

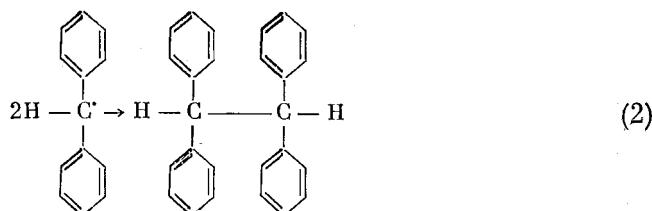
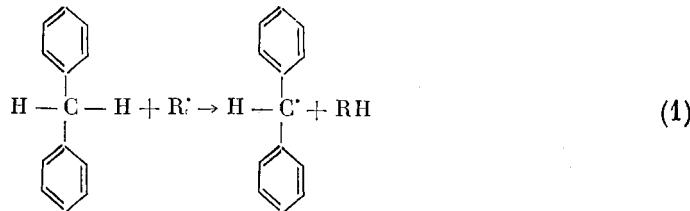
УДК 541.64+678.746

**ПОЛИРЕКОМБИНАЦИЯ ДИФЕНИЛМЕТАНА ПРИ ПОМОЩИ
РАЗЛИЧНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ**

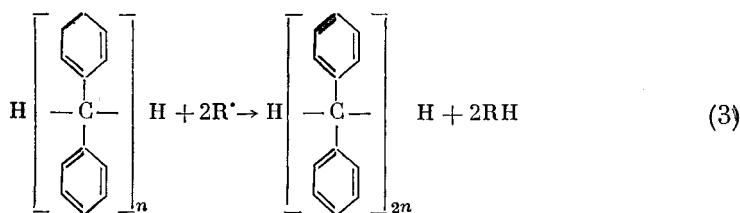
С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Д. Г. Вальковский

В предыдущих статьях о реакции полирекомбинации рассматривалось получение полимера при обработке дифенилметана перекисью третичного бутила [1—3]. Сообщалось также о применении другого источника свободных радикалов — перекиси бензоила [4, 5] при полирекомбинации дизопропилбензола и некоторых других ароматических соединений. Попытка получения полимеров из дифенилметана при помощи других перекисей, кроме перекиси третичного бутила, ранее не предпринимали, хотя известны кинетические исследования, связанные с разложением перекиси бензоила в дифенилметане [6].

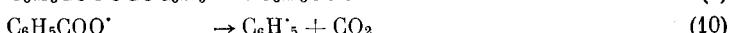
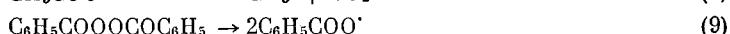
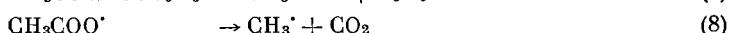
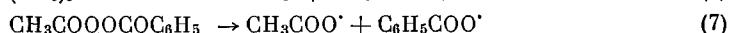
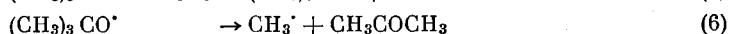
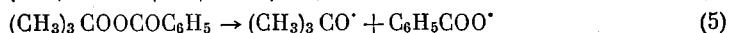
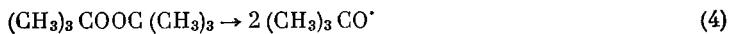
Целью настоящего исследования было сравнение результатов полирекомбинации дифенилметана (ДФМ) под действием различных перекисей. Для сравнения были взяты перекись третичного бутила (ПТБ), перекись бензоила (ПБ), третичный бутилпербензоат (ТБП) [7] и ацетилпербензоат (АПБ) [8]. Все эти перекиси служили источником активных свободных радикалов, необходимых для отрыва подвижных атомов водорода в ДФМ и проведения реакции полирекомбинации по следующей общей схеме:



или в общем виде:



Здесь R· — радикал, образующийся при разложении какой-либо перекиси по одной из следующих реакций:



Таким образом, в реакцию полирекомбинации вовлекались третичный бутиксильный, бензоатный, ацетильный, а также образующиеся при их распаде метильный и фенильный радикалы [9—11].

