

УДК 678.01:54:678.742

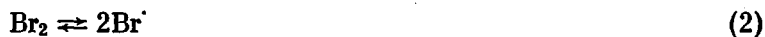
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА

Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер

В связи с возрастающим вниманием к синтезу и исследованиям полимеров с системой сопряженных связей мы осуществили химические превращения полифениленэтила с тем, чтобы на его основе получить полимер подобного типа. Для этого изучали бромирование полифениленэтила N-бромсукцинимидом и последующее дегидробромирование бромированного полимера в диметилформамиде.

Бромирование полифениленэтила N-бромсукцинимидом. Как известно, N-бромсукцинимид (БСИ) является широко применяемым бромирующим агентом. Его исключительное значение состоит в том, что он способен к заместительному бромированию олефинов в аллильное, а ароматических соединений — в бензильное положение [1, 2].

Реакция имеет характер радикального цепного процесса, поскольку она инициируется светом или разложением нестойких азосоединений и перекисей. Первоначальный механизм этой реакции, предложенный Блумфилдом [3], включал отрыв атома водорода радикалом N-сукцинимидилом. В последнее десятилетие выдвинут иной механизм [4], согласно которому N-бромсукцинимид при взаимодействии с бромистым водородом образует молекулярный бром:



Последующие работы [5—8] подтвердили этот механизм.

В химии высокомолекулярных соединений наиболее изучено бромирование N-бромсукцинимидом полистирола [9—11]. Панайотов [10], детально исследовавший особенности протекания реакции полистирола с БСИ, показал, что бромирование происходит в цепи полимера и сопровождается значительной деструкцией исходного полимера (в десятки раз). Максимальное содержание введенного брома составляло 30,1%. Продолжительность реакции зависит от концентрации перекиси бензоила (инициатор), уменьшаясь с ее увеличением.

Нам представлялось интересным изучить реакцию бромирования N-бромсукцинимидом полифениленэтила, имеющего тождественный с полистиролом элементарный состав и содержащий ароматические циклы, связанные группами $-CH_2-CH_2-$. Известно, что бромирование N-бромсукцинимидом дибензила, являющегося низкомолекулярной моделью полифениленэтила (ПФЭ), протекает сравнительно легко и приводит к высоким выходам бромированного продукта [12].

Бромирование полифениленэтила N-бромсукцинимидом выполняли кипячением полимера, БСИ и перекиси бензоила (ПБ) в CCl_4 до обесцвечивания стока из обратного холодильника.

На рис. 1 представлена зависимость продолжительности реакции ПФЭ с БСИ от мольного соотношения ПБ : ПФЭ. Концентрация ПФЭ в CCl_4 составляла 0,24 *осново-моль/л*, реакцию проводили в атмосфере сухого азота, свободного от кислорода. Мольное соотношение БСИ : ПФЭ равнялось 1 : 1. Для каждого соотношения ПБ : ПФЭ проводили три опыта и

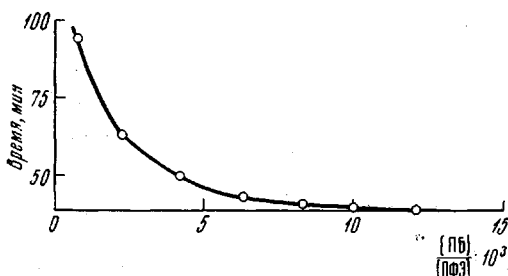


Рис. 1. Зависимость продолжительности реакции бромирования ПФЭ N-бромсукцинимидом в CCl_4 от мольного соотношения ПБ : ПФЭ

брали среднее значение продолжительности реакции. Как видно из рис. 1, при мольных соотношениях ПБ : ПФЭ, не превышающих 0,015 : 1, что соответствует концентрации перекиси бензоила 0,0035 *моль/л*, продолжительность реакции бромирования ПФЭ N-бромсукцинимидом уменьшается с ростом содержания в растворе ПБ. При мольных соотношениях ПБ : ПФЭ выше 0,015 : 1 продолжительность реакции остается

практически неизменной. Эту зависимость можно объяснить, основываясь на радикальном цепном механизме данной реакции и крайне низкой растворимости БСИ в CCl_4 , которая при 50° составляет всего 0,006 *моль/л* [8, 13]. При мольных соотношениях ПБ : ПФЭ выше 0,015 : 1 бромирование лимитируется, по-видимому, низкой растворимостью БСИ. Это, в частности, подтверждается тем, что при применении различных N-бромидов требуются разные количества перекисей или других инициаторов для эффективного аллильного бромирования [13].

