

УДК 541.64:542.953.5

РЕАКЦИЯ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА
ДЛЯ ПОЛИ-1, 1, 2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1, 3*Воинцева И. И., Шашков А. С., Супрун А. П.*

Изучены особенности взаимодействия поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с бензолом в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса, а также структура и свойства образующихся полимеров. Показано, что в процессе реакции происходит замещение одного из атомов хлора в цепи полимера на фенил. Образующийся продукт претерпевает аллильную перегруппировку с миграцией хлора и фенильного радикала.

Алкилирование ароматических соединений действием галоидных алкилов в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса широко используют в органической химии. В последние годы появился ряд работ, в которых реакцию Фриделя-Крафтса применяют для модификации высокомолекулярных соединений, при этом полимеры используют либо в качестве доноров водорода, либо в качестве доноров галогена. Так, например, при взаимодействии ПВХ с бензолом был получен полистирол [1], а в полистирол с использованием этой реакции были введены антрацен- и фосфорсодержащие группировки [2, 3].

Поли-1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 (ПТХБ), содержащий в своем составе легко подвижные аллильные атомы хлора, также способен взаимодействовать с бензолом и другими ароматическими соединениями в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса в мягких условиях. В результате такого взаимодействия в цепь полимера вступает ароматический радикал, что в значительной степени модифицирует ПТХБ, сохраняя присущую ему смазочную способность и адгезию.

Взаимодействие между ПТХБ и бензолом осуществляли в присутствии AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 и SnCl_4 ; растворителем служил бензол.

ПТХБ получали радикальной полимеризацией мономера в эмульсии. По данным элементного анализа найдено (вычислено), %: C 30,32 (30,51), H 1,99 (1,92), Cl 67,49 (67,57). Характеристическая вязкость ПТХБ в бензole при 25° равна 0,55 д.л./г, что соответствует $M=80\,000$.

Реакцию проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, вводом для инертного газа, обратным холодильником и капельной воронкой. 5%-ный раствор ПТХБ в абсолютном бензоле прибавляли по каплям к раствору катализатора в небольшом количестве бензола. В процессе реакции наблюдалось выделение HCl , а реакционная масса приобретала буро-зеленую окраску. После окончания реакции реакционную массу выливали в ледяную воду, подкисленную HCl , органический слой отделяли в делительной воронке, многократно промывали водой, сушили над CaCl_2 . Полимер из раствора высаживали в метанол, дважды переосаждали из CCl_4 и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

При кинетических исследованиях выделяющийся в процессе реакции хлористый водород поглощали в сосуде с водой и оттитровывали 0,1 н. раствором щелочи.

Степень замещения хлора на фенил рассчитывали по данным элементного анализа на хлор (при 100%-ном замещении в полимере должно оставаться 35,6% хлора). Содержание фенильных групп в полимерах определяли по ИК-спектрам. Для этого готовили образцы в виде тонких пленок из хлороформа, в качестве модельного соединения для определения коэффициента мольного поглощения использовали полистирол.

Спектры ПМР полимеров снимали при 70° в CCl_4 на приборе с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон — ТМС.

