УДК 541.64:547.538.141:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ХЛОРМЕТИЛИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

С. Б. Макарова, Н. В. Шабанова, С. И. Безуевская, Е. В. Егоров

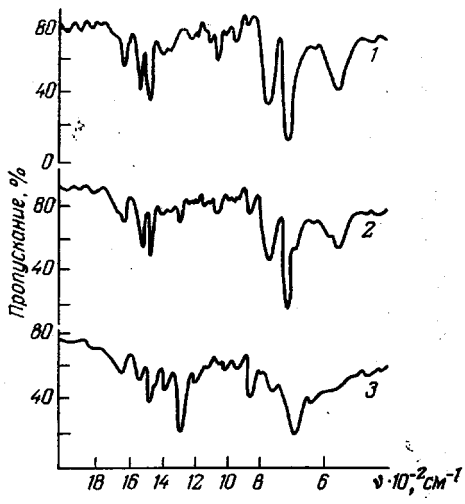
Хлорметилированные сополимеры стирола и дивинилбензола являются исходными продуктами для целого ряда ионообменных материалов. Реакцию хлорметилирования обычно проводят обработкой сополимеров стирола и дивинилбензола монохлордиметиловым эфиром в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса. Таким образом, удается ввести в сополимер до 22% хлора, т. е. одну хлорметильную группу на стирольное звено. Хлорметилирование в присутствии хлористого тионила позволяет повысить содержание хлора в сополимерах до 30%, т. е. ввести 1,5 хлорметильные группы в стирольное звено [1].

Такие сополимеры представляют большой интерес как исходные продукты для создания селективных к поливалентным катионам материалов. Структура таких сополимеров не изучена.

Цель данной работы — изучение структуры хлорметилированных сополимеров, полученных разными способами, методом ИК-спектроскопии.

В работе исследовали сополимеры стирола с 2% *п*-дивинилбензола, используемые в синтезе ионообменных смол аналитического назначения [2]. Хлорметилирование проводили двумя способами: монохлордиметиловым эфиром с безводным $SnCl_4$ в качестве катализатора [3] и монохлордиметиловым эфиром с хлористым тионилом и безводным $SnCl_4$ [1]. Содержание хлора в образце, полученном по первому методу, составляло 20, по второму — 27%. Содержание хлора в образцах определяли методом нейтронного активационного анализа по β-излучению Cl^{38}. Облучению в реакторе ИРТ-2000 подвергали эталон (ПВХ) и исследуемый образец. Наряду с этим количество хлора определяли сжиганием с последующим аргентометрическим титрованием [5].

ИК-спектры образцов в виде таблеток из KBr записывали на регистрирующем спектрофотометре UR-20 в области 400—2000 $см^{-1}$.



ИК-спектры поглощения сополимера (*1*) и хлорметилированного производного с 20 (*2*) и 27% хлора (*3*)

Из приведенных ИК-спектров (рисунок) видно, что после введения в сополимер хлорметильной группы (спектр *1*) в спектре первого хлорметилированного производного (спектр *2*) появляется ряд новых полос поглощения. Полоса при 675 $см^{-1}$ характеризует валентное колебание C—Cl, при 840 $см^{-1}$ внеплоскостное деформационное колебание CH *пара*-дизамещенного бензола, при 1270 $см^{-1}$ — колебание группы CH_2Cl. В спектре *3* образца с повышенным содержанием хлора значительно увеличивается интенсивность полос поглощения хлорметильной группы. Появление в спектре этого образца полосы поглощения при ~900 $см^{-1}$, обусловленной внеплоскостными деформационными колебаниями CH-групп трехзамещенного ароматического соединения, дает основание предполагать, что образовался сополимер с двумя хлорметильными группировками. По мере введения хлорметильных группировок в сопо-

лимер интенсивность полос его собственного поглощения (полосы при 545, 700, 765, 1500, 1605 $см^{-1}$) резко падает [6, 7].

Отсутствие в ИК-спектре полосы поглощения при 1100 $см^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями связи С—О простых эфиров, свидетельствует о том, что в применяемых нами условиях хлорметилирования не происходит взаимодействия метанола, выделяющегося в реакции, с хлорметильной группой. Кроме того, в этих условиях не происходит окисление хлорметильной группы, наблюдаемое другими авторами на сополимерах стирола с техническим дивинилбензолом [8], о чем свидетельствует отсутствие полосы поглощения при 1700 $см^{-1}$, характеризующей валентные колебания С=О карбоксильной группы. Таким образом, показано, что в процессе хлорметилирования первая хлорметильная группа направляется преимущественно в *пара*-положение, а затем образуется трехзамещенное ароматическое соединение.

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
21 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. П. Подвязный*, Авт. свид. 188665, 1963.
2. *Е. В. Егоров, С. Б. Макарова, И. М. Билик, Т. А. Аптова*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *13*, 558, 1968.
3. *С. Б. Макарова, С. И. Безуевская, Е. Г. Тищенко, Е. В. Егоров*, Труды ИРЕА, НИИТЭхим, *34*, 60, 1972.
4. *Г. Боуэн, А. Гиббонс*, Радиоактивный анализ, Атомиздат, 1968.
5. *Дж. Торп, М. Уайтли*, Практическое руководство по органическому синтезу, ОНТИ, 1937, стр. 59.
6. *Л. Беллами*, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.
8. *H. Hoffman, R. Hauptmann*, Z. Chem., *9*, 232, 1969.

УДК 541.64:547(313.3 + 35):546.841

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ХЛОРИДЫ ТИТАНА И АЛЛИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. А. Захаров, А. В. Трубников, В. К. Дудченко, Ю. И. Ермаков

Изучение влияния природы металлоорганических катализаторов на активность и стереоспецифичность катализаторов Циглера — Натта позволило сформулировать ряд гипотез [1] о составе активных центров и механизме полимеризации на данных каталитических системах. При этом во многих случаях существенная роль отводится металлоорганическим соединениям непереходных металлов групп I — III периодической системы. Аллильные комплексы переходных металлов как компоненты сложных каталитических систем описаны в работах Долгоплоска и сотр. [2], а также в патентной литературе [3, 4].

В данной работе изучено влияние природы некоторых аллильных соединений переходных металлов на активность и стереоспецифичность $TiCl_3$ в полимеризации пропилена и получен ряд кинетических данных.