ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVII 1975 № 5

УДК 541(64+49)

КОМПЛЕКСЫ ХЛОРМЕТИЛИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА С КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

В. И. Карцовник, Н. И. Васильев, Н. С. Ениколопян

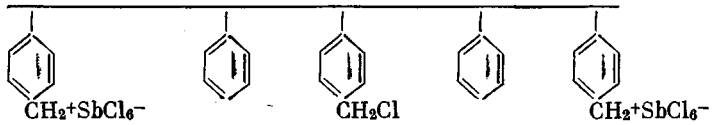
Спектроскопически и вискозиметрически изучены комплексы пятихлористой сурьмы и хлорметилированного полистирола (ХМПС) и его низкомолекулярных аналогов – хлорметилированных толуола и мезитилена. Показано, что при комплексообразовании ХМПС с $SbCl_5$ происходит резкое падение характеристической вязкости раствора, а при относительно высоких концентрациях их – образование геля. Комплексы $SbCl_5$ с $ArCH_2Cl$ имеют характерные полосы поглощения с максимумами при 470–505 *нм* в растворе нитробензола и 550 *нм* – в бензоле, однако ХМПС при небольших степенях хлорметилирования в растворе нитробензола имеет оба максимума, а при еще меньших (содержание $Cl \leqslant 3\%$) – только один, при 550 *нм*, что указывает на наличие полимерной микросреды в комплексе $SbCl_5$ с ХМПС. Падение вязкости и гелеобразование объяснены возникновением полидентатных комплексов и обсуждены возможные структуры этих комплексов.

Комплексы кислот Льюиса с электронодонорными соединениями широко применяются в качестве катализаторов полимеризации. Было интересно выяснить, какое влияние оказывает на строение и свойства таких комплексов использование сокатализатора полимерной природы.

В настоящей работе обсуждаются некоторые свойства комплексов хлорметилированного полистирола (ХМПС) с кислотами Льюиса, в основном с пятихлористой сурьмой, и его отличия от комплексов с мономерными хлорметилированными ароматическими углеводородами.

ХМПС получали хлорметилированием полистирола $M=70\,000-80\,000$ монохлорметиловым эфиром в присутствии хлорного олова [1]. Растворители сушили и очищали по стандартной методике. Кислоты Льюиса ($SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$) применяли свежеперегнанные в вакууме. Хлорметилирование мезитилена и толуола проводили по методике [2]; т. кип. α-хлор-*п*-ксилола 98–100°/20 *тор*; h_D^{20} 1,5375; α-хлоризодурол (ХИД) т. кип. 119–23°/16 *тор*; т. пл. 49–50° [3]. Спектры в видимой области снимали на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-10, толщина кюветы 1,0 *см*.

Комплексообразование $SbCl_5$ с ХМПС, по-видимому, должно приводить к образованию полимера, у которого вдоль главной цепи располагаются заряженные центры в виде свободных ионов или ионных пар:



Количество таких центров вдоль цепи можно варьировать изменением концентрации $SbCl_5$ или числа хлорметильных групп в ХМПС.

Такой комплекс, содержащий арилалкильные катионы, в отличие от нейтральной макромолекулы должен иметь характерный спектр, а также более высокую характеристическую вязкость, свойственную полиэлектролитам.

Действительно, при сливании бесцветного раствора ХМПС и желтого раствора $SbCl_5$ раствор приобретает красное или фиолетовое окрашивание (рис. 1). Аналогичное окрашивание наблюдается и в случае комплексов $SbCl_5$ с хлорметилированными толуолом и мезитиленом (рис. 2). Интересно отметить, что положение максимума поглощения зависит от полярности растворителя (в бензоле — 540—550 *нм*, в нитробензоле — 470—505 *нм*). Степень хлорметилирования полистирола сильно влияет на характер спектра раствора комплекса в нитробензоле: для ХМПС, содержащего 14% хлора (т. е. одну хлорметильную группу на два мономерных звена), наблюдался один пик при 505 *нм*, для ХМПС с 7,6% хлора — два пика 505

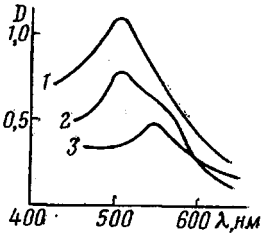


Рис. 1

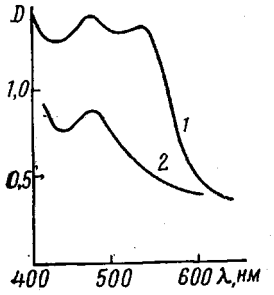


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения комплекса ХМПС в растворе в нитробензоле при [ХМПС]=8,3 (*1*); 7,2 (*2*) и 52 *г/л* (*3*); $[SbCl_5]\cdot 10^2$= =0,78 (*1*); 1,03 (*2*) и 0,63 *моль/л* (*3*); [Cl]=14,15 (*1*); 6,7 (*2*) и 2,9% (*3*)

