

# 氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物的 Friedel-Craft 反应\*

何炳林 张全兴 李效白 陈长治 施荣富 王建英\*\*

(南开大学化学系)

## 摘 要

氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物在傅氏催化剂存在下与取代酚(芳香胺)反应可以得到一些含取代酚基的离子交换树脂。它们的物理化学性质和红外光谱分析证实了该类树脂的结构。溶剂的性质、催化剂的种类、用量、反应温度、时间、取代酚(芳香胺)的取代基位置、聚合物的含氯量和孔结构都对反应和副反应有明显的影 响。这类离子交换树脂在重金属分离、脱色,特别在维生素和抗菌素的选择吸附等方面,都有十分重要的意义。

许多酚类、芳香胺类化合物及其衍生物很容易与醛类反应制得缩聚类型离子交换树脂。但这类树脂的普遍缺点是机械强度不好,它的交联结构易受缩聚反应条件影响,产品性能较难稳定等。如果能把这类酚和胺的衍生物通过功能基反应引入到苯乙烯-二乙烯苯共聚物骨架上,使得交换树脂具有酚或芳香胺的衍生物的化学特性,又有较易控制的网络结构和物理稳定性,为它的应用带来许多便利。

苯乙烯-二乙烯苯共聚物可进行硝化、还原、重氮化,后与酚类或芳胺类进行偶合反应<sup>[1-5,10]</sup>,也可与苄基氯和苄基醇进行反应<sup>[6]</sup>。酚或多元酚反应可得到氧化还原树脂<sup>[7-9,11]</sup>。

我们使氯甲基化大孔苯乙烯-二乙烯苯共聚物在傅氏催化剂存在下,与一系列取代酚(芳香胺)如水杨酸、对羟基苯甲酸、2-羟基-3-羧基苯、二羟基苯甲酸的异构体、邻氨基苯甲酸等反应,得到一类具有特殊性能的新型大孔离子交换树脂。它们对某些金属离子具有特殊的选择性,并对某些维生素,抗生素和色素有很好的吸附作用。

## 实 验 部 分

- (1) 氯甲基化大孔苯乙烯-二乙烯苯共聚物珠体的制备。见文献[12]。
- (2) 氯甲基化共聚物与取代酚(芳香胺)的反应在装有温度计、冷凝器(出口接有尾气的碱吸收装置)和搅拌器的三颈瓶中,加入氯甲基化共聚物和溶剂,在20—25℃搅拌

\* 本文曾在中国化学会1980年全国高分子学术会议上宣读。本刊于1979年10月19日收到。

\*\* 黄家贤、林雪、张学义、息民参加部分工作。

两小时,使珠体充分膨胀。然后加入水杨酸或其它取代酚(芳香胺)和无水氯化锌,升温至  $100^{\circ}\text{C}$  左右,连续反应 10—12 小时。此时,用 pH 试纸检查,无氯化氢气逸出。冷却,过滤,用乙醇洗涤几次后,再在沙氏提取器中,用乙醇反复抽提至提取液无色时为止。

## 结果和讨论

我们制备的一系列具有不同功能基的新型大孔离子交换树脂的一般性能见表 1。红外光谱分析进一步证实了这类新型大孔离子交换树脂的结构。

由图 1(a)可知,在  $670\text{cm}^{-1}$  处有明显的 C—Cl 键吸收峰,但在图 1(b、c)中,此峰则消失或明显减弱,说明苯基氯已减少或消失。在图 1(b、c)  $1680$  ( $1690$ ) $\text{cm}^{-1}$  处有强的羧基吸收峰,说明羧基的存在。在图 1(c)中  $750\text{cm}^{-1}$  处有特征峰,说明了 N—H 键的存在。在  $1650\text{cm}^{-1}$  处还应有  $\text{NH}_2$  的变形吸收峰,但与羧基的吸收峰重叠了。我们拍摄了这类树脂的电子显微镜照片,放大 10000 倍,见图 2。比表面积,见表 2。由图 2 和表 2 可知,这类是大孔树脂,孔结构在傅氏反应过程中发生了变化。

现将影响氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚体与取代酚(芳香胺)的傅氏反应条件和因素讨论如下:

