

УДК 678.01:54+678.13+678.746

**ГАЛОГЕНМЕТИЛИРОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА
С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ**

***С. В. Рогожин, В. В. Коршак, В. А. Даванков,
Л. А. Маслова***

Известен ряд полимераналогичных превращений полистирола и его сополимеров с дивинилбензолом (ДВБ), содержащих хлорметильные группировки. Такие продукты нашли широкое применение для синтеза самых разнообразных типов ионообменных полимеров. В последние годы описано также применение их для органического синтеза на твердой подложке [1].

Однако малая реакционноспособность хлорметильных групп часто не позволяет провести ту или иную реакцию в достаточно мягких условиях до ее полного завершения. Более реакционноспособный аналог полихлорметилстирола — полийодметилстирол — в литературе не описан. Получение полибромметилстирола упоминается лишь в одной работе [2], результаты которой будут рассмотрены ниже.

В настоящей работе излагаются результаты исследования синтеза хлор-, бром- и йодметилированных сополимеров непосредственным галогенметилированием гранульного сополимера стирола с ДВБ и влияния условий реакции на степень галогенметилирования.

Для хлорметилирования сополимеров стирола с ДВБ при помощиmonoхлордиметилового эфира предложено много разнообразных методик. В результате большой экспериментальной работы нами была отработана методика, обеспечивающая с хорошей воспроизводимостью практическое количественное хлорметилирование сополимеров стирола с 1—5% ДВБ (содержание хлора в конечном продукте колеблется в пределах 22,5—23,7%). Предлагаемый вариант отличается от широко распространенной методики Пепера [3] значительно меньшим расходом monoхлордиметилового эфира (на один осново-моль сополимера 3,5 моля эфира и 0,3 моля хлорного олова). Реакцию проводили в среде сухого дихлорэтана при комнатной температуре в течение 10 суток.

Бром- и йодметилирование сополимера стирола с ДВБ проводили при помощи дибром-, монобром- и монойоддиметиловых эфиров. Для получения двух последних по методике Карвонена [4] требуются значительные количества газообразных бромистого и йодистого водорода, что связано с большими неудобствами. Поэтому монойоддиметиловый эфир был синтезирован из его хлораналога сработкой последнего концентрированной йодистоводородной кислотой. Этот метод достаточно прост и дает хорошие выходы конечного продукта (80%). Напротив, синтез монобромдиметилового эфира аналогичным обменом хлора на бром дает лишь низкий выход продукта. Кроме того, разделение monoхлор- и монобромдиметиловых эфиров осложнено небольшой разницей в их температурах кипения.

Условия проведения и типичные результаты сравнительного галоген-

метилирования сополимера стирола с 1,5% ДВБ представлены в таблице. Реакцию проводили в сухом сероуглероде при кипячении в течение 10 час. В опытах 5 и 6 (см. таблицу), где растворитель отсутствовал, поддерживали температуру, равную 80°.

Из данных опытов 1—6 ясно видно, что хлорное олово не только служит катализатором реакции галогенметилирования, но и активно вступает в обменные реакции с бром- и йодсодержащими соединениями. Действительно, продукты бромметилирования сополимера при помощи моноброми дибромдиметилового эфиров (опыты 5 и 6) в присутствии SnCl_4 содержат большое количество хлора и лишь следы брома. Возможно, SnCl_4 превращает бром- и йодметиловые эфиры в хлорметиловые, которые затем энергично (опыт 1) взаимодействуют с сополимером.

Галогенметилирование сополимера стирола с 1,5% ДВБ
(сополимера во всех опытах брали по 5 ммолей)

Опыт, №	Галогенмети-ловый эфир		Катали-затор	Диаметр-гранул сополими-ра, мм	Серауглерод, мл	Содержание галоге-на, %			Степень пре-вращения, %	Окраска продукта
	формула	количество, ммоли				Cl	Bг	J		
1	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$	30	SnCl_4	2,5	0,15—0,25	10	24,43	—	107 *	Светло-коричневая
2	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Br}$	30	То же	2,5	0,15—0,25	10	9,15	Нет	—	0
3	$\text{BrCH}_2\text{OCH}_2\text{Br}$	15		2,5	0,15—0,25	10	8,27	—	—	0
4	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{J}$	30		2,5	0,15—0,25	10	1,53	—	5,46	—
5	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Br}$	50		5,0	0,15—0,25	0	21,66	Следы	—	0
6	$\text{BrCH}_2\text{OCH}_2\text{Br}$	50		5,0	0,15—0,25	0	17,47	—	—	0
7	$\text{BrCH}_2\text{OCH}_2\text{Br}$	15	H_2SO_4	2,5	0,05—0,15	10	—	3,64	—	Желтая
8	$\text{BrCH}_2\text{OCH}_2\text{Br}$	15	AlBr_3	2,5	0,05—0,15	10	—	25,39	—	Коричневая
9	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Br}$	30	То же	5,0	0,05—0,15	10	—	45,21	—	Темно-коричневая
10	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{J}$	30	SnJ_4	5,0	0,05—0,15	10	—	5,21	100	Светлая
11	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{J}$	30	ZnJ_2	5,0	0,05—0,15	10	—	—	51,5	99
										Темно-коричневая

* Более одной хлорметильной группы в бензольном ядре.

