

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

51. ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ 3-ВИНИЛ-9-ЭТИЛКАРБАЗОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, М. П. ГРОШЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
и проблемных лабораторий)

Хлорметилирование является важной стадией получения высокоосновных анионообменных смол как промежуточная ступень, предшествующая процессу аминирования сополимера. Чем глубже удастся провести хлорметилирование, тем большее число подвижных атомов хлора в сополимере может быть замещено аминогруппами, что, в свою очередь, увеличит обменную емкость готового ионита.

В качестве хлорметилирующего агента чаще всего используют монохлордиметиловый или дихлордиметиловый эфиры.

В настоящей работе изучалась реакция хлорметилирования сшитых сополимеров 3-винил-9-этилкарбазола с дивинилбензолом с целью подбора наиболее пригодного катализатора и установления оптимального режима хлорметилирования.

Известно, что затруднения, которые встречаются при синтезе хлорметилированных производных низкомолекулярных ароматических соединений, осложняются при переходе к процессам хлорметилирования сополимеров. В связи с этим нами проведено вначале исследование хлорметилирования самого 9-этилкарбазола с целью выявления наиболее эффективного катализатора.

Для исследования был приготовлен чистый 9-этилкарбазол с температурой плавления 68°C [1].

Хлорметилирование осуществляли при помощи монохлордиметилового эфира (МХДМЭ), а в качестве катализаторов применяли такие соединения, которые наиболее широко употребляются при хлорметилировании сополимеров стирола с дивинилбензолом, а именно SnCl_4 ; SnCl_2 ; ZnCl_2 ; AlCl_3 .

Реакция проводилась в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром. 9-этилкарбазол помещали в реакционную колбу, заливали монохлордиметиловым эфиром с суспендированным в нем катализатором и выдерживали при заданной температуре. После окончания реакции хлорметилированный продукт отфильтровывали, промывали сначала метиловым спиртом, затем непрерывной струей дистиллированной воды до исчезновения в фильтрате следов хлора. Отмытый продукт сушили на воздухе. Количественное содержание хлора в гранулах определяли по Шенигеру [2]. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Во всех опытах после прибавления катализатора, суспендированного в монохлордиметилевого эфира, к 9-этилкарбазолу последний твердел и переходил в нерастворимое соединение. Это вызывается, по-видимому, вторичной реакцией хлорметильных групп и приводит к образованию сетчатого полимера. Подобное явление наблюдалось и другими авторами [3]. В результате такого межмолекулярного сшивания снижается процент хлора в хлорметилованном продукте. Как видно из табл. 1, уже при 0°C наблюдается заметный процесс сшивания.

Таблица 1

Результаты хлорметилирования 9-этилкарбазола
(молярное соотношение 9-этилкарбазол : МХДМЭ = 1 : 1,25)

Количество катализатора, в молях на моль 9-этилкарбазола				Продолжительность реакции, час.	Температура реакции, °C	Содержание хлора в продукте, %
AlCl ₃	ZnCl ₂	SnCl ₄	SnCl ₂			
0,01				1,5	0	3,21
0,01				4,5	0	4,02
0,01				5	0	2,85
0,3				1,5	0	1,56
0,3				1,5	20	1,04
	0,01			1,5	0	3,25
	0,01			3,0	0	3,48
	0,01			4,5	0	4,04
	0,01			5	0	3,5
	0,3			1,5	0	1,34
	0,3			1,5	20	1,05
		0,01		1,5	0	2,89
		0,01		3,0	0	3,25
		0,01		4,5	0	2,96
		0,3		1,5	0	1,67
		0,3		1,5	20	1,41
			0,01	1,5	0	4,25
			0,01	4,5	0	3,77
			0,01	5	0	3,32
			0,3	1,5	0	2,78
			0,3	1,5	20	1,54
				1,5	0	2,63

При использовании в качестве катализатора хлористого алюминия содержание хлора в хлорметилованном продукте достигает вначале 3,21%, затем при увеличении продолжительности реакции до 4,5 часа незначительно повышается, а при дальнейшем хлорметилировании происходит понижение содержания хлора, вероятно, за счет указанной вторичной реакции.

Увеличение количества катализатора и температуры реакции не привело к повышению содержания хлора в продукте, а, наоборот, усилился процесс сшивания. Аналогичные результаты были получены и с другими катализаторами.

С целью подавления побочного процесса сшивания было проведено хлорметилирование 9-этилкарбазола в присутствии растворителя.

Однако, как видно из табл. 2, желаемого эффекта достигнуть не удалось.

Максимальное содержание хлора в хлорметилованном продукте было достигнуто при применении в качестве катализатора двухлористого олова. Этот катализатор был испытан при хлорметилировании сополимера 3-винил-9-этилкарбазола с дивинилбензолом. Гранульные сополимеры готовились взаимодействием 3-винил-9-этилкарбазола

Таблица 2

Хлорметилирование 9-этилкарбазола в присутствии дихлорэтана

(молярное соотношение 9-этилкарбазол : МХДМЭ = 1 : 1,25; молярное соотношение

9-этилкарбазол : дихлорэтан = 1 : 6; температура реакции 0°C;

продолжительность реакции 1,5 часа)

Катализатор 0; 01 моля/моль 9-этилкарбазола	Содержание хлора в хлорметилиро- ванном продук- те, %
ZnCl ₂	3,24
AlCl ₃	2,78
SnCl ₂	3,92
SnCl ₄	2,87

с дивинилбензолом (10% сшивки) в присутствии динитрила азодиизомасляной кислоты (1% от веса мономеров) по ранее разработанной методике [4].

