

Член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ,
Е. Е. ЕРГОЖИН, В. И. АРТЮХИН, И. И. КАРЦЕВА,
Л. В. ЭМИР-УСЕИНОВА

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ

Важной стадией синтеза различных типов ионообменных, хелатообразующих и окислительно-восстановительных полимеров является реакция хлорметилирования. Линейные и сшитые макромолекулы часто хлорметируют монохлордиметиловым эфиром в присутствии галогенида металлов (¹⁻³). Механизм данного процесса окончательно не выяснен. Предложено несколько противоречивых схем, описывающих этот процесс. Предполагают, что хлорметилированию предшествует расщепление молекулы $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ по связи $\text{C}-\text{O}$ под действием катализатора или образование промежуточного активного комплекса эфир—катализатор (⁴⁻⁶). Некоторые авторы (⁷) считают, что хлорметилирующее соединение выступает как алкилирующий агент. При этом сначала образуется алкоксиметилзамещенное производное, которое расщепляется под действием выделяющегося хлористого водорода. В литературе отсутствует убедительное подтверждение того или иного механизма.

Нами на примере реакции галоидметилирования сополимеров стирола с различными дивинильными соединениями, а также полимеров дифенилового эфира с формальдегидом и некоторых модельных соединений однозначно показано, что реакция хлорметилирования протекает через стадию образования промежуточных активных комплексов. Для доказательства образования донорно-акцепторного комплекса монохлордиметилового эфира с галогенидами металлов сняты спектры протонного магнитного резонанса смесей эфира с хлорным оловом на спектрометре ZKR-60 с рабочей частотой 60 Мгц, при температуре 24° С. Химические сдвиги отсчитывали от внешнего эталона — гексаметилдисилоксана.

Протоны метильной и метиленовой групп монохлордиметилового эфира резонируют на частотах $\delta\text{CH}_3 - 3,47$ м.д. и $\delta\text{CH}_2 - 5,42$ м.д. При добавлении хлорного олова к эфиру наблюдается сдвиг резонансных частот протонов метильной и метиленовой групп в слабые поля. В спектрах смесей не существует отдельно резонансных частот комплексов и эфира, а наблюдается сдвиг резонанса метильных протонов, зависящий от концентрации акцептора. Это обусловлено тем, что монохлордиметиловый эфир и хлорное олово образуют комплекс, который находится в состоянии динамического равновесия с исходными компонентами. При этом связь между донором электронов и акцептором осуществляется за счет неподеленной пары электронов кислородного атома, так как разности сдвигов метильных и метиленовых групп лиганда в комплексе близки по величине. В том случае, если образование комплекса осуществлялось за счет неподеленной пары элект-

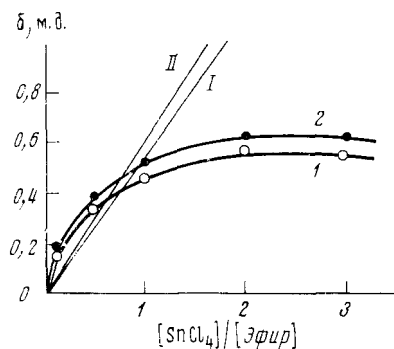


Рис. 1. Зависимость химического сдвига в спектре п.м.р. протонов метильной (I) и метиленовой (II) групп монохлордиметилового эфира от соотношения $[\text{SnCl}_4]/[\text{эфир}]$

тронов атома хлора, сдвиг метиленовых протонов в комплексе был бы больше по сравнению со сдвигом метильных протонов. На рис. 1 представлены изменения химических сдвигов метильных и метиленовых протонов монохлордиметилового эфира относительно свободного лиганда при увеличении концентрации хлорного олова. Из рисунка следует, что хлорное олово с монохлордиметиловым эфиром образует комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2. В области больших значений $[SnCl_4]/[эфир]$ существует комплекс

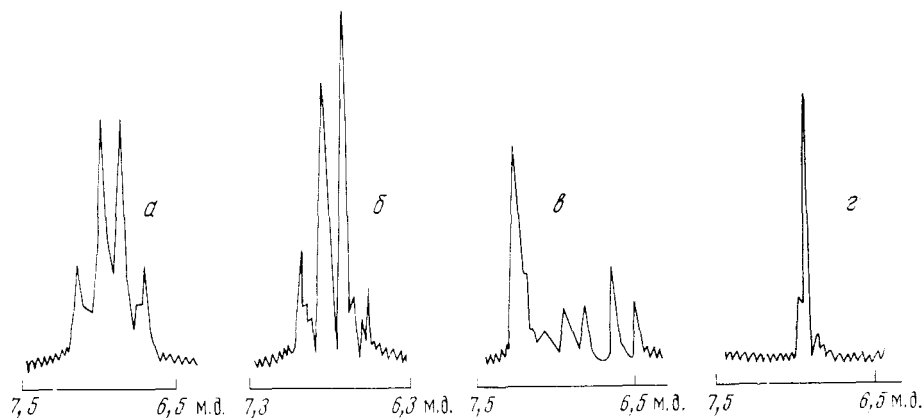
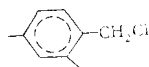


