

**СИНТЕЗ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

План лекции

1. История синтеза ВМС
2. Общие понятия синтеза ВМС
3. Полимеризация, ее виды и способы проведения
4. Поликонденсация, ее виды и способы проведения
5. Другие методы синтеза ВМС

1. История синтеза ВМС

- На основе развитой Н. Н. Семеновым теории цепных реакций была разработана теория цепной полимеризации.
- Большая заслуга в разработке теории цепной полимеризации принадлежит Г. Шульцу, С. С. Медведеву, Р. Норришу, Х. С. Багдасарьяну.



История синтеза ВМС

- В создании основ теории полимеризации значительную роль сыграли работы С. В. Лебедева.
- Основы теории другого важнейшего метода синтеза высокомолекулярных соединений – **поликонденсации** – разработаны **У. Карозерсом**.
- Большое число исследований в этой области принадлежит **В. В. Коршаку, Г. С. Петрову и А. А. Ванштейнту**.
- Значительным событием в химии ВМС явилось открытие **К. Циглером и Дж. Натта в 1955 г.** метода синтеза нового типа высокомолекулярных соединений – стереорегулярных полимеров.



История синтеза ВМС

- Большие успехи достигнуты в области синтеза полимеров в твердой фазе, а также создания термостойких полимерных материалов и полимеров с сопряженной системой связей.
- Использование олигомеров для синтеза полимеров расширило возможности создания новых материалов с хорошими физико-механическими свойствами.
- Определенные успехи достигнуты также в синтезе элементоорганических и неорганических полимеров.



Общие понятия синтеза ВМС

Исходными веществами для синтеза ВМС являются НМС – мономеры.

Мономеры — низкомолекулярные соединения, молекулы которых способны реагировать между собой или с молекулами других соединений (вступать в реакции полимеризации или поликонденсации) с образованием полимеров.



Общие понятия синтеза ВМС

- Синтез ВМС возможен только в том случае, если молекула исходного вещества способна взаимодействовать по крайней мере с двумя другими молекулами, то есть исходное соединение не менее чем бифункционально.
- **Функциональность** – число активных центров молекулы, принимающих участие в реакциях синтеза или химической модификации молекулы.
- Роль таких центров могут играть функциональные группы (например, гидроксильные, карбоксильные и др.), свободные валентности в радикалах, двойные связи и т.д.



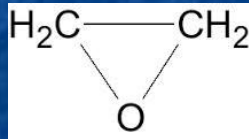
Мономеры

Соединения, содержащие кратные связи

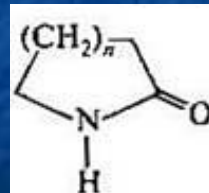
- алкены,
- алкины,
- нитрилы,
- альдегиды

Соединения, содержащие циклические группировки

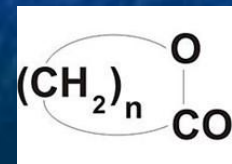
ОКСИ,



лактамы,



лактоны



Алехина Е.А.



Типы мономер ов

Полимеризационные

есть либо
кратные связи,
либо
циклические группировки

Поликонденсационные

характерно наличие
не менее двух
одинаковых
или разных
функциональных групп



Функциональность

Для синтеза полимеров функциональность должна быть не менее двух.

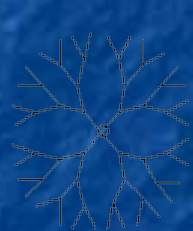
Двойная связь содержит две единицы функциональности, поскольку вступая в реакцию, она исчезает с образованием двух простых (одинарных) σ -связей.

Также бифункциональны неустойчивые циклы типа окиси этилена, а глицерин $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ и фенол (ОН-гр, о- и п-положения) – трифункциональны.

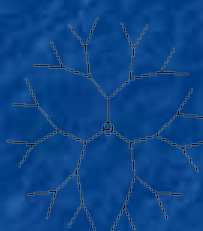


Функциональность

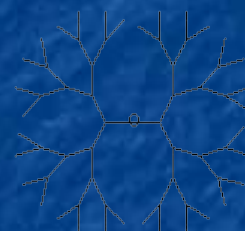
- Если функциональность равна двум, то образуется линейный полимер.
- Если хотя бы один из мономеров имеет функциональность более двух, то образуются разветвленные и сетчатые структуры.



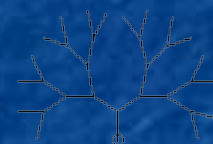
$N_c=4$



$N_c=3$



$N_c=2$



$N_c=1$

- **Функциональность** – неоднозначная характеристика и может менять в зависимости от условий реакции.