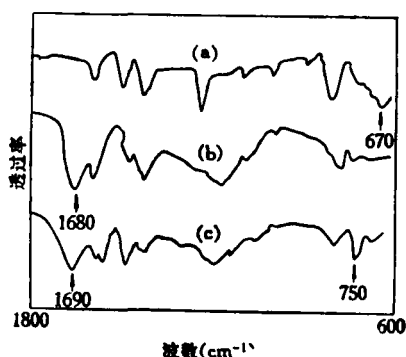


图 1 具有不同功能基树脂的红外光谱图  
(a) 氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚体; (b) 具有水杨酸功能基的苯乙烯型树脂; (c) 具有邻氨基苯甲酸功能基的苯乙烯型树脂

表 1 新型大孔离子交换树脂的合成和性能

| 反应条件和树脂性能<br>编号 | 反应试剂       |          | 溶 剂      |          | 催化 剂 |          | 反应温<br>度( $^{\circ}\text{C}$ ) | 反应<br>时间<br>(hr) | 总交换量<br>(meq./g.) | 羧基交换量<br>(meq./g.)** | 视膨胀率<br>(%) |
|-----------------|------------|----------|----------|----------|------|----------|--------------------------------|------------------|-------------------|----------------------|-------------|
|                 | 名 称        | 重量<br>比* | 名 称      | 重量<br>比* | 名 称  | 重量<br>比* |                                |                  |                   |                      |             |
| 1               | 水杨酸        | 1        | 硝基苯      | 7        | 二氯化锌 | 1        | 100                            | 12               | 3.01              | 1.62                 | 45          |
| 2               | 2-羟基-3-羧基苯 | 1        | 1,4-二氧六环 | 6        | 二氯化锌 | 0.3      | 100                            | 12               | 2.34              | 1.37                 | 37          |
| 3               | 2,4-二羟基苯甲酸 | 1        | 1,4-二氧六环 | 4        | 二氯化锌 | 0.3      | 100                            | 10               | 2.50              | 0.87                 | 35          |
| 4               | 没食子酸       | 1        | 1,4-二氧六环 | 6        | 二氯化锌 | 0.3      | 100                            | 12               | 2.26              | 0.85                 | 32          |
| 5               | 焦性没食子酸     | 1        | 1,4-二氧六环 | 6        | 二氯化锌 | 0.2      | 100                            | 12               | 2.42              | —                    | 20          |
| 6               | 间苯三酚       | 1        | 1,4-二氧六环 | 6        | 二氯化锌 | 0.2      | 100                            | 10               | 3.24              | —                    | —           |
| 7               | 邻氨基苯甲酸     | 1        | 邻二氯苯     | 7        | 二氯化锌 | 0.2      | $103 \pm 1$                    | 10               | 2.14              | —                    | —           |

\* 本表中所列重量比均以氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物重量为基数 1 (后表相同)。