Рис. 2. Спектры п.м.р. диметилдифенилоксида в CCl_4 (а) и в монохлордиметиловом эфире (б). Смеси диметилдифенилоксида, монохлордиметилового эфира, хлорного олова при молярном соотношении 0,1 : 5,0 : 0,05 (в), 0,1 : 5,0 : 1,0 (г)

состава 1 : 1 и ему соответствуют предельные сдвиги для метильных протонов 0,63 м.д. и метиленовых протонов 0,58 м.д. Если из начала координат провести прямые с наклонами, равными предельным значениям химических сдвигов для $-CH_3-$ и $-CH_2-$ групп (прямые I, II), то в случае образования только аддуктов 1 : 1 экспериментальные точки должны лежать ниже этих линий, если же экспериментальные точки лежат выше этих прямых, то, кроме комплексов состава 1 : 1, образуются комплексы с большим содержанием молекул лиганда ⁽⁸⁾. В случае хлорного олова это комплексы состава 1 : 2 ⁽⁹⁾.

Попытки обнаружить тройной комплекс (хлорное олово, эфир, диметилдифенилоксид) не привели к успеху, так как уже при малых концентрациях хлорного олова ($SnCl_4 : МХДМЭ : ДМДФО = 0,05 : 5,0 : 0,1$ мол.) в реакционной смеси обнаруживаются продукты хлорметилирования. Об этом свидетельствует изменение тонкой структуры спектра в области ароматических протонов и появление резонансной полосы при $\delta - 4,45$ м.д., соответствующей группе

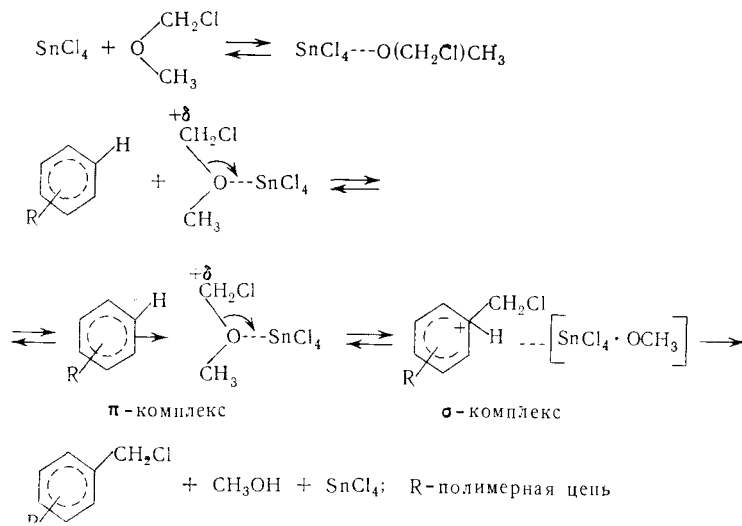


В качестве модельной системы исследована реакция хлорметилирования диметилдифенилоксида монохлордиметиловым эфиром в присутствии хлорного олова (рис. 2). Спектр диметилдифенилоксида в CCl_4 (рис. 2а) представляет собой типичную АВ-систему, тонкая структура спектра практически не изменяется при растворении его в монохлордиметиловом эфире (рис. 2б), но при этом весь спектр смещается в сторону сильных полей.

В присутствии значительного количества хлорного олова хлорметилирование протекает с образованием симметричной структуры (синглет при $\delta - 7,0$ м.д.), а при малом — с образованием смеси продуктов (рис. 2в, г).

На основании проведенных исследований реакцию хлорметилирования полимеров и модельных соединений схематически можно представить сле-

дующим образом:



Наиболее вероятно, что электрофильным центром при образовании π-комплекса ароматического углеводорода с комплексом МХДЭ·SnCl₄ является метиленовая группа монохлордиметилового эфира, так как из п.м.р. спектров следует, что протоны этой группы наиболее дезактивированы как в основном состоянии, так и в комплексе с хлорным оловом. Одной из причин отсутствия в спектре характеристик π-комплекса является его высокая реакционная способность и, следовательно, малая концентрация.

Институт химических наук
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
15 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Ергожин, Сб.: Мономеры и полимеры, т. 31, Алма-Ата, 1971. ² Б. А. Мухитдинова, Е. Е. Ергожин, там же, т. 37, Алма-Ата, 1973. ³ Е. Е. Ергожин, Ф. Т. Шостак, Усп. хим., т. 34, в. 12, 2220 (1965). ⁴ Б. П. Смирнов, А. А. Спрысков, Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технол., № 1, 48 (1968). ⁵ А. К. Светлов, Г. З. Есинов и др., Высокомолек. соед., т. А11, № 12, 2793 (1969). ⁶ Г. З. Есинов, Л. А. Деревянко и др., Высокомолек. соед., т. Б12, № 4, 274 (1970). ⁷ R. Hauptmann, F. Wolf, D. Warneske, Plast. u. Kautsch., В. 18, № 5, 330 (1971). ⁸ J. W. Ap Simon, H. Beierbeck, A. Fruchier, J. Am. Chem. Soc., v. 95, № 3, 939 (1973). ⁹ Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, М., 1973, стр. 130, 263.