

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
РЕАКЦИЕЙ ПОЛИРЕКОМБИНАЦИИ**

B. B. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова

Образование димеров из молекул растворителя при разложении в нем различных нестойких соединений — источников свободных радикалов, является фактом, неоднократно установленным в ряде работ Хараша с сотрудниками [1—3], Мак-Би и Такера [4, 5], Долгоплоска с сотрудниками [6], Фармера и Мура [7] и других авторов. Димеры образуются путем рекомбинации вторичных радикалов, возникающих вследствие гомолитического разрыва наименее прочной связи (большей частью связи C — H) в молекуле растворителя, при реакции с активными свободными радикалами. При наличии в этих димерах реакционноспособных третичных и вторичных атомов водорода они подвергаются повторному воздействию свободных радикалов, приводящему к образованию более сложных продуктов конденсации (тримеров, тетрамеров и т. д.), называемых «полимерами» или «дегидрополимерами» [7]. Так, при разложении перекиси диацетила в этилбензоле [3] наряду с димером (2,3-дифенилбутаном) выделен тетramer $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3]_2\text{CH}$ (C_6H_5) CH_3 ; при реакции третичных бутоxильных радикалов с толуолом, кроме дibenзила, получен тример — 1,2,3-трифенилпропан [7]; тримеры и тетрамеры получены наряду с димерами при реакции перекиси диацетила с алифатическими кетонами [2]. Димеризация кумола приводит к образованию 2,3-диметил-2,3-дифенилбутана, не имеющему вторичных и третичных атомов водорода при α -углеродном атоме и поэтому не сопровождается образованием более сложных продуктов конденсации [3, 7].

Настоящая работа представляет собой попытку применения реакций свободных радикалов в растворах для получения высокомолекулярных соединений линейного строения, исходя из различных насыщенных соединений. В отличие от известных исследований в области реакций свободных радикалов в жидкой фазе, в данной работе выполнялись следующие условия: 1) в качестве растворителя выбирали соединения, имеющие два симметрично расположенных «реакционных центра» (в виде главным образом алкильных групп), за счет которых мог бы осуществляться рост цепи; 2) перекиси или другие источники свободных радикалов вводили в реакцию не менее чем в эквимолекулярном отношении к растворителю.

В качестве модельного соединения был выбран *n*-диизопропилбензол, реакции которого со свободными радикалами в жидкой фазе не описаны. Источником свободных радикалов служили различные перекиси, главным образом перекись трет.бутила, как соединение, удобное в обращении, достаточно изученное в отношении механизма разложения [8] и реакционной способности к углеводородам различных классов и строения [9].

В результате реакций с трет.бутоxильными и метильными радикалами, возникающими при термическом распаде перекиси трет.бутила



в растворе *n*-дизопропилбензола при 170—200°, углеводород превращается в продукты трех типов: а) низкомолекулярные продукты конденсации, представляющие собой смесь ди- и тримеров, б) растворимые в бензоле высокомолекулярные продукты (линейный полимер) с мол. весом, достигающим 10 000 (60 звеньев), в) нерастворимые в бензоле и других

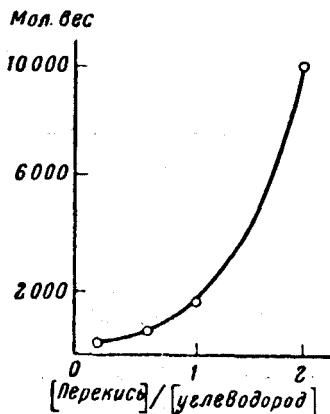


Рис. 1

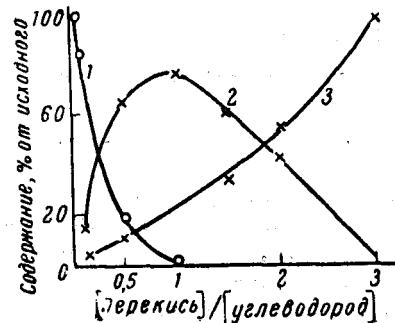


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса растворимых в бензоле продуктов полирекомбинации *n*-дизопропилбензола от молярного соотношения перекись: углеводород