Наряду с этими реакциями часть активных свободных радикалов, образующихся при распаде перекисей, могла рекомбинироваться в реакционной среде, особенно по мере роста вязкости [12], или присоединяться к полимеру в процессе его получения. Такой процесс присоединения метильных радикалов был обнаружен нами ранее на примере ПТБ [3].

Опыты проводили по методике, описанной в ряде работ [1—4], с изменениями, приведенными в экспериментальной части. В результате опытов полирекомбинации ДФМ с ПБ, АПБ и ПТБ были выделены и охарактеризованы полимерные продукты (см. таблицу).

Разложение перекисей в дифенилметане

Перекись	Вычислено % для H[(C ₆ H ₅) ₂ C] _n -F		Выход димера, %	Возврат ДФМ, %	Выход газообразных продуктов, моли на моль перекиси	Выход конденсата, % от перекиси	Бензола в конденсате, %	Выход бензойной кислоты, % от перекиси	
	Н	С							
ПТБ	6,02	93,98	50	0	0,84	87	0	0	
ТБП									
АПБ		10	17	45	1,25	29	100	8	
ПБ		17							
					1,02	3,8	100	50	
						5,5	100	26	
							100	32	
Перекись	Т. опыта, °C		Молярное отношение перекись: : ДФМ	Выход полимера, %	Мол. вес	Т.размнгч., °C	Найдено, %		
	о	н					о	н	с
ПТБ	200		2:1	50	1·10 ⁶	195—205	92,5	7,10	6,87
ТБП	180								
АПБ	120		1,9:1	5,5	1800	165—175	86,74	6,39	8,58
ПБ	140								
	140		2,5:1	4	1600	165—175	85,45	5,97	7,08
	140								
	140		1:1	13	1900	158—170	87,04	5,88	7,61
	140								
	140		1,4:1	17	3200	162—175	86,72	5,67	8,84
	140								
			2,3:1	63	2300	153—164	85,72	5,44	

Все эти полимерные продукты получались с небольшим выходом (от 4 до 66%), плавились в интервале 153—175° и, в отличие от полимера, полученного при помощи ПТБ, обладали небольшим молекулярным весом (1600—3200). Как показал элементарный анализ, все эти полимерные продукты, в отличие от полимера, полученного при помощи ПТБ, содержали значительное количество кислорода (7—9%), что можно объяснить значительным содержанием в полимерах бензоатных групп. Вступление бензоатных радикалов в молекулы растворителя констатировали ранее Гелиссен и Германс [13] при разложении ПБ в среде бензола, толуола, дифенила и др., а позднее и другие исследователи [6, 14].

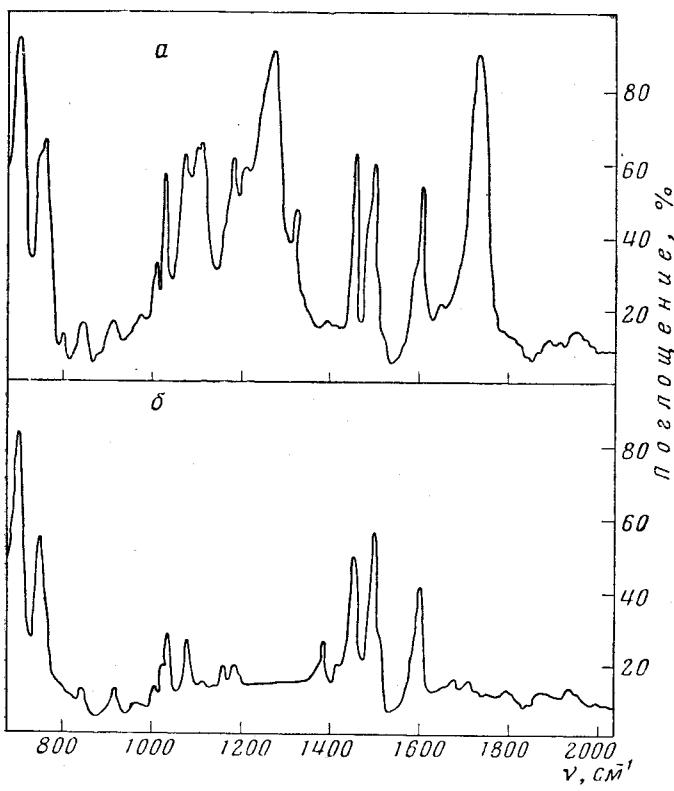


Рис. 1. ИК-спектры полимерных продуктов в таблетке КВр: а — полученных при помощи перекиси бензоила; б — полученных при помощи перекиси третичного бутила