Соотношение ПБ : ПФЭ, как показал элементарный анализ, не оказывало никакого влияния на содержание брома в полимере. Было найдено, что кислород повышает скорость бромирования ПФЭ N-бромсукцинимидом; поэтому с целью исключения влияния кислорода бромирование ПФЭ проводили в атмосфере азота.

Содержание брома в бромированном ПФЭ зависит от мольного соотношения БСИ : ПФЭ, оставаясь пропорциональным количеству взятого БСИ вплоть до соотношения БСИ : ПФЭ $\sim 1,5 : 1$. Бромирование ПФЭ при различных соотношениях БСИ : ПФЭ проводили при концентрации ПФЭ 0,2 *моль/л*, мольное соотношение ПБ : ПФЭ было равно 0,015 : 1. Продолжительность реакции в выбранных условиях, в зависимости от соотношения БСИ : ПФЭ, составляла от 1 до 8,5 час. Ввиду различия в продолжительности бромирования определение зависимости характеристической вязкости полимера от содержания введенного в полимер брома, как это сделал Панайотов, не могло дать, по нашему мнению, полезной информации о течении процесса бромирования. Результаты бромирования ПФЭ N-бромсукцинимидом при различных соотношениях БСИ : ПФЭ представлены в таблице. Молекулярные веса ПФЭ и его бромированных производных определяли криоскопически в бензоле и вискозиметрически в толуоле при 25° в вискозиметре Уббелюде. При криоскопическом определении молекулярного веса полимеров температуру измеряли при помощи термистора, включенного в мост сопротивления, причем результаты воспроизводились с точностью до $\pm 10\%$.

Зависимость между $[\eta]$ и молекулярным весом ПФЭ и его бромированных производных выражается уравнением $[\eta] = 6,1 \cdot 10^{-5} M^{0,74}$; константы K и α определяли, измеряя $[\eta]$ пяти образцов ПФЭ, молекулярные веса которых устанавливали криоскопическим методом (молекулярные веса образцов ПФЭ лежали в пределах от 2 800 до 19 300).

Заметное расхождение между значениями молекулярных весов бромированных производных ПФЭ, определенными криоскопически и вискозиметрически, которое проявляется при содержании брома 36,85% и выше, можно объяснить неправомерностью использования вышеприведенного уравнения Марка — Хаувинка для ПФЭ в толуоле при 25° для измерения молекулярных весов таких полимеров.

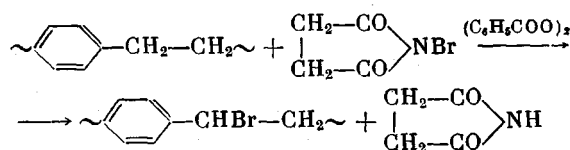
Бромирование ПФЭ					
Мольное соотношение БСИ : ПФЭ	Содержание брома, %		[η], дл/г	Мол. вес	
	вычислено для 100%-ного замещения	найдено		вискозиметрия	криоскопия
0,30	18,8	19,15	0,084	16900	15900
0,40	23,6	23,70	0,081	16300	15600
0,50	27,9	28,08	0,075	14600	15200
0,75	36,8	36,85	0,062	11300	14600
1,00	43,7	43,62	0,057	10100	14200
1,25	49,1	49,16	0,053	9200	11600
2,00 *	61,5	55,72	—		10200

* Полимер, содержащий 55,72% Br, очень плохо растворяется в толуоле, поэтому измерить его вязкость не представлялось возможным.

Из таблицы видно, что бромирование ПФЭ N-бромсукцинимидом сопровождается деструкцией полимера, хотя и в гораздо меньшей степени, чем в случае бромирования полистирола. УФ-спектры бромированных производных ПФЭ, снятые в 1%-ном растворе в тетрагидрофуране на приборе СФ-4А, не обнаружили полос поглощения, характерных для валентных колебаний С=C-связей, что указывает на отсутствие отщепления или на незначительное отщепление НВг в выбранных условиях бромирования.

Нагревание бромированного ПФЭ в диметилформамиде в присутствии LiI приводит почти к полному дегидробромированию полимера. Это подтверждает бензильное бромирование ПФЭ в выбранных условиях.