\*\* 总交换量与羧基交换量相比较,稍偏低,可能是因为酚酸性较弱,交换反应不易完全所致(酚盐水解引起可逆反应)。

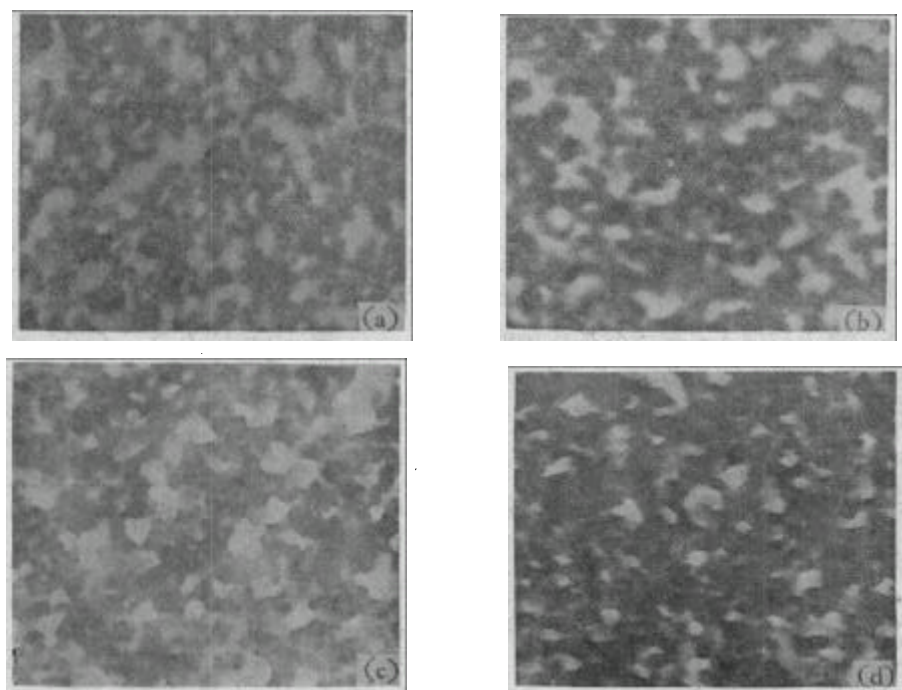


图 2 具有不同功能基树脂的电子显微镜照片

(a) 氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚体 (b) 具有水杨酸功能基的苯乙烯型树脂 (c) 具有对羟基苯甲酸功能基的苯乙烯型树脂 (d) 具有2-羟基-3-羧基萘功能基的苯乙烯型树脂

表 2 傅氏反应过程中比表面积的变化

| 编 号             | 1           | 2               | 3           | 4                    | 5                    | 6                   | 7              |
|-----------------|-------------|-----------------|-------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------|
| 树脂结构            | 苯乙烯-二乙烯苯共聚体 | 氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚体 | 具有水杨酸功能基的树脂 | 具有 2, 4-二羟基苯甲酸功能基的树脂 | 具有 2, 5-二羟基苯甲酸功能基的树脂 | 具有 2-羟基-3-羧基萘功能基的树脂 | 具有邻氨基苯甲酸功能基的树脂 |
| 比表面积<br>$M^2/g$ | 30.7        | 53.3            | 63.5        | 91                   | 58                   | 51.4                | 82.7           |

(1) 溶剂的影响 由表 3 可知,当反应试剂在不同溶剂中反应时,可得到不同交换量的树脂,而且对于不同的试剂,溶剂对反应的影响也不同.如没食子酸、间苯三酚对反应的影响很大,水杨酸、2-羟基-3-羧基萘,对反应的影响不大.其原因可能在于它与试剂、催化剂和产物之间的配位性 (compatibility) 所引起的,也可能是催化剂 (氯化锌) 在不同溶剂中有不同的活性的缘故.

(2) 反应温度的影响 反应温度比较低时,傅氏反应不易进行.温度较高时,则不仅加快了氯甲基化共聚物与取代酚反应,而且也加快了氯甲基化共聚物自身的即副反应.因此,选择适宜的温度是很必要的.见表 4.

(3) 反应时间的影响 在适宜的条件下,傅氏反应的速度较快,有的氯甲基化共聚物与取代酚 (芳香胺) 的反应在几小时内即可完成,得到较高交换量的树脂.见图 3.