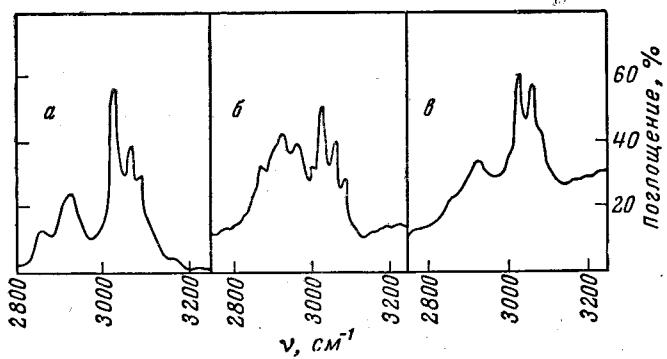


Рис. 2. ИК-спектры в области $2800-3200 \text{ см}^{-1}$ в таблетке КВр:

а — полимерные продукты, полученные при помощи перекиси бензоила; б — полимер, полученный при помощи перекиси третичного бутила; в — исходный дифенилметан (без растворителя)

С данными элементарного анализа хорошо согласуются результаты спектроскопического исследования полимерных продуктов. Во всех полимерах, полученных при помощи бензоатсодержащих перекисей, на ИК-спектрах обнаружены характерные для ароматических сложных эфиров полосы поглощения 1700, 1270 и 1100 cm^{-1} . В области низких частот имеются полосы поглощенияmono- и, возможно, наряду с ними 1,2-дизамещенных бензольных колец (700 и 740—760 cm^{-1}), а также менее интенсивное поглощение 1,4-дизамещенных бензольных колец при 840 cm^{-1} (рис. 1).

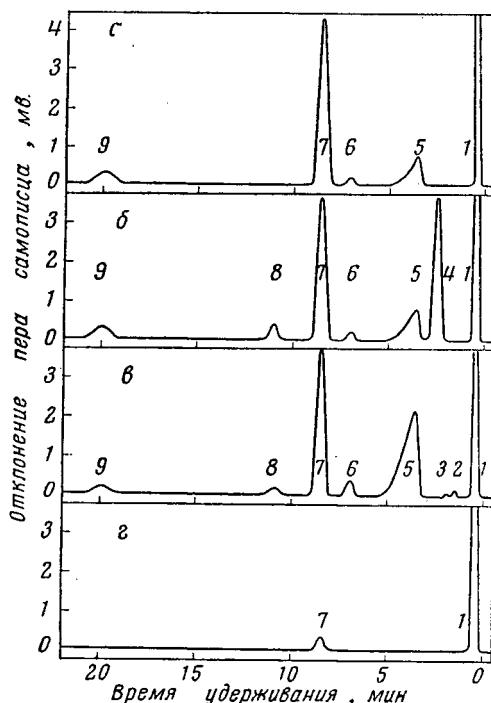
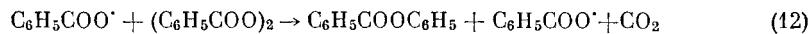


Рис. 3. Хроматограммы бензольных растворов продуктов реакции дифенилметана с перекисью бензоила (a), ацетилбензоила (b), трет.бутилбензоила (c) и третичного бутила (d) (в последнем случае при молярном соотношении перекиси к дифенилметану 1 : 1):

1 — бензол (растворитель); 2 — толуол; 3 — неидентифицированное вещество; 4 — метилбензоат; 5 — бензойная кислота; 6 — дифенил; 7 — дифенилметан; 8 — продукт метилирования дифенилметана; 9 — фенилбензоат

[15]. Видимо, об этом же свидетельствует и меньшее образование тетрафенилэтана при реакции ДФМ с бензоильными перекисями по сравнению с ПТБ. При расходе 1 моля перекиси бензоила на 1 моль ДФМ образуется лишь 17% димера, тогда как при таком же расходе ПТБ выход димера 90%.