Рис. 2. Спектры поглощения ХИД+$SbCl_5$ в растворе в бензоле (*1*) и нитробензоле (*2*) при $[ХИД]\cdot 10^2$=10 (*1*) и 3,8 *моль/л* (*2*); $[SbCl_5]\cdot$ $\cdot 10^2$=0,3 (*1*) и 2,35 *моль/л* (*2*)

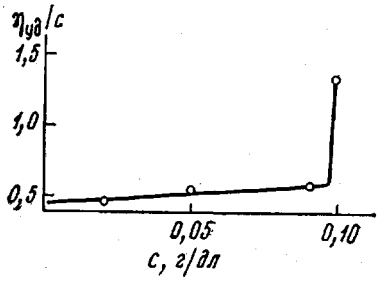


Рис. 3

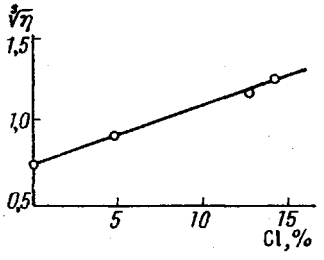


Рис. 4

Рис. 3. Влияние добавки пятихлористой сурьмы на приведенную вязкость раствора ХМПС в бензоле

Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости ХМПС от содержания хлора

и 550 *нм*, а для 3,5% хлора — только один пик при 550 *нм*. И бензольные растворы комплексов $SbCl_5$ с ХИД при избытке последнего показывают наличие двух максимумов. Таким образом, при переходе от полярных растворителей к неполярным имеет место значительный батохромный сдвиг.

Из таблицы видно, что в неполярном растворителе происходит постепенное увеличение вязкости по мере увеличения содержания хлора. Добавление небольших количеств $SbCl_5$ к раствору ХМПС приводит к резкому изменению приведенной и характеристической вязкости раствора. Из рис. 3 видно, что приведенная вязкость раствора ХМПС в бензоле, равная 1,32 (первая точка), резко уменьшается до 0,56 (вторая точка) после введения 0,5 *мл* бензольного раствора $SbCl_5$ (3-кратный избыток

$SbCl_5$ к числу хлорметильных групп), мало изменяясь при дальнейшем разбавлении бензолом.

Интересным и неожиданным оказалось гелеобразование при сливании гомогенных бензольных или нитробензольных растворов ХМПС относительно больших концентраций (0,5—1,0 *г/л*) и $SbCl_5$ ($\geqslant 1 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*). Гель образуется также при действии других кислот Льюиса ($TiCl_4$ и $SnCl_4$) и исчезает при добавлении раствора тритилхлорида.

Арилалкил-катионы, как правило, характеризуются двумя полосами поглощения, причем пик в видимой области более устойчив [4]. Как отмечают некоторые авторы, он обусловлен поглощением продуктов неопределенного строения, получающихся при дальнейшем превращении нестабильных катионов [5]. Поэтому можно предположить, что и в нашем случае пики в видимой области обусловлены такими же процессами. Одним из возможных превращений бензильного катиона является его изомеризация в более стабильный тропилий-катион, причем последний может образовать комплекс с переносом заряда (КПЗ) с ароматическими углеводородами. На возможность такого перехода указано в работе [6], а образование таких КПЗ, которые в основном состоянии находятся в виде ионных пар, показано спектрофотометрически на примере тропилийперхлората или тетрафторбората Фельдманом и Уинстейном [7]. Установленный для такого рода КПЗ сильный батохромный сдвиг полос поглощения при уменьшении полярности растворителя [8] объясняет зависимость положения максимумов от природы растворителей в нашем случае, а также факт наличия двух максимумов в смеси полярного и неполярного растворителей.

Характеристические вязкости ХМПС разной степени хлорметилирования

Содержание хлора в ХМПС, %	[η], *дл/г*	
	в бензоле	в нитробензоле
0	0,42	0,86
4,9	0,75	0,88
12,75	1,56	—
14,15	1,90	1,65

Комплекс $SbCl_5$ с ХМПС в данном отношении представляет особый случай, иллюстрируя специфическую особенность высокомолекулярного компонента. Наличие максимума при 550 *нм* в нитробензоле при малых содержаниях хлора свидетельствует о том, что КПЗ теряет в этих условиях возможность сольватироваться полярным растворителем. Эта возможность тем меньше, чем меньше образуется зарядов в цепи макромолекулы, приводя к одному максимуму при содержании хлора меньше 3%. Так как неполярный полимер хуже растворяется в полярном растворителе, то при достаточно малых содержаниях хлора, когда полимер еще не приобрел четко выраженного полярного характера, макромолекула сворачивается в клубок, образуя в полярном растворителе сравнительно малополярные области, куда доступ полярным молекулам растворителя затруднен. Вероятно, роль такого рода «полимерной микросреды» сказывается не только на спектральных характеристиках полимерных комплексов, но и на реакционной способности и кинетике реакций, протекающих в полимерных растворах [9].