(4) 催化剂用量的影响 通常,反应速度随催化剂用量的增加而增加.当催化剂用

表 3 溶剂对氯甲基化共聚物与取代酚进行傅氏反应的影响

| 反应条件和<br>树脂性能<br>编号 | 反应试剂           |      | 催 化 剂 |     | 反 应<br>温 度<br>(°C) | 反 应<br>时 间<br>(小时) | 反应溶剂          |     | 总交换量<br>(meq./g.) |
|---------------------|----------------|------|-------|-----|--------------------|--------------------|---------------|-----|-------------------|
|                     | 名 称            | 重量比  | 名 称   | 重量比 |                    |                    | 名 称           | 重量比 |                   |
| 1                   | 水杨酸            | 1    | 二氯化锌  | 1   | 100                | 12                 | 硝 基 苯         | 7   | 3.01              |
| 2                   | 水杨酸            | 1    | 二氯化锌  | 1   | 100                | 12                 | 四氯乙烷          | 7   | 2.82              |
| 3                   | 水杨酸            | 1    | 二氯化锌  | 1   | 100                | 12                 | 1,4-二氧<br>六环* | 6   | 2.31              |
| 4                   | 水杨酸            | 1    | 二氯化锌  | 1   | 103±1              | 10                 | 邻二氯苯          | 7   | 2.40              |
| 11                  | 2,4-二羟基<br>苯甲酸 | 1    | 二氯化锌  | 0.3 | 100                | 10                 | 1,4-二氧<br>六环* | 4   | 2.50              |
| 12                  | 2,4-二羟基<br>苯甲酸 | 1    | 二氯化锌  | 0.5 | 100                | 10                 | 硝 基 苯         | 5   | 2.65              |
| 13                  | 2,4-二羟基<br>苯甲酸 | 1    | 二氯化锌  | 0.2 | 103±1              | 10                 | 邻二氯苯          | 7   | 1.81              |
| 14                  | 2,4-二羟基<br>苯甲酸 | 1    | 二氯化锌  | 0.3 | 100                | 12                 | 四氯乙烷          | 8   | 2.28              |
| 15                  | 2,4-二羟基<br>苯甲酸 | 1    | 二氯化锌  | 0.2 | 84                 | 10                 | 二氯乙烷          | 7   | 2.33              |
| 21                  | 没食子酸           | 1    | 二氯化锌  | 0.3 | 100                | 12                 | 1,4-二氧<br>六环* | 6   | 2.68              |
| 22                  | 没食子酸           | 1    | 二氯化锌  | 0.3 | 100                | 12                 | 苯 乙 酮         | 7   | 1.83              |
| 23                  | 没食子酸           | 1    | 二氯化锌  | 0.3 | 100                | 12                 | 四氯乙烷          | 8   | 1.12              |
| 24                  | 没食子酸           | 1.12 | 二氯化锌  | 0.2 | 103±1              | 12                 | 邻二氯苯          | 7   | 0.54              |
| 25                  | 间苯三酚           | 1    | 二氯化锌  | 0.2 | 100                | 10                 | 1,4-二氧<br>六环* | 6   | 3.24              |
| 26                  | 间苯三酚           | 1    | 二氯化锌  | 0.2 | 100                | 10                 | 邻二氯苯          | 9   | 0.41              |
| 31                  | 2-羟基-3-<br>羧基萘 | 1    | 二氯化锌  | 0.3 | 100                | 12                 | 四氯乙烷          | 7   | 2.60              |
| 32                  | 2-羟基-3-<br>羧基萘 | 1    | 二氯化锌  | 0.3 | 100                | 12                 | 硝 基 苯         | 7   | 2.51              |
| 33                  | 2-羟基-3-<br>羧基萘 | 1    | 二氯化锌  | 0.3 | 100                | 12                 | 1,4-二氧<br>六环* | 6   | 2.34              |
| 34                  | 2-羟基-3-<br>羧基萘 | 1.25 | 二氯化锌  | 0.2 | 103±1              | 10                 | 邻二氯苯          | 7   | 2.47              |

\* 1, 4-二氧六环可以和二氯化锌形成复合物,但也有文献报导<sup>[7-9,11]</sup>,可用作傅氏反应溶剂

量超过某一数值时,副反应加剧,树脂的交换量反而降低。此外催化剂用量增多,反应体系粘度增加,也影响反应进行。见图 4。

表 4. 反应温度对氯甲基化共聚物与取代酚进行傅氏反应的影响

| 编号 | 反应条件和树脂性能 | 反应试剂       |     | 催 化 剂 |     | 溶 剂      |     | 反应时间<br>(小时) | 反应温度<br>(°C) | 总交换量<br>(meq./g.) |
|----|-----------|------------|-----|-------|-----|----------|-----|--------------|--------------|-------------------|
|    |           | 名 称        | 重量比 | 名 称   | 重量比 | 名 称      | 重量比 |              |              |                   |
| 1  |           | 水 杨 酸      | 1   | 二氯化锌  | 1   | 硝 基 苯    | 7   | 12           | 60           | 2.73              |
| 2  |           | 水 杨 酸      | 1   | 二氯化锌  | 1   | 硝 基 苯    | 7   | 12           | 80           | 2.73              |
| 3  |           | 水 杨 酸      | 1   | 二氯化锌  | 1   | 硝 基 苯    | 7   | 12           | 100          | 3.01              |
| 4  |           | 水 杨 酸      | 1   | 二氯化锌  | 1   | 硝 基 苯    | 7   | 12           | 120          | 2.66              |
| 11 |           | 2,4-二羟基苯甲酸 | 1   | 二氯化锌  | 0.3 | 1,4-二氧六环 | 6   | 12           | 80           | 1.93              |
| 12 |           | 2,4-二羟基苯甲酸 | 1   | 二氯化锌  | 0.3 | 1,4-二氧六环 | 6   | 12           | 100          | 2.26              |