Алехина Е.А.



Скорость полимеризации

Стирол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$	полимеризуется легко
1,1- дифенилэтилен	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C=CH}_2$	не полимеризуется



На скорость реакции влияет положение заместителей

1,3-бутадиен (дивинил)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
2-фенил-1,3-бутадиен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}_2$
1-фенил-1,3-бутадиен	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
1,4-дифенил-1,3-бутадиен	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$



На скорость реакции влияет положение заместителей

1,3-бутадиен (дивинил)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	полимеризуется
2-фенил-1,3- бутадиен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}_2$	полимеризуется в 80 раз быстрее дивинила
1-фенил-1,3- бутадиен	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	полимеризуется с трудом
1,4- дифенил-1,3- бутадиен	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ Алехина Е.А.	не полимеризуется



Методы синтеза ВМС

<i>Название</i>	Полимеризация	Поликонденсация
<i>Определение</i>	реакция синтеза полимера в результате разрыва кратных связей или раскрытия циклов молекул мономеров без выделения побочных продуктов	синтез полимера, основанный обычно на реакциях замещения взаимодействующих между собой мономеров и (или) олигомеров и сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта (H_2O , RON , $HNaI$, H_2 и др.)
<i>Виды</i>	Блоксополимеризация Сополимеризация	Гомополиконденсация, дегидрополиконденсация, полиприсоединение, сополиконденсация

Алехина Е.А.



Методы синтеза ВМС

О С О Б Е Н Н О С Т И	<p>ВМС образуются почти сразу после начала реакции. Вплоть до завершения реакции в р-ной смеси находится мономер и полимер. Промежуточные продукты не м.б. выделены</p>	<p>ВМС образуются только при практически полном завершении реакции. Почти сразу же исчезает мономер вследствие образования небольших полимерных молекул, которые затем реагируют между собой, превращаясь в более крупные частицы</p>
	$A + A + \dots + A \rightarrow A_n$ $A + A_n \rightarrow A_{n+1}$ $A + A_{n+1} \rightarrow A_{n+2}$	$H-A-H + HO-B-OH \rightarrow H-A-B-OH + H_2O,$ $H-A-B-OH + H-A-B-OH \rightarrow H-A-B-A-B-OH + H_2O$
	<p>Увеличение продолжительности реакции практически не влияет на массу полимера, растет только его выход</p>	<p>Молекулярная масса непрерывно растет в ходе реакции, и лишь почти при завершении ее образуется высокомолекулярный полимер</p>

