

В. Ф. ЛАВРУШИН и К. И. АНДРИЯНОВА

КИСЛОТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРИСТОГО БЕНЗИЛА
И БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА*(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 8 IV 1954)*

Реакция поликонденсации хлористого бензила в присутствии ряда солей изучалась неоднократно ⁽¹⁾. Из литературы известно, что некоторые реакции, протекающие при каталитическом воздействии безводного хлористого алюминия, идут также под влиянием фтористого водорода ⁽²⁾, фосфорной ⁽³⁾ и серной ⁽³⁾ кислот.

А. Н. Несмеянов с сотр. ⁽⁴⁾ при введении трихлорметильной группы в молекулы флуорена, антрацена и фенантрена, вследствие разложения трихлоруксусной кислоты, наблюдали образование в значительном количестве побочных смолистых продуктов. Это навело нас на мысль о возможности применения трихлоруксусной кислоты с целью осуществления реакции поликонденсации ароматических соединений.

Как оказалось, в растворах бензола и толуола в трихлоруксусной кислоте при кипячении на протяжении весьма длительного времени смолы не образуются. Однако первые же опыты с хлористым бензилом и бензиловым спиртом показали, что реакция смолообразования с этими соединениями протекает очень хорошо. Исходя из этого, нам представлялось интересным изучить реакцию поликонденсации хлористого бензила и бензилового спирта под влиянием различных кислот. Для исследования были выбраны трихлоруксусная, монохлоруксусная и фосфорная кислоты. При этом для каждой кислоты изучались оптимальные условия смолообразования в зависимости от продолжительности процесса, различной концентрации кислоты и разной температуры.

Поликонденсация хлористого бензила и бензилового спирта в трихлоруксусной кислоте протекает очень быстро. С увеличением продолжительности процесса получают черные, хрупкие смолы, нерастворимые в бензоле.

В трихлоруксусной кислоте 98—80% концентрации из хлористого бензила также получают черные, хрупкие смолы, но все они растворимы в бензоле. При дальнейшем уменьшении концентрации кислоты смолы не образуются. Этот предел для бензилового спирта наступает при концентрации трихлоруксусной кислоты ниже 95%.

При снижении температуры процесса прекращается смолообразование для хлористого бензила ниже 120° и для бензилового спирта ниже 160° (см. табл. 1).

Изучение реакции поликонденсации в монохлоруксусной кислоте показало, что образование смолы из хлористого бензила наступает также быстро, а из бензилового спирта несколько медленнее. При этом получались хрупкие растворимые в бензоле смолы, цвет которых изменялся при увеличении продолжительности процесса от желтого до коричневого и черного.

С уменьшением концентрации монохлоруксусной кислоты до 80% образующиеся из хлористого бензила желтые смолы становятся пластичными и сохраняют свою способность растворяться в бензоле.

Понижение температуры процесса до 160° не влияет на реакцию смолообразования из хлористого бензила, но при 120° смола уже не образуется. Получающиеся смолы имеют яркожелтую окраску и хорошо растворяются в бензоле.

Таблица 1

Вещество	Колич. в г	Трихлоруксусная к-та		Продолжит. реакции в час.	Т-ра в °С	Выход в г	Мол. вес
		колич. в г	кон-центрация в %				
Хлористый бензил	3,0	10,7	100	0,25	180	2,0	3230
	2,4	8,6	100	0,5	180	1,6	—
	1,5	6,0	100	4,0	180	1,3	—
	4,4	12,0	80	4,0	180	2,7	1890
	2,2	8,5	60	4,0	180	—	—
	3,0	12,0	100	4,0	120	2,0	1850
Бензиловый спирт	2,7	10,6	100	1,0	180	2,5	1550
	2,7	10,4	100	4,0	180	2,3	—
	2,9	11,0	95	4,0	180	2,4	2410
	3,1	12,0	90	4,0	180	—	—
	2,4	8,8	100	4,0	160	2,1	—

При уменьшении концентрации монохлоруксусной кислоты, а также при понижении температуры из бензинового спирта смолы не образуются (см. табл. 2).