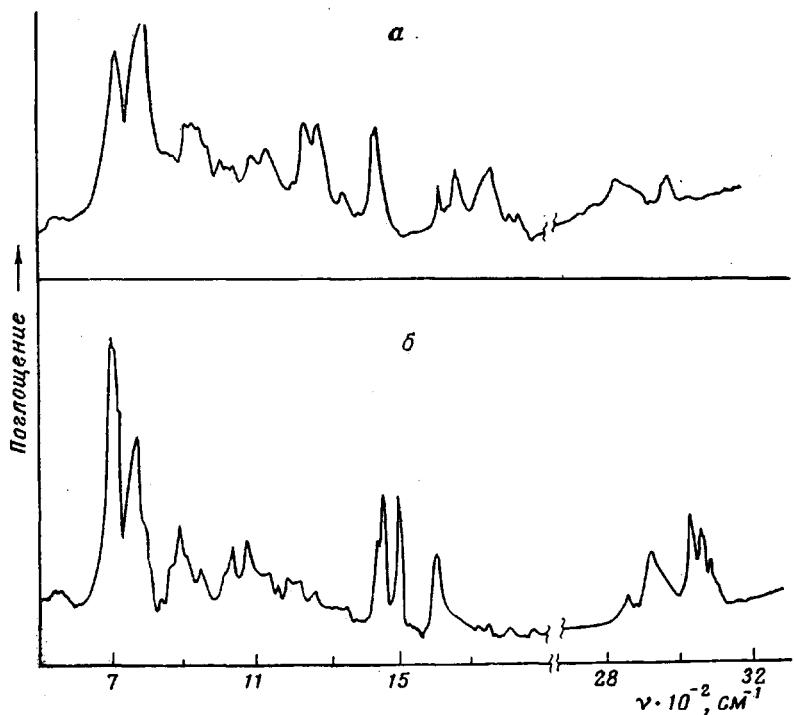
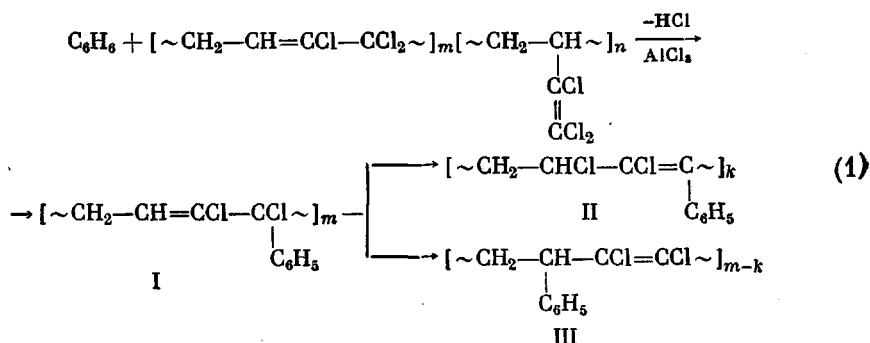


Рис. 1. ИК-спектры полимеров: *a* – исходный, *б* – арилированный ПТХБ

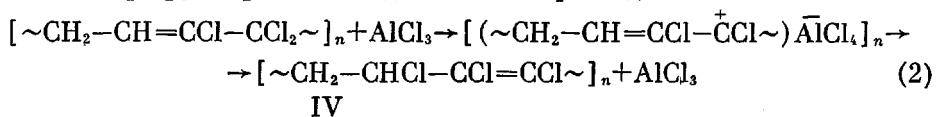
Взаимодействие ПТХБ с бензолом, так же как и другие химические реакции этого полимера [4], должно происходить за счет легко подвижного аллильного атома хлора звеньев 1,4-структуры с образованием продукта I



Изучение структуры образующегося полимера показало, что реакция на этом не останавливается: в ИК-спектрах продукта реакции (рис. 1) наряду с появлением ряда полос, характерных для монозамещенного бензольного кольца ($700, 1460, 1500, 3000, 3065, 3030 \text{ см}^{-1}$), исчезает полоса 1650 см^{-1} , относящаяся к колебаниям двойной связи в группе $-\text{CH}=\text{CCl}-$ [5].

Отсутствие группировки $-\text{CH}=\text{CCl}-$ в полученном полимере можно объяснить, только лишь допустив аллильную перегруппировку в цепи замещенного полимера I с миграцией либо хлора (продукт II), либо фенила (продукт III).

Можно было бы предположить, что, так же как в случае низкомолекулярных соединений [6], замещению хлора на фенил предшествует аллильная перегруппировка исходного полимера под влиянием AlCl_3 ,



В этом случае на следующем этапе реакции должно было бы происходить замещение аллильного хлора с образованием продукта III. Однако попытки выделить перегруппированный полимер IV не увенчались успехом.