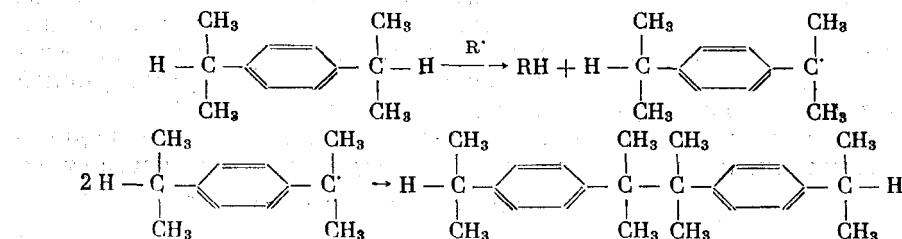
Рис. 2. Состав продуктов реакции в зависимости от молярного соотношения перекись: углеводород.

1 — исходный *n*-дизопропилбензоль; 2 — низкомолекулярные, 3 — высокомолекулярные продукты реакции

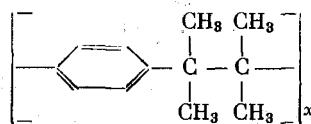
обычных органических растворителях полимерные продукты, имеющие по-видимому, сетчатую, трехмерную структуру. Растворимая и нерастворимая в бензоле части получались в виде белых порошков, инертных к действию кислот, щелочей и окислителей, с максимальной температурой плавления для растворимого полимера 210—230°; нерастворимый полимер разлагается при 290—320°. Рентгенографическое исследование показало, что степень кристалличности растворимого полимера около 10%, нерастворимого — 60%. Изменение молекулярного веса растворимого полимера, в зависимости от молярного соотношения перекись: углеводород представлено на рис. 1, из которого видно, что быстрый рост молекулярного веса начинается после расходования одного моля перекиси на моль углеводорода. Это явление объясняется тем, что в начальной стадии реакции происходит превращение углеводорода в смесь низкомолекулярных продуктов (рис. 2). Таким образом, второй моль перекиси начинает реагировать не с исходным углеводородом, а с продуктами примерно утроенного молекулярного веса, что приводит к его более быстрому росту на этой стадии реакции.

Обсуждение результатов

Процесс роста цепи полимера в результате радикальных реакций может быть представлен следующим образом:



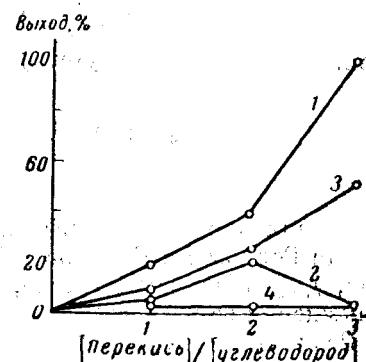
и т. д. с образованием полимера общей формулы



Таким образом, полимер образуется в результате многократно повторяющихся актов рекомбинации радикалов вторичного происхождения (в данном случае углеводородных), поэтому эта реакция может быть названа реакцией полирекомбинации. Как метод синтеза высокомолекулярных соединений, реакция полирекомбинации принципиально отлична от реакции полимеризации (исходные продукты — насыщенные соединения, реакция радикальная, но не цепная). Обладая некоторыми характерными, формулированными Коршаком [10] признаками реакции поликонденсации (ступенчатый характер нарастания молекулярного веса, выделение низкомолекулярных продуктов, например, трет.бутилового спирта), реакция полирекомбинации в то же время отличается от нее, по-видимому, отсутствием обратных процессов деструкции цепей высокополимера. Образование нерастворимого полимера может быть объяснено отрывом водорода трет.бутильными или метильными радикалами от метильных групп длинноцепных молекул и спшиванием последних с образованием трехмерных структур. По данным Хараша [3] и Фармера [7], димер кумола устойчив к воздействию свободных радикалов ввиду отсутствия в его молекуле третичных или вторичных атомов водорода. Однако в работах этих авторов имела место лишь незначительная конверсия углеводорода в димер, так как его брали в избытке по отношению к перекиси, которая реагировала поэтому в первую очередь с углеводородом. В наших условиях, при избытке перекиси, и, следовательно, при более глубокой

Рис. 3. Влияние бензойной кислоты на выход растворимых и нерастворимых продуктов реакции.