Для хлорметилирования сополимер помещали в реакционную колбу и заливали половиной всего количества моноклордиметилового эфира. Набухание проводили в течение 14—17 часов при комнатной температуре, после чего вводили остальную часть моноклордиметилового эфира с суспендированным в нем катализатором. Хлорметилированный сополимер обрабатывали метиловым спиртом и дистиллированной водой, как и в случае хлорметилированного 9-этилкарбазола

В процессе хлорметилирования сополимера 3-винил-9-этилкарбазола с дивинилбензолом нами изучалось влияние на количество введенного хлора молярного отношения сополимера к моноклордиметиловому эфиру, времени набухания сополимеров, продолжительности и температуры реакции.

На процесс хлорметилирования влияет прежде всего количество моноклордиметилового эфира. Как видно из табл. 3, с увеличением количества моноклордиметилового эфира содержание хлора в хлорметилированном сополимере увеличивается до определенного предела. В данном случае это предельное соотношение сополимер : моноклордиметиловый эфир равно 1:3. При дальнейшем увеличении моноклордиметилового эфира содержание хлора в сополимере

уменьшается. Возможно, что это обусловлено наличием вторичных реакций хлорметильных групп, что наблюдалось при хлорметилировании 9-этилкарбазола подобно тому, как это наблюдал Джонс при хлорметилировании полистирола [5].

Для дальнейших исследований мы выбрали молярное соотношение сополимер : моноклордиметиловый эфир, равное 1:2, так как при соот-

Таблица 3

Влияние количества моноклордиметилового эфира на содержание хлора в хлорметилированном сополимере

(SnCl₂ — 0,01 моля/моль 3-винил-9-этилкарбазола; температура 20°C; продолжительность реакции 8 часов; время набухания сополимера 16 часов)

Молярное соотношение сополимер: МХДМЭ	Содержание хлора в хлорметилированном сополимере, %	Характеристика гранул
1:2	8,63—8,57	Целые, блестящие
1:2,5	12,65—12,8	Частично разрушены
1:3	12,93—12,9	"
1:4	7,82—7,66	"
1:5	6,32—6,72	"

ношении 1:2,5 и 1:3 процентное содержание хлора в хлорметилированном сополимере хотя и возрастает, но механическая прочность гранул уменьшается.

Приведенные в табл. 4 данные показывают, что при увеличении продолжительности набухания сополимера содержание хлора в хлор-

Таблица 4

Влияние времени набухания сополимера на содержание хлора в хлорметилированном сополимере
(SnCl_2 — 0,01 моля/моль 3-винил-9-этилкарбазола; температура 20°C; продолжительность реакции 8 часов; молярное соотношение сополимер : МХДМЭ 1:2)

Продолжительность набухания, час	Содержание хлора в хлорметилированном сополимере, %
14	7,2 — 7,0
15	7,11 — 7,04
16	8,63 — 8,57
17	10,69 — 10,89
18	8,5 — 8,6

Таблица 5

Зависимость содержания хлора в хлорметилированном сополимере от продолжительности реакции

(молярное соотношение сополимер : МХДМЭ 1:2; SnCl_2 — 0,01 моля/моль 3-винил-9-этилкарбазола; температура реакции 20°C; время набухания 16 часов)

Продолжительность реакции, час	Содержание хлора в хлорметилированном сополимере, %
6	6,38 — 7,04
7	15 — 14,73
8	8,63 — 8,57
9	7,87 — 7,93

метилованном сополимере увеличивается до определенного предела. Дальнейшее увеличение продолжительности набухания не повышает содержания хлора в сополимере.

Таблица 6

Зависимость содержания хлора в хлорметилированном сополимере от температуры реакции (молярное соотношение сополимер : МХДМЭ 1:2; SnCl_2 — 0,01 моля/моль 3-винил-9-этилкарбазола; продолжительность реакции 8 часов; время набухания 16 часов)

Температура реакции, °C	Содержание хлора в хлорметилированном сополимере, %
0	6,7
20	8,6
30	6,7

Данные, представленные в табл. 5, показывают, что оптимальная продолжительность реакции оказалась равной 7 часам. При дальнейшем увеличении продолжительности реакции, вероятно, увеличивается процесс сшивания, за счет чего уменьшается содержание хлора в готовом продукте.

Из приведенных в табл. 6 данных видно, что больше всего удается ввести хлора в сополимер при комнатной температуре.

Таким образом, содержание хлора в хлорметилированном сополимере зависит не только от количества монохлордиметилового эфира, но и от времени набухания сополимера, температуры реакции и ее продолжительности.

В результате исследования было установлено, что реакция хлорметилирования гранульных сополимеров 3-винил-9-этилкарбазола с дивинилбензолом может быть успешно осуществлена за 7—8 часов при 20° в присутствии 0,01 моля SnCl_2 и 2 молей монохлордиметилового эфира на 1 моль 3-винил-9-этилкарбазола.

Выводы

1. Исследовано хлорметилирование 9-этилкарбазола.
2. Изучено хлорметилирование сополимера 3-винил-9-этилкарбазола с дивинилбензолом в присутствии катализатора SnCl_2 . Установлены основные оптимальные условия реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Л. И. Мисайлова. Изв. ТПИ, **112**, 39, 1963.
 2. W. Schöniger, Mikrochim. Akta, **123**, 1955.
 3. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров, М., 1964.
 4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. П. Грошева. Изв. ТПИ (в печати).
 5. T. Jones. Ind. Eng. Chem. **44**, 2686, 1952.
-