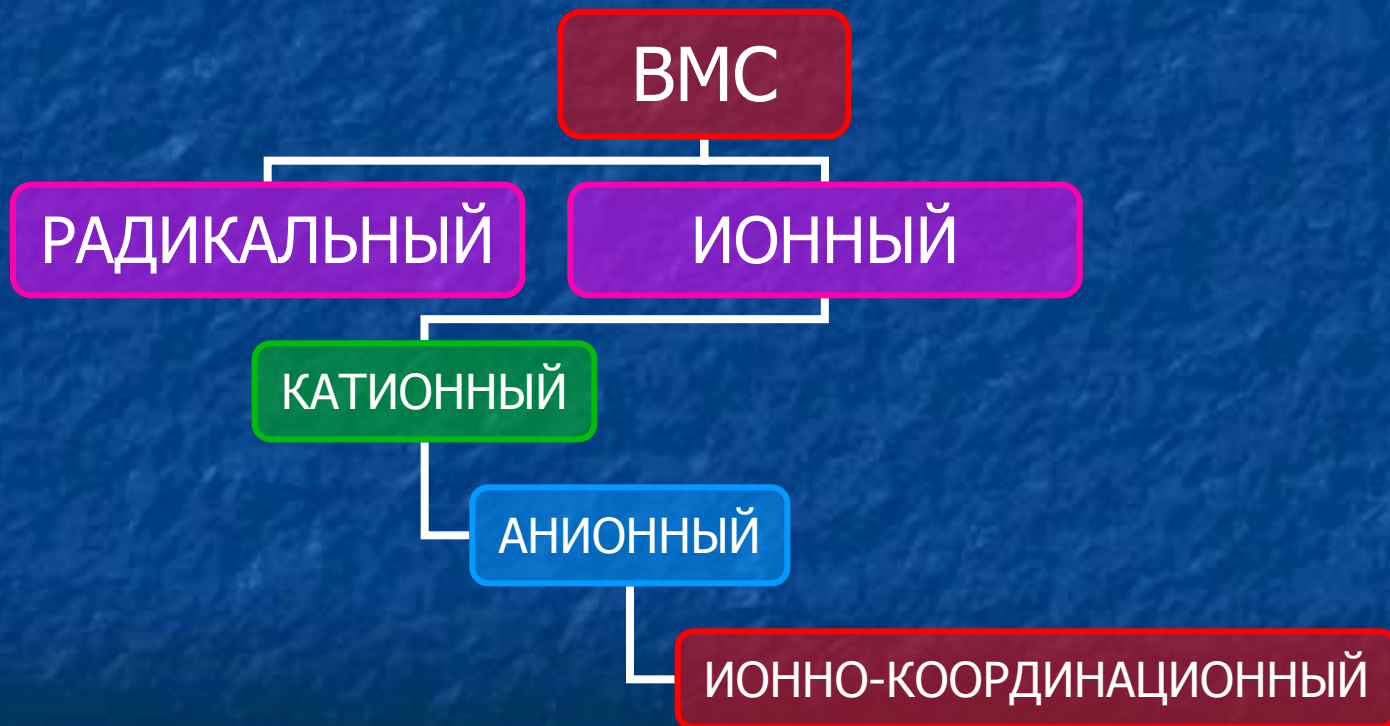


Полимеризация, ее виды и способы проведения

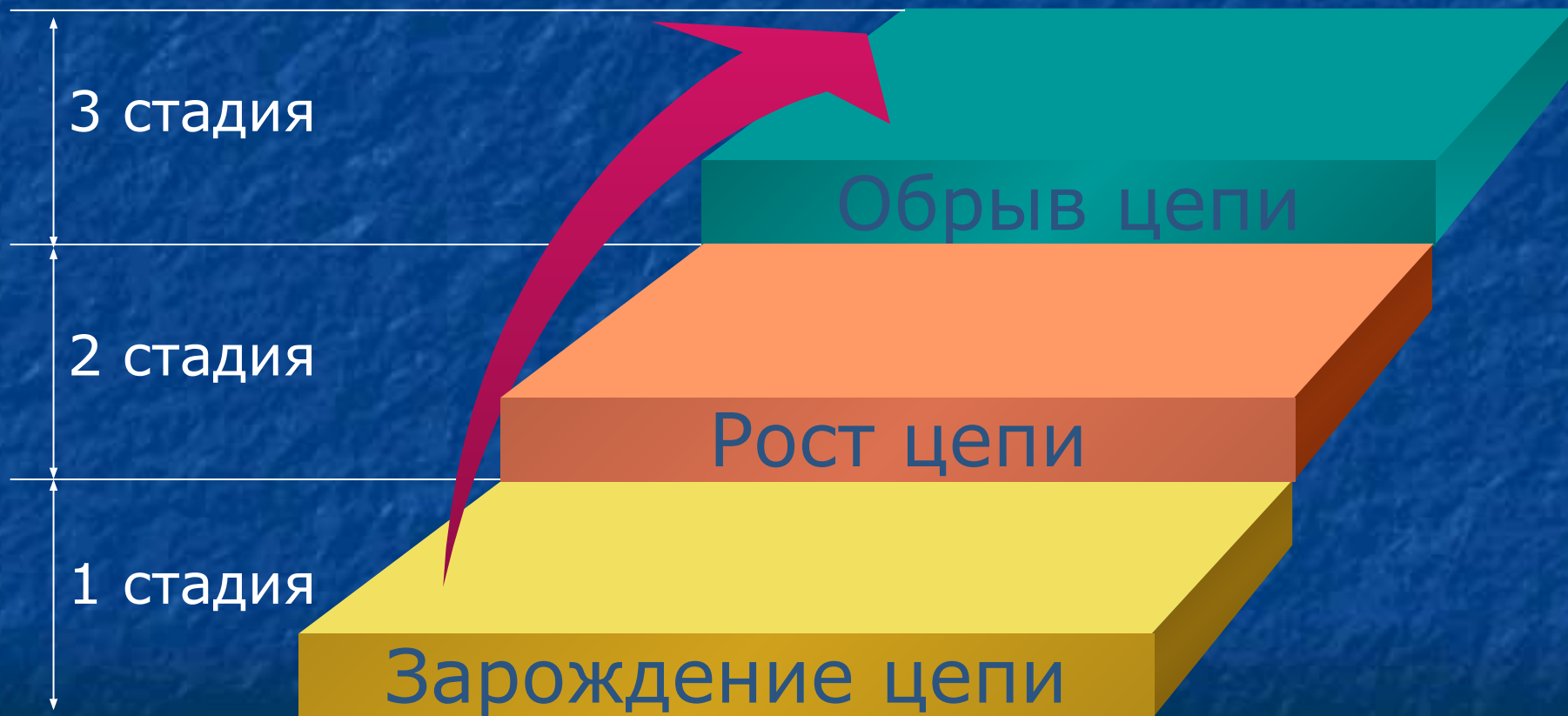
Полимеризация – реакция синтеза полимера в результате разрыва кратных связей или раскрытия циклов молекул мономеров (без выделения побочных продуктов).