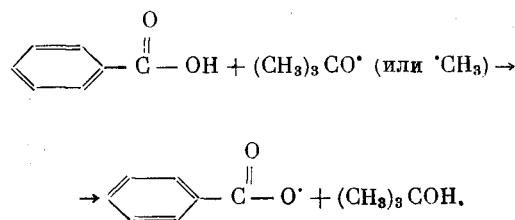
1 — нерастворимые, 2 — растворимые продукты (в отсутствие бензойной кислоты); 3 — растворимые, 4 — нерастворимые продукты (в присутствии бензойной кислоты)



конверсии и высокой концентрации полидизопропилбензола в реакционной смеси, возможность атаки активными радикалами метильных групп полимерной цепи становится более вероятной, чем отрыв третичного атома водорода от концевых групп. В связи с этим, как видно из рис. 2, нерастворимые полимеры образуются в большем количестве, чем растворимые. Существенное значение в образовании трехмерных структур имеет избирательность действия первичных свободных радикалов на различные участки полимерной цепи. Такую избирательность проявляют, например, бензоатные радикалы. При разложении в *n*-дизопропилбензоле перекиси бензоата, вводимой в количестве 2 молей на моль углеводорода, получен полимер, полностью растворимый в бензole, с молекулярным весом 2000, что отвечает коэффициенту полимеризации 12. Этот факт удалось использовать для значительного уменьшения нерастворимой части в полимерах, получаемых при реакции *n*-дизопропилбензола с перекисью трет. бутила. Оказалось, что если эту реакцию проводить в присутствии бензойной кислоты

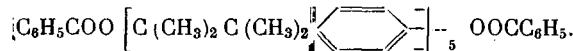
(0,5 моля на 1 моль углеводорода), с сохранением всех остальных условий, то получается почти исключительно линейный полимер, хотя и с меньшим молекулярным весом (около 3000). Соотношение линейных и трехмерных полимеров, получаемых в присутствии бензойной кислоты и без нее, показано на рис. 3. Бензойная кислота выделяется из продуктов реакции в неизмененном виде; по-видимому, в данном случае бензойная кислота является модификатором процесса, генерируя бензоатные радикалы, которые, как это было показано на примере перекиси бензоила, приводят к образованию только линейного полимера.

Генерирование бензоатных радикалов можно представить следующим образом:



Некоторым подтверждением такого механизма служит то, что при замене бензойной кислоты метилбензоатом модифицирующее действие исчезает и вновь образуется преимущественно нерастворимый полимер.

Анализ растворимого в бензоле полидизопропилбензола, полученного с перекисью бензоила и в присутствии бензойной кислоты, показывает, что в полимере содержится кислород, что обусловлено, по-видимому, наличием бензоатных радикалов в качестве концевых групп. Строение полимера с мол. весом 1000 может быть выражено формулой



Вступление бензоатного радикала в молекулу растворителя констатировали Гелиссен и Германс [14] при разложении перекиси бензоила в бензоле, дифениле и терфениле, а Багдасарян и Милютинская [15] — при разложении ее в бензоле.

Результаты опытов по разложению перекисей в *n*-дизопропилбензоле представлены в табл. 1 и 2.

Применение реакции полирекомбинации проверено нами в тех же условиях на ряде других соединений. Результаты этих опытов представлены в табл. 3. Из этих данных видно, что ряд насыщенных соединений различного класса и строения может быть превращен в полимерные продукты при помощи реакции полирекомбинации. Эта реакция оказалась применимой также к получению полимеров нового типа, а именно металлоорганических, например, полидизопропилферроцена, образующегося из дизопропилферроцена по реакции