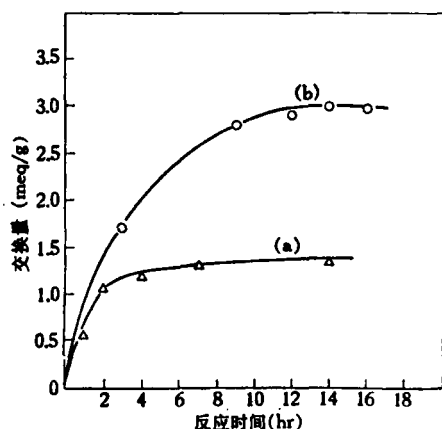


图 3 (a) 氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物与 2,4-二羟基苯甲酸反应动力学曲线  
二氯化锌: 2,4-二羟基苯甲酸: 邻二氯苯为 1:1:7;  
103±1°C

(b) 氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物与 2-羟基-3-羧基苯反应动力学曲线  
二氯化锌: 2-羟基-3-羧基苯: 四氯乙烷为 1:1:7; 反应温度为 100°C

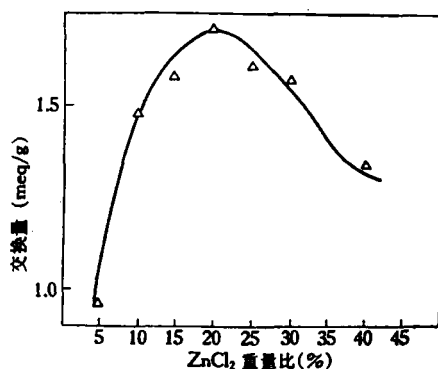


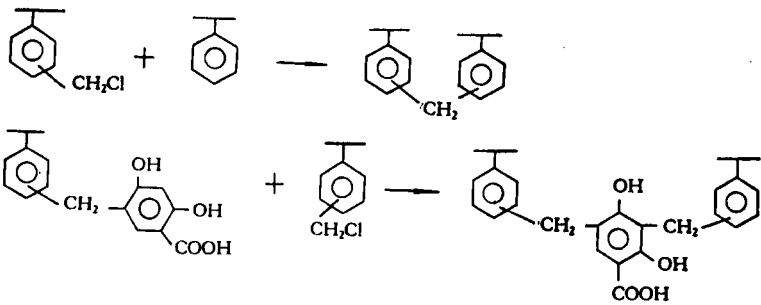
图 4 催化剂用量对氯甲基化共聚物与 2,4-二羟基苯甲酸反应的影响  
2,4-二羟基苯甲酸: 邻二氯苯为 1:7; 103±1°C,  
时间为 10 小时

(5) 取代酚的不同异构体的影响 取代酚的不同异构体对傅氏反应的影响, 见表 5。

由表 5 可知: 羟基苯甲酸的两种异构体的反应活性相同; 二羟基苯甲酸的三种异构体的反应活性有明显的不同; 苯三酚的两种异构体的反应活性有较大的差别。这些情况, 可由取代酚的苯环上的取代定位法则来解释。羟基是第一类的取代基, 取代反应容易在邻、对位进行。羧基是第二类的取代基, 取代反应容易在间位进行。

(6) 氯甲基化共聚物含氯量的影响 制得树脂的交换量是随着氯甲基化共聚物含氯量的增高而增加。例如, 共聚物与 2,4-二羟基苯甲酸反应, 当共聚物的含氯量由 13.9% 提高到 19.1% 时, 则树脂交换量由 0.87meq./g. 提高到 1.56meq./g.