Присоединение к полимеру различных радикалов, образующихся при распаде перекисей, однако, не объясняет низкого выхода и малого молекулярного веса полимерных продуктов (см. таблицу). Одной из причин этого являются побочные процессы, связанные с непроизводительным расходом перекисей. Газо-хроматографический анализ (рис. 3) подтверждает образование фенилбензоата, метилбензоата, дифенила и других продуктов, которое может быть представлено следующими схемами:



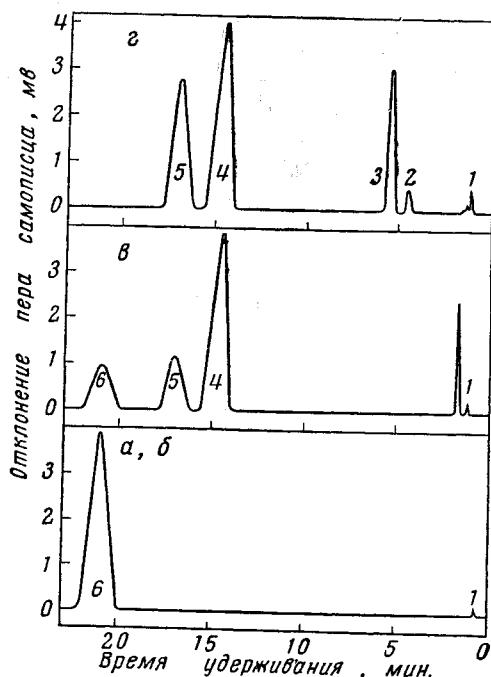


Рис. 4

Рис. 4. Хроматограммы жидких летучих продуктов реакции дифенилметана с перекисью бензоила и ацетилбензоила (а, б), третичного бутилбензоила (с) и третичного бутила (г):

1 — растворенные газы; 2 — третичный бутилметиловый эфир; 3 — перекись третичного бутила; 4 — ацетон; 5 — третичный бутиловый спирт; 6 — бензол

Рис. 5. Хроматограммы газов, выделяющихся при обработке дифенилметана перекисью бензоила (а), ацетилбензоила (б), третичного бутилбензоила (с) и третичного бутила (г):

1 — азот, которым продувается система перед началом и по окончании реакции; 2 — метан; 3 — этан; 4 — углекислый газ



ПБ, АПБ и ТБП, в отличие от ПТБ, склонны к реакциям индуцированного распада [16—18], что отражено схемой (12) для случая ПБ. Продукты разложения перекисей, кроме бензола и газов, остаются в сфере реакции и снижают концентрацию ДФМ в смеси. Одним из таких разбавителей служит бензойная кислота, образующаяся по схеме:



Вероятность столкновения активных радикалов с ДФМ поэтому уменьшается и к концу процесса остается непрореагировавший ДФМ (рис. 3).

Во всех опытах полирекомбинации ДФМ при помощи ПБ, АПБ и ТБП в летучих продуктах реакции были обнаружены углекислый газ и, в незначительном количестве, бензол (рис. 4 и 5). Большая часть фенильных радикалов либо образует побочные продукты разложения перекисей (например, фенилбензоат), либо присоединяется к бензольным кольцам растворителя. Таким образом, при образовании полимерных продуктов наряду с реакциями (1)—(3) протекают другие реакции, связанные