Таким образом, бромирование ПФЭ N-бромсукцинимидом в CCl₄ в присутствии ПБ можно выразить следующим суммарным уравнением:



Дегидробромирование бромированного ПФЭ в диметилформамиде. В последнее время диметилформамид (ДМФА) вызывает значительный интерес как среда для многих органических реакций. Характерными свойствами ДМФА являются его исключительная растворяющая способность как органических, так и неорганических соединений, а также его высокая полярность, характеризующая его диэлектрической постоянной, равной 36,7 при 25° [14].

Для дегидрогалогенирования полимеров, содержащих в основной цепи галогид, ДМФА широко применяется в работах французских исследователей [15—21]. Так, Садрон с сотр. [15] обнаружили, что сопряженные двойные связи могут быть получены обработкой поливинилхлорида раствором LiCl в ДМФА. Они утверждали, что система ДМФА — LiCl является лучшим дегидрохлорирующим агентом, причем процесс отщепления не сопровождается замещением.

К настоящему времени выдвинуто несколько механизмов дегидрогалогенирования алкилгалогенидов в ДМФА [14, 22, 23]. Подробное рассмотрение всех этих механизмов было сделано Россом с сотр. [14], которые показали, что имеющиеся экспериментальные результаты пока не позволяют отдать предпочтение ни одному из возможных механизмов дегидрогалогенирования в ДМФА, но в любом случае реакция подчиняется уравнению первого порядка.

Все опыты по дегидробромированию бромированного полифениленэтила (БПФЭ) в ДМФА проводили с полимером, молекулярный вес которого

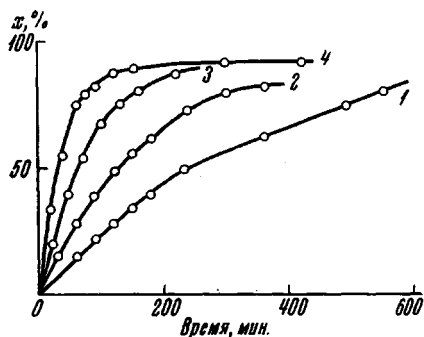


Рис. 2. Дегидробромирование БПФЭ в ДМФА при различных температурах:

1 — 80, 2 — 90, 3 — 100, 4 — 110°;
x — степень превращения

определенный вискозиметрически равнялся 10 500. Содержание брома в полимере составляло 41,35%. Уже первые пробные опыты по дегидробромированию БПФЭ в ДМФА показали, что при концентрациях полимера, больших ~ 25 г/л, наблюдается образование структурированного продукта, по-видимому, вследствие межцепного дегидробромирования. Чтобы избежать этого, все остальные опыты проводили при меньших, чем 25 г/л концентрациях БПФЭ.

На рис. 2 приведены кинетические кривые дегидробромирования БПФЭ в ДМФА. Кинетику изучали в температурном интервале 80—110°. При более низких температурах скорость реакции дегидробромирования незначительна; при температурах же выше 110° начинает проявляться чисто термическое отщепление НВг. Из рис. 2 видно, что повышение температуры реакции не способствует завершению дегидробромирования БПФЭ. Это, вероятно, объясняется тем, что в ходе реакции образуется система двойных и ароматических сопряженных связей, стабилизирующая способность которой, как известно из литературы, возрастает с повышением температуры [24—26].

Дегидробромирование БПФЭ в ДМФА отвечает реакции первого порядка (рис. 3) вплоть до высоких степеней конверсии ($\sim 80\%$). Константы скорости дегидробромирования, найденные по методу наименьших квадратов, равны $3,45 \cdot 10^{-4}$, $1,82 \cdot 10^{-4}$, $0,92 \cdot 10^{-4}$ и $0,46 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ при 110, 100, 90 и 80° соответственно.

Энергия активации, определенная из температурной зависимости константы скорости дегидробромирования в аррениусовых координатах (рис. 4), равна 18 ± 1 ккал/моль. Для сравнения укажем, что энергия активации дегидробромирования третичного бутилбромида в ДМФА равняется $22,1 \pm 0,5$ ккал/моль [14]. Известно, что по влиянию на скорость элиминирования НВг фенильная группа в α -положении эквивалентна двум метильным группам, а в β -положении — одной метильной группе [27]. Таким образом, полученная величина энергии активации дегидробромирования БПФЭ в ДМФА находится в хорошем соответствии с приведенной выше энергией активации сольволиза третичного бутилбромида в ДМФА.