Увеличение полярности полимера с повышением содержания хлора приводит к исчезновению неполярных областей в нитробензольном растворе ХМПС, что проявляется в исчезновении полосы поглощения при 550 *нм* (рис. 1). В то же время введение полярной группы в макромолекулу неполярного полимера приводит к увеличению отталкивания между сегментами цепи и увеличению объема макромолекулы в растворе. Формально такое взаимодействие может выразиться в увеличении среднеквадратичной длины цепи $(\bar{r}^2)^{1/2}$ в формуле Флори — Фокса $[\eta] = \Phi (\bar{r}^2)^{3/2}/M$, где Φ — константа Флори. По-видимому, введение хлорметильных групп приводит к увеличению объема полимерного клубка, причем в большей степени, чем просто в силу увеличения объема бокового заместителя. Другими

словами, решающий вклад в увеличение объема может внести диполь-дипольное взаимодействие полярных групп, что приводит к увеличению жесткости цепи и размеров статистического сегмента. Любопытно при этом, что в бензольном растворе соблюдается линейная зависимость между $\sqrt[3]{[\eta]}$ и числом введенных в полистирол хлорметильных групп (рис. 4).

На поведение макромолекул при образовании полимерной микросреды помимо сродства к растворителю влияют и другие факторы; в разбавленных растворах возможно существование достаточно изолированных клубков, по мере повышения концентрации полимера большую роль начинают играть ассоциаты макромолекул. Кроме того, при комплексообразовании с участием функциональных групп полимера усиливается взаимодействие полимер — полимер, что способствует образованию более компактных и изолированных клубков и ассоциатов.

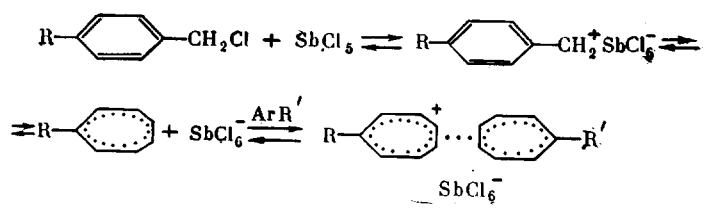
При допущении образования КПЗ легко объяснить и факт резкого падения характеристической вязкости ХМПС при действии $SbCl_5$. Нейтральная молекула полимера, заряжаясь, начинает разворачиваться, при этом характеристическая вязкость раствора сильно возрастает. Молекула ХМПС при комплексообразовании с кислотой Льюиса в противоположность этому сворачивается в компактный клубок за счет внутреннего комплексообразования, что приводит к падению вязкости.

Гелеобразование при обработке ХМПС кислотами Льюиса можно было бы объяснить сшиванием по реакции Фриделя — Крафтса, но против такого довода можно привести следующие факты. Во-первых, об отсутствии сшивки говорят данные Коккельберга и Сметса, относящиеся к системе ХМПС — хлористый алюминий [10]. Во-вторых, как было упомянуто выше, при обработке раствором тритилхлорида гель разрушается, переходя в гомогенный раствор с образованием тритил-катиона (судя по спектральным данным). В-третьих, нами получен привитой сополимер полистирола и полиформальдегида с лучшей растворимостью, чем гомополиформальдегид (это было бы невозможно при самоалкилировании комплекса) [11].

Выяснение природы связей, сшивающих полимерные цепи, и интерпретация спектров поглощения в области 470—550 *нм* вызывает значительные затруднения.

Возможность образования семикоординированной сурьмы рассмотрена в работе [12] на примере соединения формулы $MgSbCl_7$. Дэвис и Боган [13], исследовав электропроводность соединений типа RCl (R — бензил, циклогексил, дифенилметил и др.) в расплаве треххлористой сурьмы, пришли к выводу, что эти соединения главным образом находятся в виде $R_2Cl^+SbCl_4^-$, благодаря стабилизации путем распределения заряда, что является одним из примеров специфической сольватации электронов донорами. Но структура соединений $R_2Cl^+SbCl_4^-$ ими не обсуждалась.

Весьма вероятно, что образование комплексов $SbCl_5(RCH_2Cl)_n$, где $n \geqslant 2$, можно объяснить возникновением КПЗ, аналогичных найденным Фельдманом и Уинстейном [7], причем связывание КПЗ происходит с ароматическим кольцом стирольного звена, более активного, чем растворитель — бензол. Образование сшивки при этом дополнительно стабилизирует изомеризовавшийся бензил-катион.