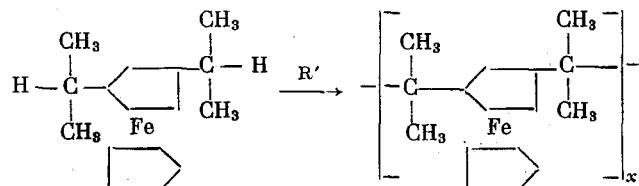


Таблица 1

Разложение перекиси трет.бутила в *n*-дизопропилбензоле при 200°

	В отсутствие бензойной кислоты					В присутствии 50% бензойной кислоты					
	1 : 0,1	1 : 0,5	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 1 ¹	1 : 2 ¹	1 : 3 ¹	1 : 1	1 : 2	1 : 3
Молярное отношение перекиси к углеводороду	1 : 0,1	1 : 0,5	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 1 ¹	1 : 2 ¹	1 : 3 ¹	1 : 1	1 : 2	1 : 3
Количество неизмененного углеводорода, % от исходного	85	16,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Выход растворимых в метаноле низкомолекулярных продуктов, %	14,4	65,5	78	41	0	93,7	74	40,6	93,2	76,2	31,2
Выход растворимого в бензоле полимера, %	1,2	5,0	6,2	20	0	6,3	26,2	59	6,8	23,8	48,8
Выход нерастворимого в бензоле полимера, %	0	12,5	15,5	39	100	нерастворимых продуктов нет					
Общий выход высокомолекулярных продуктов, % от исходного углеводорода	1,2	17,5	22	59	100	6,3	26,2	59	6,8	23,8	48,8
Содержание растворимого в бензоле полимера, в % от суммы высокомолекулярных продуктов	100	35	30	29	0	100	100	100	100	100	100
Молекулярный вес полимера, растворимого в бензоле	500	750	1700	10000	—	650	1500	1750	800	3000	3300
Т. пл. полимера, растворимого в бензоле, °С	210—230	190—210	195—210	190—250	—	148—159	139—146	145—155	150—160	152—162	145—160

¹ Реакцию проводили при 170°.

Таблица 2

Разложение перекиси бензоила в *n*-дизопропилбензоле

Молярное отношение перекиси к углеводороду	1 : 16,5	1 : 2	1 : 1	2 : 1
Температура опыта, °С	140	140	140	140
Молекулярный вес полученного полимера ¹		1000	1600	2000
Температура плавления, °С		136—150	140—155	146—150

¹ Во всех опытах были получены только растворимые в бензоле полимеры.

Таблица 3

Разложение перекисей в различных соединениях

Растворитель	Дифенил	<i>n</i> -Ксиол	Дизопропилкетон	Дизопропилферроцен	<i>n</i> -Дихлорбензол
Перекись	трет.бутила	бензоила	бензоила	трет.бутила	трет.бутила
Молярное отношение перекиси к углеводороду	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Температура опыта, °С	200	130	130	170	170
Молекулярный вес растворимого полимера	1500	1600	800	8200	3000
Т. пл. полученного полимера, °С	136—166	108—130	172—183	155—180	230—280
Внешний вид	Белый порошок	Желтоватый порошок	Белый порошок	Порошок красноватый	Желтый порошок
Растворимость ¹ :					
в бензоле	р.	р.	р.	р.	р.
» хлороформе	р.	р.	р.	р.	р.
» метилэтилкетоне	р.	р.	р.	н. р.	н. р.
» эфире	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.
» метаноле	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.
Найдено, %:					
C	92,82	92,77	74,65	71,21	—
H	7,15	7,15	6,45	7,14	—
Fe	—	—	—	20,56	—
Cl	—	—	—	—	35,12
Основное звено	C ₆ H ₄	C ₈ H ₈	C ₇ H ₁₂ O	C ₁₈ H ₂₂ Fe	C ₈ H ₈ Cl
Вычислено, %:					
C	94,73	92,25	75,00	71,11	—
H	5,27	7,75	10,71	8,14	—
Fe	—	—	—	20,74	—
Cl	—	—	—	—	32,12

¹ р — растворим; н. р. — нерастворим.

Экспериментальная часть

n-Дизопропилбензол перегоняли в вакууме над металлическим натрием, т. кип. 119—120°/50 мм; n_D^{20} 1,4906. Литературные данные: т. кип. 120°/50 мм [11]; n_D^{20} 1,4898 [12]. Перекись бензоила переосаждали из раствора в хлороформе метиловым спиртом и высушивали в вакууме. Перекись трет.бутила перегоняли в вакууме; d_4^{20} 0,7951; n_D^{20} 1,3896. Литературные данные: d_4^{20} 0,7940, n_D^{20} 1,3890 [13].