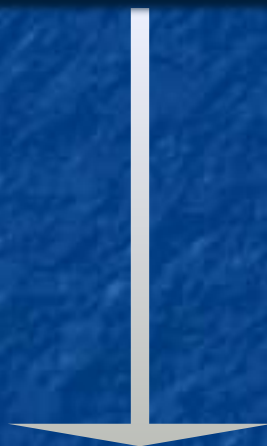
Классификация полимеризации (по механизмам получения)



Стадии полимеризации



Инициаторы



Инициация при
нагревании

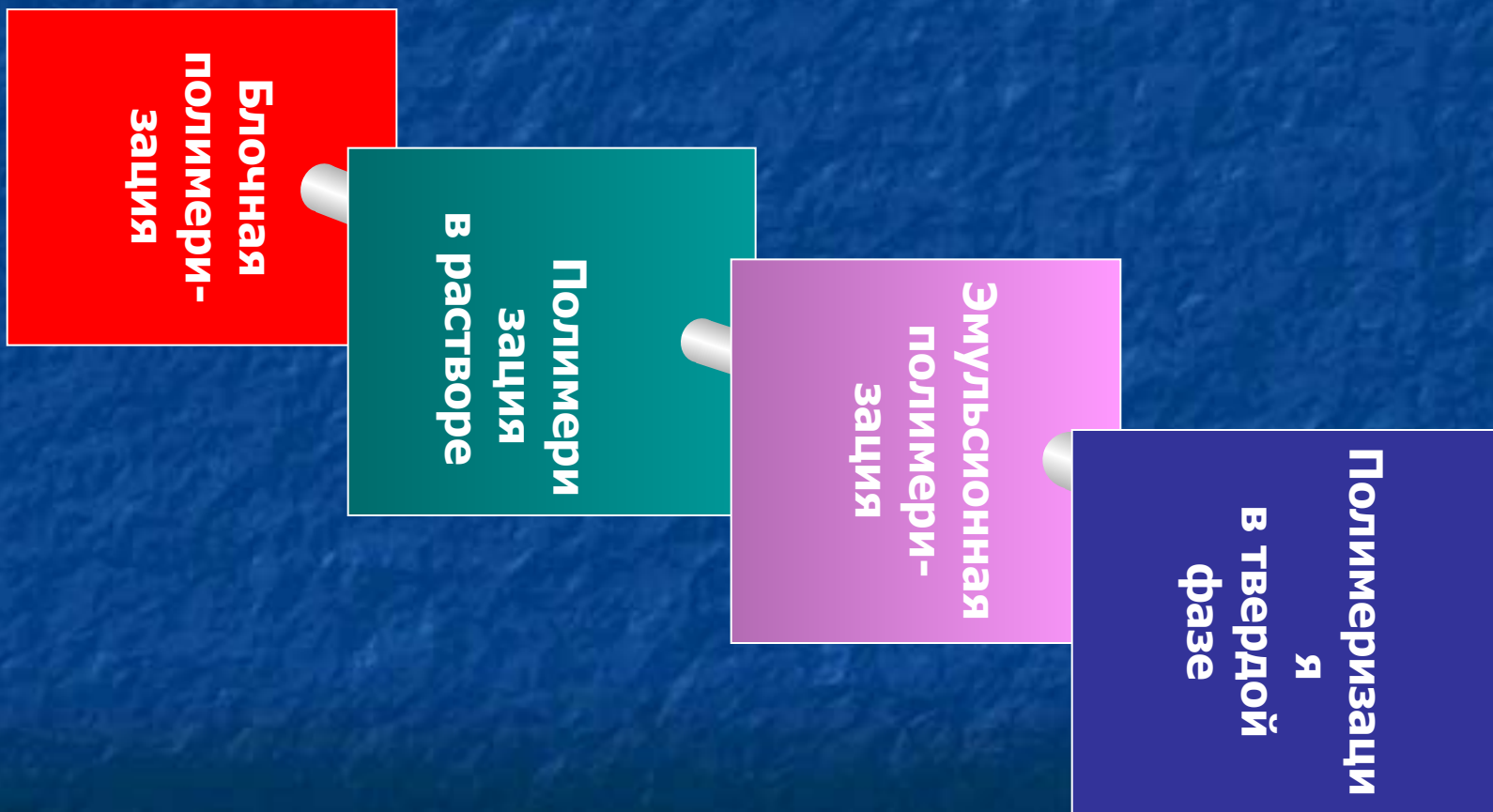
Термическое
самоиницирование

Иницирование

Фотохимическое
иницирование



Классификация полимеризации (по механизмам получения)