(7) 副反应的影响 在较高的反应温度和催化剂存在下, 共聚物的苯基氯十分活泼, 它不仅发生所需要的功能基反应, 还发生下面的交联反应: 以下为反应式



由于正副反应竞争，引起树脂交换量大大低于理论值。这些副反应与温度、时间、催

表 5 取代酚的不同异构体对傅氏反应的影响

| 反应条件和<br>树脂性能<br><br>编号 | 反应试剂           |         | 催 化 剂 |         | 溶 剂          |         | 反应时间<br>(小时) | 反应<br>温度<br>(°C) | 总交换量<br>(meq./g.) |
|-------------------------|----------------|---------|-------|---------|--------------|---------|--------------|------------------|-------------------|
|                         | 名 称            | 重量<br>比 | 名 称   | 重量<br>比 | 名 称          | 重量<br>比 |              |                  |                   |
| 1                       | 水 杨 酸          | 1       | 二氯化锌  | 0.2     | 邻二氯苯         | 7       | 10           | 103±1            | 2.40              |
| 2                       | 对 羟 基<br>苯 甲 酸 | 1       | 二氯化锌  | 0.2     | 邻二氯苯         | 7       | 10           | 103±1            | 2.42              |
| 11                      | 2,4-二羟基<br>苯甲酸 | 1       | 二氯化锌  | 0.2     | 邻二氯苯         | 7       | 10           | 103±1            | 1.81              |
| 12                      | 2,5-二羟基<br>苯甲酸 | 1       | 二氯化锌  | 0.2     | 邻二氯苯         | 7       | 10           | 103±1            | 1.27              |
| 13                      | 2,6-二羟基<br>苯甲酸 | 1       | 二氯化锌  | 0.2     | 邻二氯苯         | 7       | 10           | 103±1            | 2.01              |
| 21                      | 焦性没食<br>子酸     | 1       | 二氯化锌  | 0.2     | 1,4-二氧<br>六环 | 6       | 12           | 100              | 2.42              |
| 22                      | 间苯三酚           | 1       | 二氯化锌  | 0.2     | 1,4-二氧<br>六环 | 6       | 10           | 100              | 3.24              |

表 6 温度溶剂和催化剂种类对副反应的影响

| 副反应条件<br>和结果<br><br>编号 | 溶 剂      |         | 催 化 剂 |         | 反应温度<br>(°C) | 反应时间<br>(小时) | 残余<br>氯含<br>量<br>(%) | 堆比重<br>(g/ml) | 甲苯膨胀率<br>(ml/ml) |
|------------------------|----------|---------|-------|---------|--------------|--------------|----------------------|---------------|------------------|
|                        | 名 称      | 重量<br>比 | 名 称   | 重量<br>比 |              |              |                      |               |                  |
| 1                      | 邻二氯苯     | 7       | 二氯化锌  | 0.2     | 80           | 10           | 13.3                 | 0.48          | 1.94             |
| 2                      | 邻二氯苯     | 7       | 二氯化锌  | 0.2     | 100          | 10           | 10.1                 | 0.46          | 1.82             |
| 3                      | 邻二氯苯     | 7       | 二氯化锌  | 0.2     | 120          | 10           | 8.5                  | 0.40          | 1.60             |
| 11                     | 硝 基 苯    | 7       | 二氯化锌  | 0.2     | 103          | 10           | 3.6                  | 0.35          | 1.29             |
| 12                     | 1,4-二氧六环 | 7       | 二氯化锌  | 0.2     | 103          | 10           | 15.4                 | 0.48          | 2.18             |
| 13                     | 四氯乙烷     | 7       | 二氯化锌  | 0.2     | 103          | 10           | 8.9                  | 0.44          | 1.91             |
| 14                     | 邻二氯苯     | 7       | 二氯化锌  | 0.2     | 103          | 10           | 10.1                 | 0.46          | 1.82             |
| 21                     | 邻二氯苯     | 7       | 三氯化铝  | 0.2     | 100          | 10           | 7.1                  | 0.43          | 1.43             |