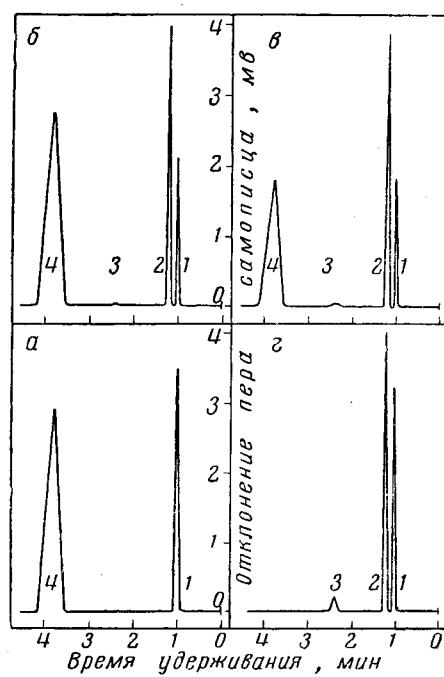
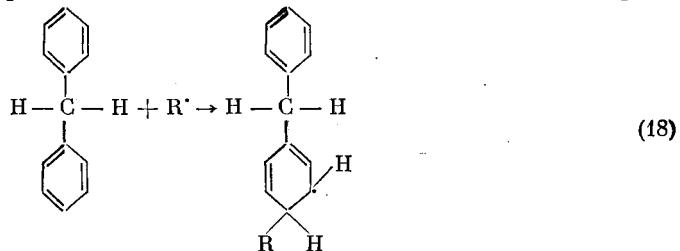


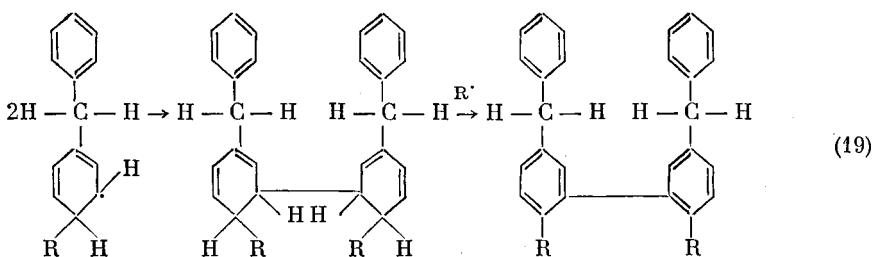
Рис. 5

ные с гомолитическим замещением бензольного кольца, первой стадией которого является образование циклогексадиенильного радикала [19]

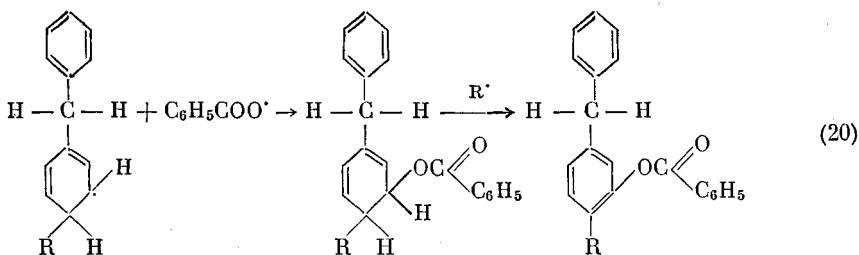


где $R = C_6H_5; CH_3; C_6H_5COO$.

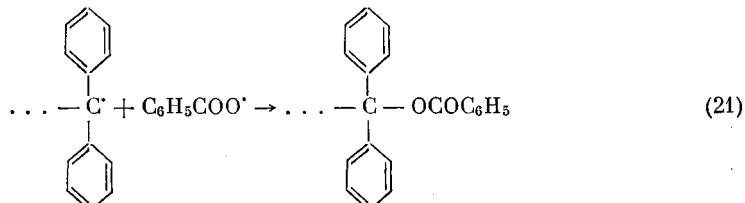
Далее реакция может идти в нескольких направлениях. Может произойти рекомбинация одинаковых (или разных) циклогексадиенильных радикалов с последующим отрывом подвижных атомов водорода и восстановлением бензольной структуры:



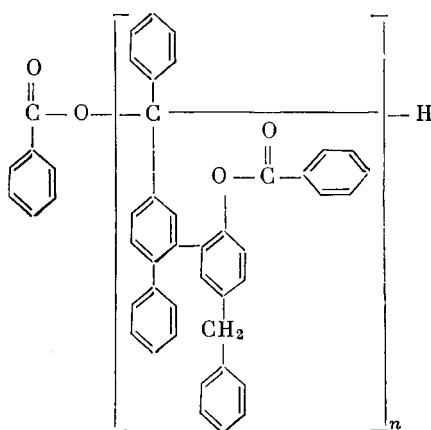
С другой стороны, возможна рекомбинация циклогексадиенильного радикала с бензоатным или другим активным радикалом:



Присоединение бензоатного радикала возможно еще и к радикалу дифенилметильного типа, полученному, например, по реакции (1):



Сопоставление данных элементарного анализа, ИК-спектров и газовой хроматографии приводит к выводу о том, что образование полимерных продуктов происходит с участием всех приведенных выше реакций, в результате которых образуется сложная структура, включающая фрагменты бензоилированных и фенилированных молекул ДФМ, которая в случае перекиси бензоила, вероятно, может быть представлена следующим образом (для полимера с молекулярным весом 2300):



Найдено, %: С 85,72; Н 5,44. Вычислено, % С 86,09; Н 5,27.