Виды полимеризации



Полиприсоединение



Ступенчатая полимеризация

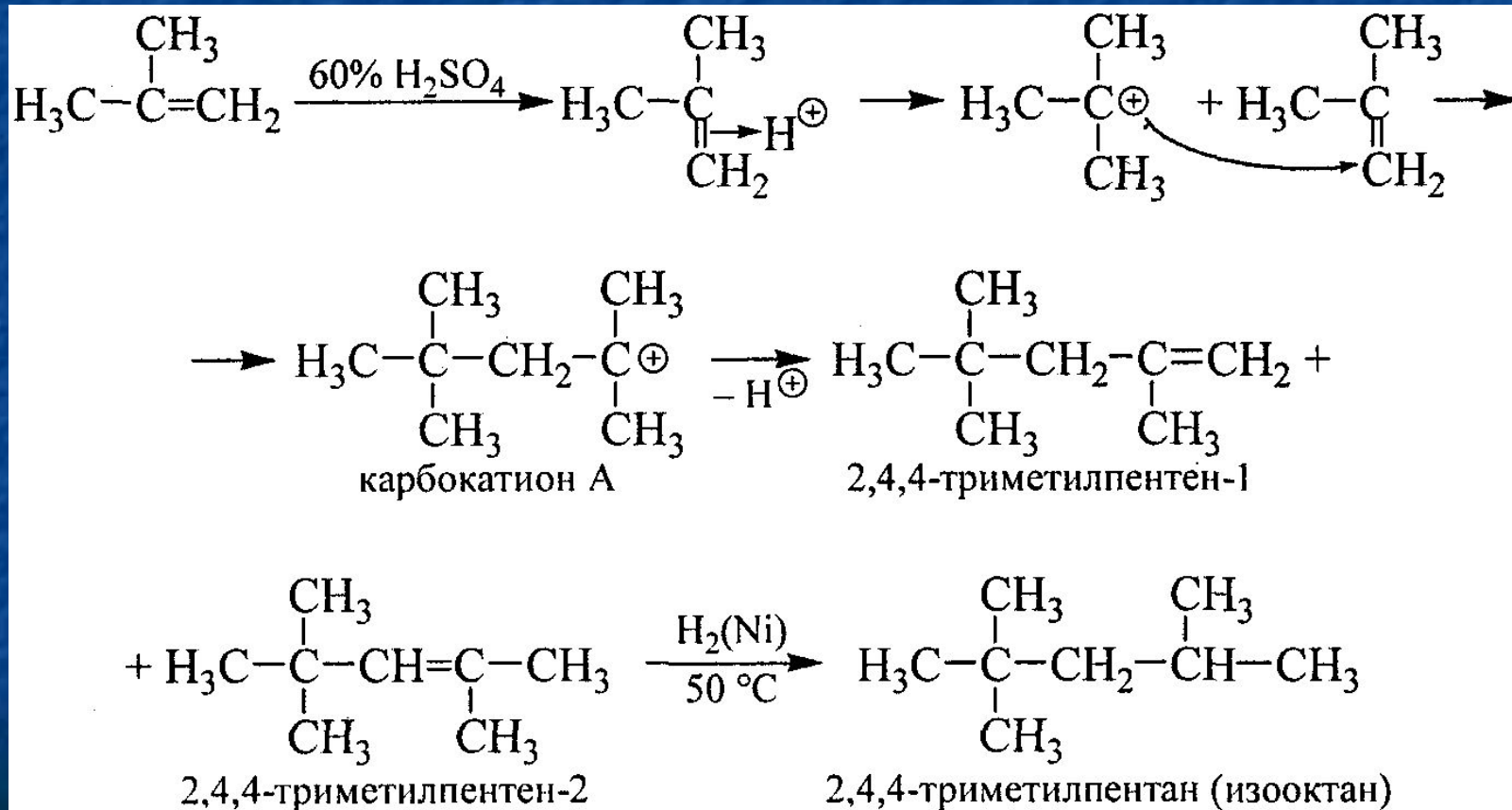
- Сополимеризация

- Блоксополимеризация



Полиприсоединение

Алкилирование алкенов



СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

процесс получения ВМС путем последовательного, ступенчатого присоединения молекул мономера друг к другу с обязательным перемещением (миграцией) Н-атома или группы атомов от одной молекулы к другой и постепенным возрастанием молекулярной массы полимера.