Таблица 2

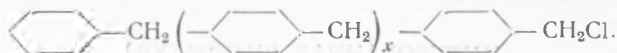
Вещество	Колич. в г	Монохлоруксусная к-та		Продолжит. реакции в час.	Т-ра в °С	Выход в г	Мол. вес
		колич. в г	кон-центрация в %				
Хлористый бензил	3,2	12,0	100	0,5	180	1,8	1880
	3,2	12,0	100	4,0	180	2,9	1820
	3,2	12,0	100	16,0	180	3,0	2050
	3,2	12,0	90	4,0	180	1,4	1410
	3,2	12,0	80	4,0	180	0,5	1353
	3,2	12,0	60	4,0	180	—	—
	2,2	8,0	100	4,0	160	1,8	1890
Бензиловый спирт	2,6	10,0	100	4,0	180	—	—
	2,6	10,1	100	6,0	180	1,7	1520
	2,6	10,2	100	8,0	180	2,4	1620
	3,1	10,7	100	16,0	180	3,0	1900
	1,4	5,3	95	8,0	180	—	—
	2,1	8,0	100	8,0	160	—	—

Дальнейшими опытами было установлено, что реакция поликонденсации протекает также и под влиянием фосфорной кислоты. В этих условиях смолы из хлористого бензила образуются медленнее, чем из бензинового спирта. Образующиеся смолы по своим свойствам аналогичны смолам, полученным при помощи трихлоруксусной и монохлоруксусной кислот.

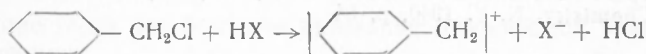
Образование продуктов поликонденсации из хлористого бензила и бензинового спирта протекает, по нашему мнению, по ионному механизму. Как это видно из приведенных выше данных, реакция поликонденсации идет с большой скоростью, вследствие чего молекулярный вес полученных продуктов при коротком и продолжительном нагревании различается мало.

Большая скорость взаимодействия присуща реакциям между ионами или между ионами и молекулами, где величина активационного барьера мала, так как основную роль в процессе играют силы притяжения ⁽⁵⁾.

Известно, что макромолекулы смолы, полученной из хлористого бензила в присутствии катализаторов, придается следующее строение ⁽¹⁾:



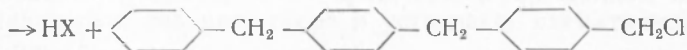
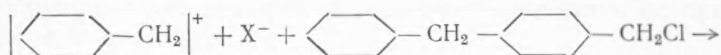
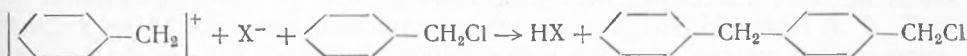
Процесс линейной поликонденсации хлористого бензила или бензилового спирта под влиянием кислот легко представить, если допустить, что в первой его стадии возникают карбониевые ионы по следующей реакции:



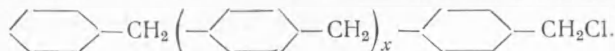
или



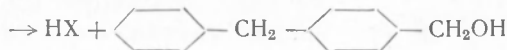
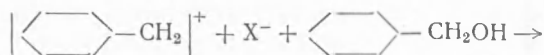
а затем уже следует взаимодействие карбониевого иона с молекулой:



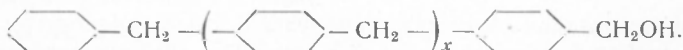
и так далее до



Точно так же и в случае бензилового спирта:



и до



В некоторых случаях не исключена возможность сшивания линейных цепей в трехмерную структуру, о чем свидетельствует, например, получение нерастворимых в бензоле смол в 100% трихлоруксусной кислоте.

Образование устойчивых ионов карбония из соединений того же ряда, что и хлористый бензил и бензиловый спирт, хорошо известно ⁽⁶⁾:



Возникновение более простых, но менее устойчивых ионов неизбежно должно привести к повышению их реакционной способности, вследствие чего и осуществляется реакция поликонденсации.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
25 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн, ЖОХ, **19**, 683 (1949). ² J. H. Simons, S. Archer, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2953 (1938). ³ R. L. Burwell, S. Archer, *ibid.*, **64**, 1032 (1942). ⁴ А. Н. Несмеянов, К. А. Печерская, Г. Я. Урецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 607 (1949). ⁵ В. Н. Кондратьев, Вестн. АН СССР, № 11, 48 (1953). ⁶ L. Hammett, Physical Organic Chemistry, N.-Y. 1940, p. 54.