В литературе уже отмечалось [14], что поразительной особенностью реакций сольволиза алкилгалогенидов в амидных растворителях является их неожиданно малая скорость, даже если допустить, что эти растворители не соперничают с гидроксильными растворителями в их способности к электростатическому сольватированию.

Для увеличения скорости сольволиза алкилгалогенидов в амидных растворителях вводят различные неорганические соединения. Мы использовали безводный LiI, с которым были получены одни из лучших результатов по дегидрогалогенированию [22]. LiI обладает высокой растворимостью

в ДМФА и удобен в работе. На рис. 5 показана зависимость степени конверсии от мольного соотношения LiI : БПФЭ. При соотношении LiI : БПФЭ, равном 8 : 1, за 5 час. при 70° получается почти полностью дегидробромированный полимер (степень превращения превышает 98%). Как видно из рис. 6, скорость дегидробромирования БПФЭ в ДМФА значительно возрастает с введением в раствор LiI.

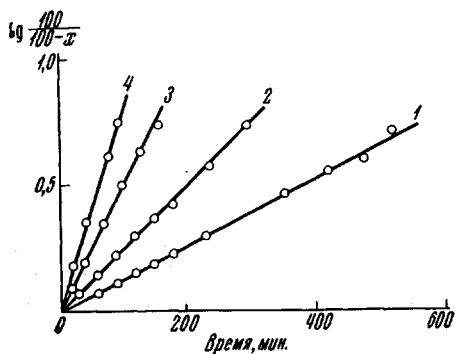


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{100}{100-x}$ от продолжительности реакции:
1 — 80, 2 — 90, 3 — 100, 4 — 110°;
x — степень превращения

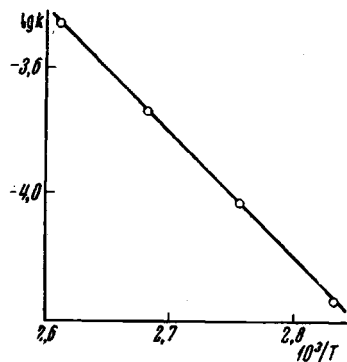


Рис. 4. Температурная зависимость констант скорости дегидробромирования БПФЭ в ДМФА

Если бы сольволиз алкилгалогенидов в ДМФА происходил по механизму E_1 , то введение солей в раствор должно было бы уменьшить скорость реакции [28]. Однако на практике наблюдается противоположный эффект. Продолжая аналогию с третичным бутилбромидом, следует отметить, что скорости его сольволиза в N-метил-2-пирролидоне [29], в ДМФА и в N-метилпропионамиде [14], несмотря на различие ионизирующей способности этих растворителей, почти равны. Все это говорит в пользу механизма элиминирования, близкого к механизму E_2 .

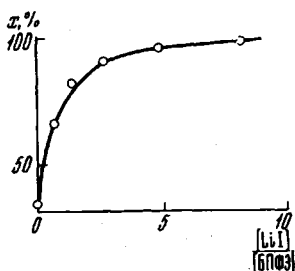


Рис. 5. Зависимость степени превращения (x) при дегидробромировании БПФЭ в ДМФА от мольного соотношения LiI : БПФЭ при 70° и продолжительности реакции 5 час.

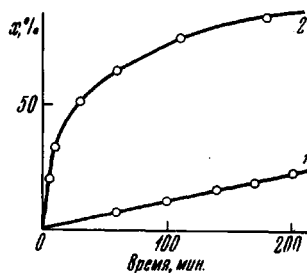


Рис. 6. Влияние добавки LiI на скорость дегидробромирования БПФЭ в ДМФА:

1 — без LiI; 2 — мольное соотношение LiI : БПФЭ = 4 : 1;
x — степень превращения

При исследовании сольволиза третичного бутилбромида в ДМФА [14] и в N-метил-2-пирролидоне [29] было замечено увеличение констант скорости со временем, если только начальные концентрации третичного бутилбромиды были не слишком низкие. Этот факт авторы объясняют положительным солевым эффектом выделяющегося HBr , который существует в виде комплекса с соответствующим растворителем. Такое увеличение констант скоростей сольволиза также говорит против механизма E_1 . К сожалению, мы не смогли в полной мере проследить влияние изменения

концентрации БПФЭ в ДМФА на скорость дегидробромирования, поскольку, как уже отмечалось выше, увеличение концентрации полимера свыше ~ 25 г/л приводит к его структурированию в результате реакции межцепного дегидробромирования. При начальных концентрациях БПФЭ в ДМФА, равных 10 и 20 г/л, скорость дегидробромирования практически одинакова.