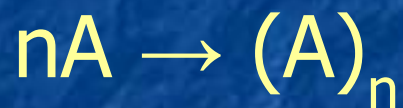
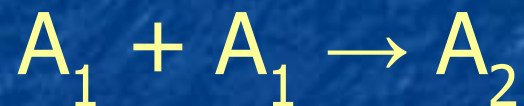
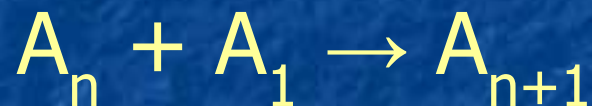


Схема процесса ступенчатой полимеризации



.....

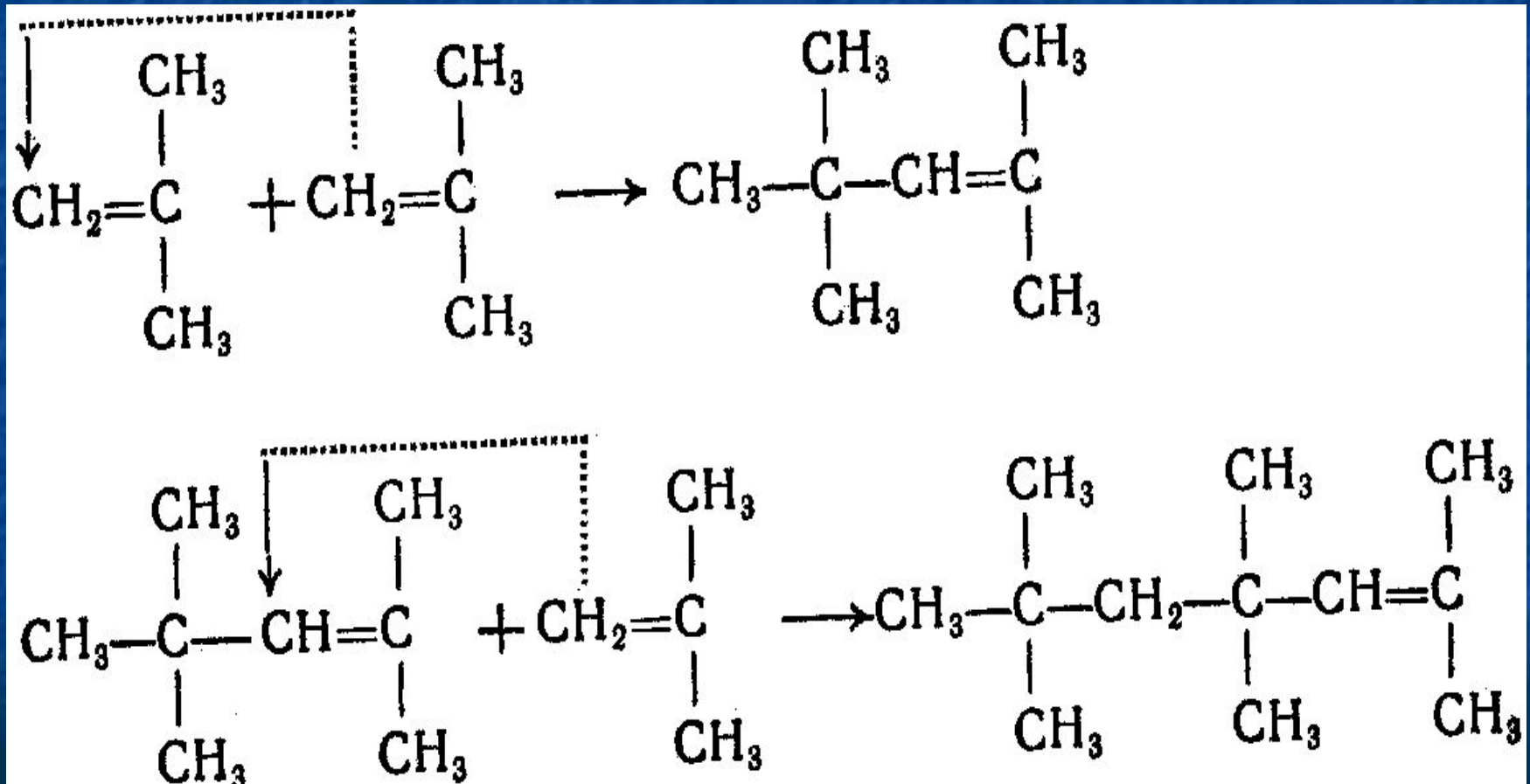


где A_1 , A_2 , A_3 и т.д. – молекулы мономера, димера, тримера и т.д.



