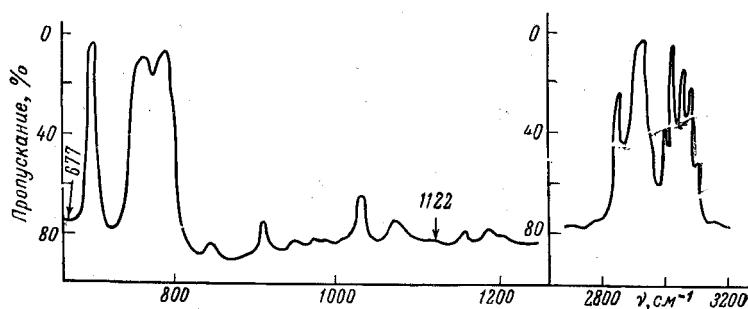


Рис. 3. ИК-спектр поглощения продукта, полученного при ионной полимеризации стирола в присутствии β,β' -дихлордиэтилового эфира

Продукты реакции, проведенной при молярных соотношениях 1 : 1 и 2 : 1, после выделения полимера подвергали вакуумной разгонке. Однако продуктов первичного присоединения телогена и таксогена выделить не удалось. Для подтверждения закономерностей, установленных при изучении теломеризации β,β' -дихлордиэтилформала с изопреном, была проведена также его теломеризация с дивинилом и стиролом. Для опытов были выбраны оптимальные соотношения таксогена и телогена — 4 моля дивинила на 1 моль формала, и 5 молей стирола на 1 моль формала. При этих соотношениях молекулярный вес, определенный по концевым группам, полностью совпадает с молекулярным весом, определенным эбулиоскопическим методом.

В спектрах продуктов теломеризации β,β' -дихлордиэтилформала с дивинилом и стиролом (рис. 2, а и б и рис. 3) имеются полосы поглощения 1122 и 677 cm^{-1} , что свидетельствует о направлении реакции теломеризации по схеме (1).

Выводы

1. Проведена ионная теломеризация β,β' -дихлордиэтилформала с изопреном, дивинилом и стиролом в присутствии катализатора SnCl_4 .
2. Синтезированы теломеры β,β' -дихлордиэтилформала с дивинилом, изопреном и стиролом, содержащие на обоих концах атомы хлора.

3. В зависимости от соотношения исходных компонентов при одинаковой конверсии молекулярный вес теломеров изменялся от одной до четырех тысяч.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука

Поступила в редакцию
12 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Клебанский, А. Г. Саадян, М. Г. Бархударян, Ж. общ. химии, **28**, 881, 1958.
2. R. J. Hoaglin, D. H. Hirsh, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3468, 1949; пат. США 2564760, 1951; Chem. Abstrs., **46**, 2566, 1952.
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Докл. АН СССР, **100**, 89, 1955.
4. А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, И. П. Яковлев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1841.
5. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 362.
6. А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, М. Ф. Шостаковский, Успехи химии, **31**, 1165, 1962.
7. И. Н. Назаров, Л. А. Красная, Докл. АН СССР, **118**, 716, 1958; **121**, 1034, 1958.
8. С. М. Макин, В. С. Судакова, Ж. общ. химии, **32**, 3161, 1962.
9. С. М. Макин, И. Н. Рожков, В. С. Судакова, Ж. общ. химии, **32**, 3166, 1962.
10. А. Дункан, В. Горди и др. (под ред. Веста), Применение спектроскопии в химии, Изд. иностр. лит., 1959.
11. А. Г. Зелинская, А. В. Иогансен, Г. Н. Романцова, Изв. АН СССР, Серия физич., **26**, 1272, 1962.
12. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. Изд. иностр. лит., 1961.
13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.
14. А. А. Петров, Х. В. Бальян, Ю. И. Херузе, Е. Ю. Шварц, авт. свид. 106808, 1956.

IONIC TELOMERIZATION OF β , β' -DICHLORODIETHYLFORMAL WITH SOME UNSATURATED COMPOUNDS

T. A. Fokina, N. P. Apuchtina, A. L. Klebanskii,
K. V. Nelson, G. S. Solodovnikova

Summary

Ionic telomerization of dichloroacetal (β , β' -dichlorodiethylformal) with isoprene, divinyl and styrene was carried out in presence of tin tetrachloride. The telomers with molecular weight of 2—4 thousand with terminal OCH_2CH_2Cl were prepared. The reaction scheme is given.