Не менее вероятен и другой путь — замена галогена на хлор в галогенметилированном сополимере. Отдельными опытами мы показали, что как бром-, так и йодметилированные сополимеры стирола легко превращаются в хлорметилированные при помощи SnCl_4 в условиях, близких к условиям галогенметилирования. Во всяком случае SnCl_4 совершенно непригодно в качестве катализатора при бром- и йодметилировании, так как конечные продукты всегда содержат большие или меньшие количества хлора. Это обстоятельство не было замечено японскими авторами [2], проводившими бромметилирование полимеров и сополимеров стирола в условиях, аналогичных описанным выше. Присутствие хлора не было обнаружено ими и при дальнейших химических превращениях сополимера, так как хлорметильные группы, как отмечают и сами авторы, также способны к этим превращениям.

Испытание ряда других катализаторов Фриделя — Крафтса показало, что наиболее эффективными в реакции бром- и йодметилирования сополимеров стирола являются бромистый алюминий и йодистый цинк (опыты 9 и 11). Эти катализаторы обеспечивают практически количественное завершение реакции.

Известно, что реакция хлорметилирования полистирола в большей или меньшей степени сопровождается побочным процессом образования метиленовых мостиков между цепями в результате взаимодействия хлорметильных групп с бензольными ядрами [5]. Применяемые при хлорметилировании катализаторы ускоряют эту побочную реакцию. Образование

дополнительных сшивок имеет место и в рассмотренных нами условиях реакции бром- и йодметилирования сополимера стирола с ДВБ. Об этом убедительно свидетельствует постепенное падение содержания галогена и понижение способности сополимера к набуханию при увеличении продолжительности процесса галогенметилирования свыше необходимых 10 час. Применение избыточных количеств AlBr_3 и ZnJ_2 способствует еще более быстрому сшиванию сополимера.

Полученные бром- и йодметилированные сополимеры стирола с ДВБ могут найти широкое применение как для проведения различного рода полимераналогичных превращений, так и для синтеза специальных типов ионообменных смол. Это вытекает из высокой реакционноспособности бром- и йодметильных группировок по отношению к соединениям, содержащим атомы N, S, P, O, As, активные метильные группировки, а также по отношению к металлоорганическим соединениям.

Экспериментальная часть

Монохлордиметиловый эфир синтезирован по методике Пепера [3] и имел т. кип. 58,9—59,5° и n_D^{20} 1,3968 (по литературным данным, т. кип. 59,5°; n_D^{20} 1,39737).

Монобромдиметиловый эфир получен по методу Карвонена [4], т. дип. 87°; n_D^{20} 1,4560 (по литературным данным, т. кип. 87°, n_D^{20} 1,45623).

Дибромдиметиловый эфир получен по Стефену [6], т. кип. 46—47/10 мм, n_D^{20} 1,5300.

Монойоддиметиловый эфир с т. кип. 39°/20 мм, n_D^{20} 1,5459 (по литературным данным, т. кип. 39°/20 мм, n_D^{20} 1,5472) получен из монохлордиметилового эфира обработкой последнего двукратным (по объему) количеством дымящей йодистоводородной кислоты при встряхивании в течение 4 час. при комнатной температуре, высушиванием над Na_2SO_4 и перегонкой в токе азота; выход 80% от теоретич. Экономичность метода обеспечивается возможностью повторного использования как маточной кислоты, так и первой фракции перегнанного эфира.

Хлорметилирование сополимера стирола с дивинилбензолом проводили в закрытой конической колбе, в которую помещали высущенные сополимер и дихлорэтан в количестве, необходимом для наибольшего набухания сополимера и образования подвижной массы. Затем медленно, при охлаждении и перемешивании добавляли раствор рассчитанного количества SnCl_4 в монохлордиметиловом эфире тщательно перемешивали и оставляли на 10 суток. Дальнейшая обработка сополимера (0,3 моля в 3,5 молях эфира на 1 осново-моль сополимера), содержимое колбы тщательно отличается от общепринятой [3].

Полученные бром- и йодметилированные сополимеры тщательно промывали диоксаном, подкисленным соляной кислотой, метанолом, затем водой и высушивали в вакууме без нагревания.

Выводы

1. Найдены оптимальные условия для практически количественного хлорметилирования сополимеров стирола с небольшим и средним содержанием дивинилбензола.

2. Предложен удобный метод синтеза монойоддиметилового эфира обработкой его хлораналога концентрированной йодистоводородной кислотой.

3. Найдены условия бромметилирования и йодметилирования сополимеров стирола с дивинилбензолом, обеспечивающие высокую степень превращения.

4. Впервые синтезирован йодметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Meggfield, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2149, 1963.
2. Х. Суда, Т. Ямадзаки, Р. Ода, Когэ катаку дзасси, 64, 2060, 1961.
3. K. Perer, H. Paisley, M. Jounig, J. Chem. Soc., 1953, 4097.

4. A. Karvonen, Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A3, № 7, 1, 1912; Chem. Zbl., 1912, II, 1266.
 5. G. Jones, Industr. and Engng. Chem., 44, 2686, 1952.
 6. H. Stephen, W. Schorrt, G. Gladding, J. Chem. Soc., 117, 510, 1920.
-

HALOGENMETHYLATION OF STYRENE AND DIVINYLBENZENE COPOLYMERS

S. V. Rogozhin, V. V. Korshak, V. A. Davankov, L. A. Maslova

S u m m a r y

It was developed the technique of direct obtaining of bromo- and iodo-methylated copolymers of styrene and divinylbenzene by their direct halogenomethylation in presence of catalysts. Contrary to the published results halogenomethylation in presence of SnCl_4 gives not bromo- and iododerivatives but mainly chloromethylated copolymers.