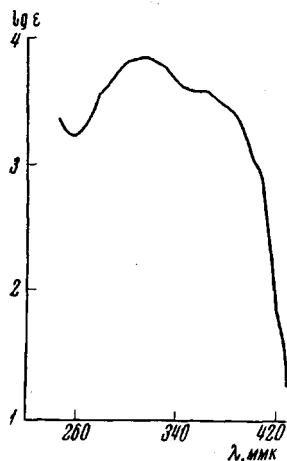


Рис. 7. УФ-спектр продукта дегидробромирования БПФЭ. Степень превращения 67%

Валентные колебания $C=C$ -связи системы сопряжения не проявляются в ИК-спектре продуктов дегидробромирования БПФЭ в ДМФА вследствие высокой симметрии макромолекул с *транс*-полиеновой цепью. *Транс*-конфигурация непредельных аналогов ПФЭ подтверждается данными, полученными при изучении ИК-спектров *цис*- и *транс*-стильбенов. В ИК-спектре *цис*-стильбена наблюдается полоса 1620 см^{-1} , характерная для валентных колебаний $C=C$ -связи [30], тогда как в ИК-спектре *транс*-стильбена ввиду высокой симметрии молекулы такая полоса отсутствует.

Электронные спектры продуктов дегидробромирования БПФЭ в ДМФА, которые снимали для 1%-ного раствора в тетрагидрофуране на приборе СФ-4А, имеют интенсивную полосу поглощения с максимумом при 314 ммк (рис. 7). Эта полоса поглощения характерна для сопряженных систем с фенильными ядрами в цепи [31].

Окраска непредельных аналогов ПФЭ углубляется по мере увеличения ненасыщенности, становясь в пределе темно-коричневой. Интересно отметить, что продукт термического дегидробромирования БПФЭ в метилбензоате имеет темно-серый цвет.

Продукты дегидробромирования БПФЭ в ДМФА растворимы во многих растворителях.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. ПФЭ получали по обычной методике конденсацией дибензила с дихлорэтаном в присутствии безводного $AlCl_3$ [32, 33], молекулярный вес 19 300 (криоскопически).

БСИ очищали по методу [13, А²]; содержание активного брома 99,4% [34].

Перекись бензоила переосаждали из раствора в хлороформе метанолом. CCl_4 марки х.ч. сушили $CaCl_2$ и перегоняли над P_2O_5 .

ДМФА кипятили несколько часов над P_2O_5 и дважды перегоняли в атмосфере азота. LiI применяли правленый, марки ч.д.а.

Бромирование ПФЭ N-бромсукцинимидом. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и трубкой для ввода азота, очищенного от кислорода и высушенного, помещали 6,61 г (0,37 моля) БСИ, 0,15 г перекиси бензоила и добавляли раствор 3,90 г (0,37 моля) ПФЭ в 100 мл CCl_4 . Через смесь барботировали азот в течение 15 минут, затем трубку для ввода азота поднимали над поверхностью раствора и колбу помещали в водяную баню, нагретую до 80° . Смесь кипятили при интенсивном перемешивании до обесцвечивания обратного стока из холодильника (~ 1 часа).

Горячий раствор немедленно отфильтровывали на стеклянном фильтре с пористой пластинкой. Раствор по каплям при перемешивании выливали в 200 мл этанола.

Бромированный полифениленэтил очищали осаждением этанолом из бензольного раствора. Полимер сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. БПФЭ представляет собой порошок от коричневого до кремового цвета в зависимости от содержания брома. Растворяется в растворителях, обычных для полистирола, плохо растворяется в CCl_4 .

Дегидробромирование БПФЭ в ДМФА проводили в запаянных ампулах, которые помещали в термостат с глицерином. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,25^\circ$. Реакцию прекращали выливанием раствора полимера в воду. Полимер отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали многократно водой до отрицательной реакции

на ион галоида, затем последовательно спиртом и эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре. Концентрация раствора БПФЭ в ДМФА обычно была 10 г/л. При сольволизе БПФЭ в ДМФА в присутствии LiI готовили отдельно растворы полимера и LiI, которые в соответствующих пропорциях смешивали непосредственно перед началом реакции. Содержание брома в полимере определяли, сплавляя последний с калием. Образующийся при этом КВг оттитровывали потенциометрически раствором AgNO_3 . Для определения степени конверсии строили калибровочную кривую в координатах: содержание брома в полимере (%) — степень конверсии (%).