Экспериментальная часть

Константы всех исходных веществ соответствовали литературным данным. Реакцию проводили в конической четырехгорлой колбе с мешалкой и дефлегматором. ПТБ, ТБП или АПБ прибавляли по каплям (1 капля за 5—7 сек.) под слой ДФМ при помощи капельной воронки с трубкой, опущенной в реакционную смесь. В опытах с АПБ применяли капельную воронку с двойными стенками, позволявшими подогревать ее водой (из термостата) и поддерживать перекись в расплавленном состоянии. ПБ помешали в ампулу и присыпали ее небольшими порциями. Жидкие летучие продукты собирали в охлаждаемом приемнике после дефлегматора, газы собирали в газометр.

По окончании прибавления перекиси смесь некоторое время перемешивали, растворяли в бензole и полученный раствор анализировали на высокотемпературной колонке с детектированием по тепlopроводности (215°, 15% ПМФС, длина колонки 3 м). Кроме того, бензойную кислоту определяли титрованием, как указано в работе Багдасарьяна и Милютинской [6]. Дальнейшую обработку продуктов реакции производили по [4, 5]. Жидкие летучие продукты анализировали на газо-жидкостной хроматографической установке. Длина колонки — 3 м, 20% неподвижной фазы: полистиленгликоль и *трист-(цианэтокси)пропан*. Газы подвергали газохроматографическому анализу на силикагеле.

Выводы

1. Исследованы полимерные продукты, образующиеся при распаде в дифенилметане перекиси бензоила, ацетилфербензоата и третичного бутилфербензоата.

2. Показано, что при этом образуются полимерные продукты с невысоким молекулярным весом вследствие протекания процессов индуцированного распада перекисей и вступления в бензольные ядра фенильных, метильных и бензоатных радикалов, не связанных с ростом цепи полимера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Докл. АН СССР, **132**, 350, 1960.
2. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., **3**, 1332, 1961.
3. Д. Г. Вальковский, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1319.
4. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Докл. АН СССР, **121**, 299, 1958.
5. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Высокомолек. соед., **1**, 937, 1959.
6. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, **27**, 420, 1953.
7. N. Milas, D. Surgenor, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 642, 1946.
8. E. Nef, Ann. **298**, 287, 1897; E. Juračka, R. Chroměšek, Chem. průmysl, **6**, 27, 1956.

9. J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1336, 1948.
10. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959, стр. 38.
11. A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxides, New York, 1954.
12. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. П. Белоновская, Докл. АН СССР, **120**, 783, 1958.
13. H. Gelissen, P. H. Hermans, Ber., **58**, 285, 476, 764, 1925.
14. B. M. Lynch, K. H. Pausacker, Austral. J. Chem., **10**, 40, 165, 1957.
15. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд. ин. лит., 1948.
16. K. Nozaki, P. Bartlet, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1686, 1946.
17. P. Bartlet, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2269, 1947.
18. W. Cass, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1976, 1946.
19. E. L. Eliel, S. Meyerson, Z. Welvart, S. H. Wilen, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2936, 1960.

POLYRECOMBINATION OF DIPHENYLMETHANE WITH THE AID OF VARIOUS PEROXIDES

S. L. Sosin, V. V. Korshak, D. G. Valkovskii

Summary

Polymeric products formed in the decomposition of benzoyl peroxide, acetyl perbenzoate and *tert*-butyl perbenzoate have been investigated. It has been shown that low molecular polymeric products are formed, due to induced decomposition of the peroxides, not associated with growth of the polymer chain, and to the incorporation of phenyl, methyl and benzoate radicals into the benzene rings.