化剂种类和溶剂的性质有关系。见表 6。反应前,氯甲基化共聚物的氯含量为 18.0%,甲苯膨胀率为 2.0,堆比重为 0.48 克/毫升。自身傅氏反应后的结果见表 6。

致谢: 本校化工厂、元素所分析室、化学系高分子教研室测试组承担了测试任务,在此表示的感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Sinyavskii, V. G., Turbina, A. I., Romankevich, M. Ya., *Dopovidi Akad. Nauk Ukr. SSR* 1963 (5), 613; *Chem. Abstr.*, 59, 8934h(1963).
- [2] Romankevich, M. Ya., *Ukr. Khim. Zh.*, 28(9), 1096(1962); *Chem. Abstr.*, 59, 4113a(1963).
- [3] Bnaskara, M. L., *Chem. and Ind.*, 5, 145(1965).
- [4] Davies, R. V., Kennedy, J., Lane, E. S., Willans, J. L., *J. Appl. Chem.*, 9(7), 368(1959).
- [5] Sinyavskii, V. G., Turbina, A. I., Romankevich, M. Ya., *Vysokomolekul Soedin., Khim. Svoistva i Modifikatsiya Polimerov. Sb. Statei*, 204(1964); *Chem. Abstr.*, 62, 2882b(1966).
- [6] Warshawsky, A., Kalir, R., Patchornik, A., *J. Org. Chem.*, 43(16), 3151(1978).
- [7] Ерложин Е. Е., *Высокомолек. Соед.*, В, 11 (6), 435(1969).
- [8] Kun, K. A., *J. Polym. Sci., A*, 3(5), 1833(1965).
- [9] Ergozhin, E. E., Mukhitdinova, B. A., Rafikkov, S. R., *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR. Khim.*, 20 (5), 61(1970); *Chem. Abstr.*, 74, 23298(1971). Ergozhin, E. E., Rafikov, S. R., Mukhitdinova, B. A., *Tr. Inst. Khim. Nauk, Akad. Nauk Kaz. SSR*, 28, 62(1970); *Chem. Abstr.*, 73, 36041k(1970). Ergozhin, E. E., Mukhitdinova, B. A., Khangereeva, R. Kh., *Vestn. Akad. Nauk Kaz. SSR*, 25(2), 28(1969); *Chem. Abstr.*, 70, 97535(1969). Ergozhin, E. E., Shostak, F. T., *Tr. Inst. Khim. Nauk, Akad. Nauk Kaz. SSR*, 20, 108(1967); *Chem. Abstr.*, 68, 69341h(1968).
- [10] Davankov, A. B., Mordvintseva, N. A., *Zhur. Priklad. Khim.*, 33, 1676(1960); *Chem. Abstr.*, 54, 23420d(1960).
- [11] Калескинов, Г. С., Тевлмна, *Chem. Abstr.*, Т. H., Макеева, Ф. H., *Пласт. Массы.*, 12, 7(1970).
- [12] 南开大学化工厂 D370 弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂生产工艺规程。

## THE FRIEDEL CRAFT REACTIONS OF THE CHLOROMETHYLATED STYRENE DIVINYLBENZENE COPOLYMERS

He Binglin (Ping-Lum Ho), Zhang Quanxing, Li Xiaobai,

Chen Changzhi, Shi Rongfu and Wang Jianying

(Department of Chemistry, Nankai University)

### ABSTRACT

Some new macroreticular ion exchange resins were prepared by the reactions of the chloromethylated styrenedivinybenzene copolymers with substituted phenols (or anilines), such as salicylic acid, p-hydroxybenzoic acid, 2,4-, 2,5-, 2,6-dihydroxybenzoic acid, 2-hydroxy-3-naphthoic acid, gallic acid, o-aminobenzoic acid etc. in the presence of Friedel-Crafts catalysts. The structures of the new ion exchange resins were confirmed by infrared spectroscopic analysis.

The preparative conditions, such as the properties of solvents, amounts of catalysts, the reaction of temperature and time, the position of substituted groups, content of chlorine of chloromethylated copolymers etc., affecting the properties of the new ion exchange resins are discussed.

New ion exchange resins were widely used for separating heavy metals, decoloring and the extractions and purifications of vitamins and antibiotics.