Проведение опытов и обработка полученных продуктов. Для опытов пользовались конической четырехгранный

колбой, снабженной мешалкой и капельной воронкой, конец которой опущен почти до дна колбы, трубкой для ввода азота, дефлэгматором с прямым холодильником и ловушкой для летучих продуктов реакции. Реакцию проводили по следующей методике. Вещество, помещенное в колбу, нагревали в атмосфере азота до нужной температуры и к смеси при перемешивании добавляли перекись со скоростью 5—6 мл в час, причем отгоняется образовавшийся бутиловый спирт. По окончании реакции перемешивание продолжали еще 30 мин., затем к реакционной смеси добавляли бензол и отфильтровывали нерастворимую часть; растворимые продукты дважды переосаждали из бензольного раствора метиловым спиртом. Последний отгоняли и из остатка отгоняли в вакууме непреагировавший углеводород или другие исходные соединения. Остаток после перегонки в вакууме содержал низкомолекулярные, растворимые в метиловом спирте продукты реакции.

Для выделенных продуктов определяли молекулярный вес (криоскопически или эбулиоскопически) и температуру плавления в капилляре. Летучие продукты реакции из приемника и ловушки соединяли вместе и перегоняли на ректификационной колонке. При реакции дизопропилбензола с перекисью трет.бутила при 200° дестиллат состоял приблизительно наполовину из ацетона (т. кип. 54—57°) и трет.бутилового спирта (т. кип. 80—83°; n_D^{20} 1,3869). По описанной методике был выполнен ряд опытов по взаимодействию *n*-дизопропилбензола с перекисью трет.бутила и были получены полимерные продукты, часть из которых растворима в бензоле, а другая часть — нерастворима. Соотношение первой и второй частей зависит от количества прибавленной перекиси трет.бутила (табл. 1). Растворимые в бензоле продукты реакции представляют собой белые порошки с т. пл. 190—230°, стойкие к действию минеральных кислот, щелочей и окислителей. Полимеры частично растворимы в хлороформе, нерастворимы в метаноле, эфире, метилэтилкетоне и крезоле.

Найдено %: С 90,02; Н 9,98
 $C_{12}H_{16}$. Вычислено %: С 89,93; Н 10,07

Из данных элементарного анализа видно, что полученные полимеры не содержат кислорода.

Опыты по разложению перекиси трет.бутила в *n*-дизопропилбензоле в присутствии бензойной кислоты проводили по методике, описанной выше; бензойную кислоту после опыта удаляли обработкой раствором соды. Полученные при этом полимеры (табл. 1) представляют собой чуть желтоватые порошки с температурой плавления 145—160°. Полимеры целиком растворимы в бензоле, плохо — в хлороформе, нерастворимы в метаноле и эфире.

Найдено %: С 87,93; Н 9,62
 $C_{12}H_{16}$. Вычислено %: С 89,93; Н 10,07

Полимеры содержат в своем составе кислород.

Разложение перекиси трет.бутила в *n*-дизопропилбензоле в присутствии метилбензоата. Взято 16 г *n*-дизопропилбензола (0,1 моля), 14,5 г перекиси трет.бутила (0,1 моля) и 7 г метилбензоата (0,05 моля). Получено в результате реакции 12,2 г низкомолекулярных продуктов (76,2% от исходного), 1,8 г растворимых в бензоле (11,3% от исходного) и 2 г нерастворимых продуктов (53,6% от суммы высокомолекулярных продуктов). Молекулярный вес растворимой части 800.

Реакцию *n*-дизопропилбензола с перекисью бензоила проводили следующим образом: перекись помещали в ампулу и постепенно при перемешивании добавляли к реакционной смеси; по окончании реакции продукты реакции растворяли в бензоле и бензойную кислоту,

образующуюся при распаде перекиси бензоила, удаляли раствором соды. Полимерные продукты из бензольного раствора дважды осаждали метанолом. Полученные при этом полимеры представляют собой желтоватые порошки с т. пл. 140—150° (табл. 2), хорошо растворимые в бензоле, плохо — в хлороформе и метилэтилкетоне, нерастворимые в метаноле и эфире.