Вероятно, образование такого комплекса с $ArCH_2Cl$ предпочтительнее, чем с ArR, так как атом хлора является хорошим π-донором [14]

$$RC_7H_7^+ \ldots ClCH_2C_6H_4R$$
$$SbCl_6^-$$

В таком соединении частичное увеличение степени делокализации электронов приведет к батохромному сдвигу. Но батохромный сдвиг может объясняться и сольватацией неполярным растворителем, в том числе звеньями полистирола в нитробензольном растворе, что объясняет наличие двух максимумов раствора ХМПС в полярном растворителе (рис. 1, кривая *2*). Стоит отметить, что прибавление $SbCl_5$ к бензольному раствору полистирола не привело к гелеобразованию.

Не исключено объяснение двух максимумов поглощения образованием как простого арилалкильного катиона $ArCH_2^+$ (или равновесного продукта его дальнейшего превращения), так и двойного комплекса, связанного мостиком семикоординационной сурьмы

$$ArCH_2^+ \ldots SbCl_7^{-2} \ldots {}^+CH_2Ar$$

В этом случае для первого этапа реакции (образование комплекса 1 : 1)

$$A + D \overset{K_p}{\rightleftarrows} X,$$

где A — акцептор электронов ($SbCl_5$), D — донор электронов ($ArCH_2Cl$), X — продукт взаимодействия, поглощающий при 490—500 *нм*, можно рассчитать константу равновесия реакции K_p по методу Дрэго [15]. Для этого необходимо было провести обработку спектров комплексов $SbCl_5$ и ХМПС с целью выделения отдельных полос поглощения для 500 *нм*. Найденные значения оптической плотности, соответствующие исходным концентрациям $SbCl_5$ и ХМПС (порядка 10^{-2} *моль/л*), позволили рассчитать K_p и мольный коэффициент экстинкции ε для комплексов 1 : 1 ($\lambda_{макс}$ = =505 *нм*); K_p=342 *л/моль* и ε=45,6 *л/моль·см*. Для комплексов с соотношением реагентов 1 : 2, т. е. для реакции

$$X + D \overset{K_p}{\rightleftarrows} X_2,$$

где X_2 — комплекс, поглощающий при 550 *нм*, рассчитать эти константы в условиях нашего эксперимента было невозможно.

Таким образом, комплексы кислот Льюиса и полимеров, содержащих подвижные атомы хлора, являются примером апротонных полиэлектролитов, линейных или сетчатых. По-видимому, они могут быть пригодны для получения своеобразных структурированных катализаторов, сочетающих наличие гомогенных условий для проникновения реагентов к активным центрам с пространственными ограничениями вблизи активных центров, что является спецификой гетерогенных катализаторов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *K. Pepper, H. Paisley, M. Young,* J. Chem. Soc., 1953, 4097.
2. *K. Hohenlohe-Oehringen,* Monatsh. Chem., *89*, 479, 1958; Chem. Abstrs, *53*, 11300d, 1959.
3. *B. Van Zanten, W. Th. Nauta,* Recueil trav. chim., *79*, 1211, 1960.
4. *J. Hanazaki, S. Nagakura,* Tetrahedron, *21*, 2447, 1965.
5. *C. A. Olah, C. K. Pittman, R. Waack, M. A. Doran,* J. Amer. Chem. Soc., *88*, 1488, 1966.
6. *E. L. Eliel, J. D. McCollum, P. N. Rylander,* J. Amer. Chem. Soc., *83*, 2481, 1961.

7. *M. Feldman, S. Winstein,* J. Amer. Chem. Soc., *83*, 3338, 1961.
8. *E. M. Kosower,* J. Chem. Phys., *61*, 230, 1964.
9. *В. И. Карцовник, Н. И. Васильев, Н. С. Ениколопян,* Докл. АН СССР, *213*, 379, 1974.
10. *G. Kockelberg, G. Smets,* J. Polymer Sci., *33*, 227, 1958.
11. *Н. И. Васильев, В. И. Иржак, В. И. Карцовник, Н. С. Ениколопян,* Высокомолек. соед., *А12*, 2006, 1970.
12. *H. M. Neumann,* J. Amer. Chem. Soc., *76*, 2611, 1954.
13. *A. G. Davies, E. C. Baughan,* J. Chem. Soc., 1961, 1711.
14. *Г. Грей,* Электроны и химическая связь, «Мир», 1967, стр. 213.
15. *N. Y. Rose, R. S. Drago,* J. Amer. Chem. Soc., *81*, 6138, 1959.