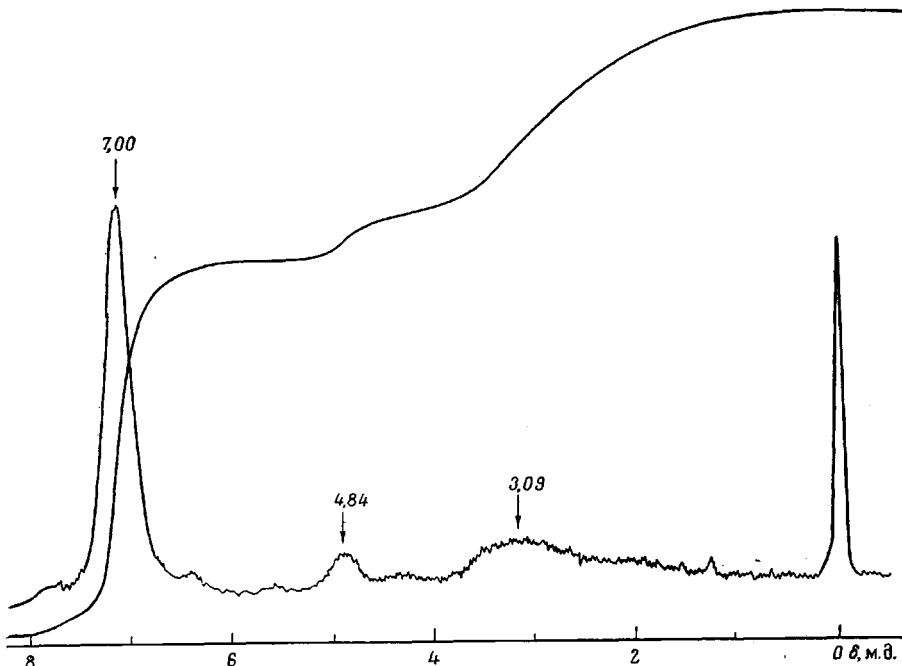


Рис. 2. Спектр ПМР арилированного полимера

хом: при взаимодействии ПТХБ с AlCl_3 в CCl_4 или нитробензоле наблюдалось лишь незначительное дегидрохлорирование полимера (он содержал 56,9 и 60,6% хлора соответственно). ИК- и ПМР-спектры полимера не носили сколько-нибудь заметных изменений по сравнению с исходным полимером.

Ответ на вопрос о структуре образующегося полимера был получен при изучении его ПМР-спектра (рис. 2). В спектре ПМР имеется интенсивный сигнал в области резонанса ароматических протонов (7,0 м.д.) и широкий сигнал в области резонанса алифатических протонов, имеющих в соседнем положении атомы углерода с электроотрицательными заместителями или двойными связями (3,09 м.д.). Кроме того, в спектре имеется сигнал 4,84 м.д., который находится в области химических сдвигов группы $-\text{CHCl}-$ и может быть отнесен только лишь к структуре II (слабые сигналы в этой же области мы относим также к группе $-\text{CHCl}-$ в аномально присоединенных звеньях). Интегральные интенсивности всей совокупности протонов, резонирующих в области 7,0 (ароматические протоны), 4,84 ($-\text{CHCl}-$) и 3,09 м.д. (алифатические протоны) относятся как 6,35 : 1 : 3,26. Если бы полимер был целиком построен из звеньев II, то соотношение сигналов при 7,0 и 4,48 м.д. должно было бы быть 5 : 1. Присутствие

Таблица 1
Степень замещения хлора на фенильный радикал

Количество AlCl_3 , моль/осново-моль ПТХБ	Степень замещения, %			
	по убыли хлора		по содержанию фенильных групп	
	выделение HCl	содержание Cl в полимере	ИК	ПМР
0,1	48	62	50	62
0,3	93	89	93	83

Таблица 2
Взаимодействие ПТХБ с бензолом в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса

Катализа-тор	Количество катализатора, моль/осново-моль ПТХБ	T, °C	Выход, %	Cl, %	Степень замещения, %	$[\eta]$, дЛ/г
AlBr_3	0,02	25	74	63,28	11	0,78
	0,05	25	75	52,36	46	—
	0,07	25	67	41,36	83	0,39
	0,10	25	67	42,23	79	0,54
	0,33	25	26	37,92	90	0,10
	0,05	5	50	64,54	8	0,77
	0,05	15	52	49,87	53	0,53
	0,05	40	34	58,36	28	0,80
AlCl_3	0,10	25	69	46,97	62	0,46
	0,33	25	80	38,97	89	0,17
	0,66	25	72	38,00	91	0,12
FeCl_3	0,33	25	55	59,70	23	0,62
SnCl_4	0,33	25	46	63,92	10	0,59

Таблица 3
Некоторые свойства арилированного ПТХБ *

Степень замещения, %	T _c , °C	$\kappa\Gamma/\text{см}^2$	ε , %	Степень замещения, %	T _c , °C	$\kappa\Gamma/\text{см}^2$	ε , %
0	0	25	1300	46	80	105	30
8	30	60	500	78	105	240	20
28	40	80	400	90 **	120	—	—

* T_c определяли по данным термомеханических измерений на пленках при нагрузке на образец 50 $\text{kG}/\text{см}^2$; σ и ε — прочность и относительное удлинение пленок при растяжении.