Найдено %: С 84,30; Н 7,40
 $C_{74}H_{96}O_4$. Вычислено %: С 85,12; Н 8,62

Кроме *n*-диизопропилбензола, были проведены реакции перекисей с рядом других соединений. Результаты приведены в табл. 3.

Выводы

1. Показана возможность синтеза линейных высокомолекулярных продуктов из насыщенных соединений новым методом — реакцией полирекомбинации, основанной на реакциях рекомбинации свободных радикалов растворителя.

2. Реакция исследована на примере *n*-диизопропилбензола (получен полимер линейного строения с мол. весом ~10 000) и распространена на ряд других насыщенных соединений, обладающих реакционноспособными атомами водорода, таких, как *n*-ксилол, дизопропилкетон, дизопропилферроцен, а также дифенил и *n*-дихлорбензол.

3. При реакции полирекомбинации рост цепи осуществляется путем многократно повторяющихся актов возникновения и рекомбинации радикалов, т. е. имеет ступенчатый характер. Это обстоятельство, так же как и выделение низкомолекулярных продуктов реакции, делает ее сходной с реакцией поликонденсации. Однако, в отличие от последней, обратные процессы деструкции цепи полимера при реакции полирекомбинации, по-видимому, отсутствуют.

4. Показана возможность регулирования соотношения нерастворимых (трехмерных) и растворимых (линейных) полимеров при реакции *n*-диизопропилбензола с перекисью трет. бутила путем добавки в реакционную смесь бензойной кислоты как модификатора, и обсужден возможный механизм ее действия.

Институт элементоорганических
 соединений АН СССР

Поступила в редакцию
 27 V 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kharasch, M. Gladstone, J. Amer. Chem. Soc., 65, 15, 1943.
2. M. Kharasch, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1269, 1948.
3. M. Kharasch, H. McBay, W. Urrey, J. Organ. Chem., 10, 401, 1945.
4. H. McBay, O. Tucker, A. Milligan, J. Organ. Chem., 19, 869, 1954.
5. H. McBay, O. Tucker, A. Milligan, J. Organ. Chem., 19, 1003, 1954.
6. Б. Долгоплоск, Б. Ерусалимский, В. Кроль, П. Романов, Ж. общ. химии, 24, 1775, 1954.
7. E. Farnet, C. Moore, J. Chem. Soc., 1951, 131.
8. J. Raley, F. Rust, W. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1336, 1948.
9. J. Brook, Trans. Faraday Soc., 53, 327, 1957.
10. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, т. 1, стр. 432, 481, 1953.
11. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. М. Д. Тиличеева, Гостоптехиздат, 1953, вып. 4.
12. F. Melpolder, C. Headington, J. Amer. Chem. Soc., 70, 935, 1948.
13. F. Fickley, Industr. and Engng. Chem., 41, 1673, 1949.
14. H. Gellissen, P. Hermans, Ber. 58, 285, 1925.
15. Р. И. Милитинская, Радикальные реакции перекиси бензоила в растворах. Диссертация, ин-т им. Карпова, М., 1957.

PREPARATION OF HIGH MOLECULAR COMPOUNDS WITH THE AID OF THE POLYRECOMBINATION REACTION**V. V. Korshak, S. L. Sosin, M. V. Chistyakova****S u m m a r y**

The objective of this study of which the results are described is the development of a new method of synthesis of high molecular compounds from starting materials containing no double bonds, nor functional groups. It has been shown on the example of *p*-diisopropylbenzene and other saturated compounds (*t*-xylene, diisopropylferrocene, etc.) that their treatment with tert.butyl peroxide and other peroxides leads to seizure of labile hydrogen by the active primary radicals formed on thermal decomposition of the peroxides. Radicals formed from the aromatic hydrocarbon recombine to give dimers that again react with the peroxides etc. Provided sufficient peroxide is present (about 2 moles per mole hydrocarbon) linear polymers are obtained with molecular weight in the case of *p*-diisopropylbenzene attaining a value of 10000. In addition to the linear polymers, tri-dimensional cross linked structures are produced.

The ratio of linear and tri-dimensional polymers has been shown to be controllable by the addition of benzoic acid to the reaction mixture, as modifying agent of the process. The possible mechanism of action of the acid has been discussed.