Выводы

1. Изучено бромирование полифениленэтила (ПФЭ) N-бромсукцинимидом (БСИ) в четыреххлористом углероде в присутствии перекиси бензоила (ПБ). Показано, что скорость бромирования увеличивается с возрастанием мольного соотношения ПБ : ПФЭ вплоть до 0,015 : 1. Такая зависимость скорости реакции обусловлена радикальным характером реакции и малой растворимостью БСИ в CCl_4 . Содержание брома в полимере возрастает с увеличением мольного соотношения БСИ : ПФЭ. Максимальное содержание введенного брома 55,72%.

2. Бромирование ПФЭ N-бромсукцинимидом сопровождается деструкцией.

3. Изучена кинетика дегидробромирования бромированного ПФЭ (БПФЭ) в диметилформамиде (ДМФА). Установлено, что реакция подчиняется уравнению первого порядка.

4. Изучена температурная зависимость скорости дегидробромирования БПФЭ в ДМФА и определена энергия активации.

5. Установлено, что скорость реакции дегидробромирования увеличивается с добавлением в раствор БПФЭ в ДМФА иодистого лития.

6. Высказано предположение, что реакция дегидробромирования БПФЭ в ДМФА подчиняется механизму, близкому к механизму E_2 .

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
27 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Djerassi, Chem. Rev., 43, 271, 1948.
2. И. В. Мачинская, В. А. Бархаш, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 9, Госхимиздат, 1959, стр. 287.
3. G. F. Bloomfield, J. Chem. Soc., 1944, 117.
4. J. Adams, R. A. Gosselain, P. Goldfinger, Nature, 171, 704, 1953.
5. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, т. I, изд-во «Химия», 1966, стр. 203.
6. R. E. Pearson, J. C. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 85, 354, 1963.
7. G. A. Russell, C. De Boer, K. M. Desmond, J. Amer. Chem. Soc., 85, 365, 1963.
8. R. S. Skell, D. L. Tullen, P. D. Readie, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2850, 1963.
9. T. Saigusa, R. Oda, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 33, N 4, 126, 1955.
10. I. M. Panayotov, Makromolek. Chem., 52, 70, 1962.
11. V. L. Bell, J. Polymer Sci., B2, 193, 1964.
12. F. D. Greene, W. A. Remers, J. W. Wilson, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1416, 1957.
13. H. J. Dauben, L. L. McCoy, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4863, 1959.
14. S. D. Ross, M. M. Labes, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4155, 1957.
15. C. Sadron, J. Parrod, J. P. Roth, Compt. rend., 250, 2206, 1960.
16. J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrod, Compt. rend., 255, 2970, 1962.
17. J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrod, Bull. Soc. Chim. France, 1962, 2316.
18. J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrod, J. Polymer Sci., C4, 1347, 1964.
19. C. Pinazzi, H. Gulniffey, Compt. rend., 258, 6154, 1964.
20. G. Laurent, J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrod, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2923.
21. H. Luthereau, Compt. rend., C262, 400, 1966.
22. R. P. Holysz, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4432, 1953.
23. N. Kornblum, R. K. Blackwood, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4037, 1956.
24. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 230.
25. E. Huckel, Z. Elektrochem., 43, 752, 1937.
26. М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1945, 534.
27. Теоретическая органическая химия; доклады, представленные на симпозиуме, посвященном памяти Рекуле, Лондон, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 298.

28. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд-во Московского университета, 1964, стр. 133.
29. P. O. I. Virtanen, Suomen Kemistilehti, B40 (1), 1, 1967.
30. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
31. Ч. Н. Р. Рао, Электронные спектры в химии, изд-во «Мир», 1964.
32. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 596.
33. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 85.
34. Препаративная органическая химия, изд-во «Химия», 1964, стр. 831.

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYPHENYLENEETHYL

H. S. Kolesnikov, A. Ya. Vatner

Summary

Polyphenyleneethyl bromination with N-bromosuccinimide in carbon tetrachloride in presence of benzoyl peroxide has been studied. Kinetics and activation energy of dehydrobromination of the brominated polymer in dimethylformamide have been investigated, the reaction is catalized with LiI.