** Полимер образует хрупкую пленку.

3,4-звеньев исходного полимера не может объяснить завышенное содержание протонов фенильных групп. В связи с этим мы предположили наличие некоторого количества структуры III. Расчет по ПМР-спектру показал, что полученный полимер содержит 70% структуры II, 19% структуры III и 11% звеньев 3,4-структур исходного полимера (точность расчета $\pm 1\%$). Таким образом, аллильная перегруппировка полимера I происходит с миграцией как хлора, так и фенила, причем преобладает миграция хлора, что, по-видимому, можно объяснить стремлением фенила к сопряжению с кратной связью в цепи полимера [7].

Нами было проведено количественное исследование взаимодействия политрихлорбутадиена с бензолом при различных концентрациях катали-

затора с улавливанием выделяющегося в процессе реакции HCl, которое в сочетании со спектральными исследованиями продуктов реакции и их элементным анализом показало, что количество хлора, выделившегося в процессе реакции в виде HCl, в пределах точности эксперимента соответствует количеству фенильных групп, вступивших в полимерную цепь (табл. 1). Это количество HCl соответствует замещению на фенил лишь одного из аллильных атомов хлора в цепи полимера. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора приводит к некоторому ускорению реакции, не влияя на количество выделяющегося HCl.

Варьируя условия реакции, можно получать полимеры с различной степенью замещения хлора на фенил вплоть до практически полного замещения (табл. 2). Надо отметить, что степень замещения выше 90% не может быть достигнута, так как ПТХБ содержит в своем составе $15 \pm 5\%$ звеньев 3,4-структур [8], которые не могут вступать во взаимодействие с бензолом. Эта величина хорошо согласуется с данными ПМР-спектроскопии, согласно которым в конечном продукте содержится около 10% этих звеньев.

При взаимодействии ПВХ с бензолом в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса наблюдалось появление гель-фракции и значительная деструкция полимеров: их характеристическая вязкость уменьшалась в результате реакции от 0,98 до 1,01–0,001 дл/г [1]. В качестве побочной реакции авторы [1] отмечают внутримолекулярную циклизацию арилированного полимера (в ИК-спектре в области 600 – 900 см^{-1} обнаружены три полосы, указывающие на дизамещенные бензольные кольца наряду с монозамещенными).

Опыты с количественным улавливанием HCl, а также появление в ИК-спектре превращенного полимера полос, характерных только для монозамещенного кольца, свидетельствуют о том, что при взаимодействии ПТХБ с бензолом побочные реакции протекают в незначительной степени. Полимеры всегда полностью растворимы в бензоле и в других органических растворителях; при степени замещения хлора на фенил ниже 80% характеристическая вязкость полимеров увеличивается по сравнению с исходной, при больших степенях замещения вязкость полимеров уменьшается от 0,55 до 0,10 дл/г (табл. 2).

По мере увеличения степени замещения хлора на фенил изменяются свойства полимера: повышается температура стеклования и прочность полимерных пленок на разрыв, при этом они становятся менее эластичными (табл. 3). Одновременно повышается термостойкость полимеров: полностью замещенный полимер при нагревании на воздухе до 300° теряет лишь 5% первоначального веса, в то время как исходный полимер быстро теряет вес около 200° [8].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Hase, M. Brawer, J. Polymer Sci., C 33, 325, 1971.
2. М. Г. Краковская, Е. В. Ануфриева, Т. Д. Ананьева, Р. А. Громова, В. Б. Лущик, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., A18, 1494, 1976.
3. L. A. Mango, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 513, 1977.
4. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, Высокомолек. соед., A12, 2125, 1970.
5. T. Matsuda, S. Fujii, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2617, 1967.
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Quart. Revs., 10, 330, 1956.
7. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968, стр. 137.
8. Г. С. Польсман, Л. В. Гинзбург, Л. В. Кузьминский, А. С. Медведева, А. М. Соколовский, А. А. Шашков, Т. А. Соболева, А. Б. Беляевский, Сб. Кинетика и механизм полиреакций, Будапешт, 1969, стр. 5.

FRIEDEL-KRAFTS REACTION
FOR POLY-1, 1,2-TRICHLOROBUTADIENE-1,3

Vointzeva I. I., Shashkov A. S., Suprun A. P.

S u m m a r y

The peculiarities of the poly-1,1,2-trichlorobutadiene interaction with benzene in the presence of the Friedel-Krafts catalysts, as well as the structure and properties of forming polymers have been studied. It has been shown that during reaction the substitution of one of chlorine atoms in polymer chain for phenyl takes place. The formed product undergoes allyl recombination with chlorine and phenyl migration.