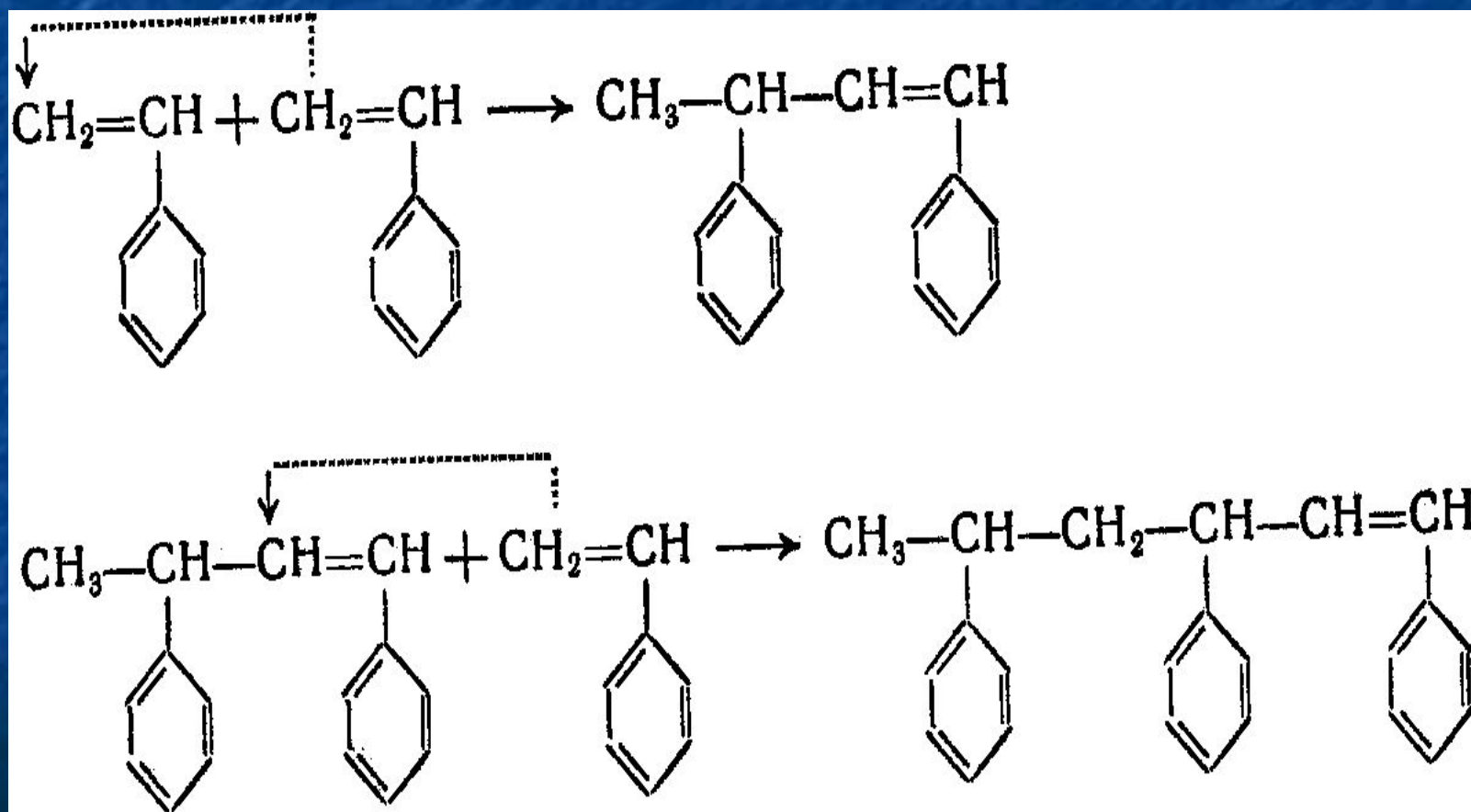
Пример ступенчатой полимеризации

Полимеризация изобутилена в присутствии серной кислоты



Пример ступенчатой полимеризации

Полимеризация стирола в присутствии серной
КИСЛОТЫ



Алехина Е.А.



СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

совместная полимеризация двух или более мономеров, схематически изображается следующим образом:



СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Сополимеры – полимеры, содержащие в макромолекулах несколько типов мономерных звеньев.

Синтез сополимеров – один из эффективных путей создания и модификации полимеров с заранее заданным комплексом свойств.



ТИПЫ СОПОЛИМЕРОВ

а) статистические - мономерные звенья расположены неупорядоченно по цепи;

б) блочные (блок-сополимеры) - линейные макромолекулы состоят из чередующихся последовательностей звеньев (блоков), отличающихся по составу или строению;



ТИПЫ СОПОЛИМЕРОВ

- в) чередующиеся (альтернирующие) со строгим чередованием звеньев в цепи;
- г) привитые сополимеры, разветвленные макромолекулы которых состоят из нескольких химически связанных последовательностей мономерных звеньев - основной цепи и боковых ответвлений, различающихся по составу или строению.



Типы сополимеров



статистический сополимер



чередующийся сополимер



блок-сополимер



привитой сополимер



ТИПЫ СОПОЛИМЕРОВ

Тип полимера	Схема строения макромолекулы
1. Гомополимер	-A-A-A-A-A-A-A- (-A) _n
2. Сополимер (бинарный)	
а) статистический	-A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B-
б) чередующийся	-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-
в) блочный	-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B- -(A) _n -(B) _m



Блоксополимеры – полимеры, состоящие из линейных макромолекул, в которых химически связаны блоки гомополимеров или статистических сополимеров, различающихся по составу или строению.

Например, $(A)_n - (B)_m - (A)_i - (B)_k$;
 $(A)_n - (B)_m - (C)_i$; $(A)_n - (B)_{m'}$

где A, B, C – различные мономерные звенья, а n, m, i, k – число звеньев в блоке.



Поликонденсация, ее виды и способы проведения

синтез полимера, основанный обычно на реакциях замещения взаимодействующих между собой мономеров и (или) олигомеров и сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта, галогеноводорода, водорода и др.)



Поликонденсация

(по пространственному строению)

Линейная	Пространственная
Если функциональность исходных мономеров $= 2$	Если функциональность исходных мономеров ≥ 3



Поликонденсация

(по однородности молекул мономеров)

Гомополиконденсация	Гетерополиконденсация
конденсация, в которой участвует минимально возможное число типов мономеров (один или два), т.е. однородные молекулы	конденсация, в которой участвуют разнородные молекулы (более трех типов мономеров)



ВИДЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

1

Дегидрополиконденсация

поликонденсация под действием окислителей (солей металлов), сопровождающаяся выделением водорода.

2

Полициклоконденсация

разновидность поликонденсации, при которой продукт линейной п. подвергается внутримолекулярной циклизации.

3

Полиприсоединение

поликонденсация, не сопровождающаяся выделением низкомолекулярных веществ.

4

Межфазная поликонденсация

поликонденсация протекающая на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа.



Виды поликонденсации

Конденсационная теломеризация – конденсация ди- или полифункциональных реагентов в присутствии регулятора роста цепи.

Интерсополиконденсация – сополиконденсация трех мономеров, из которых два (сомономеры) между собой непосредственно не реагируют, но каждый из них взаимодействует с третьим (интермономером).



Поликонденсация

(по способам проведения)

Поликонденсация в расплаве

способ проведения поликонденсации без растворителя или разбавителя нагреванием смеси мономеров или олигомеров при температуре на 10-20 °С выше температуры плавления (размягчения) образующегося полимера (обычно при 200-400 °С).

Поликонденсация в растворе

способ проведения поликонденсации, при котором момеры и полимер находятся в одной жидкой фазе в растворенном состоянии.



Процесс часто проводят в токе инертного газа, а оканчивают в вакууме для получения ВМС.

Достоинства:

- ♦ возможность применения мономеров с пониженной реакц. способностью,
- ♦ высокий выход полимера,
- ♦ простота технол. схемы,
- ♦ получение полимеров высокой степени чистоты.

Недостатки:

- ♦ невысокая скорость реакции,
- ♦ необходимость использовать термически стойких мономеров.

Растворы образующегося полимера могут быть термодинамически неустойчивы.

Достоинства:

- ♦ обеспечиваются быстрое смешение мономеров и хорошая теплопередача,
- ♦ облегчен вывод из зоны реакции низкомол. продукта,
- ♦ растворитель может выполнять функции катализатора и быть акцептором низкомолекулярного продукта
- ♦ полученные растворы полимеров можно непосредственно использовать для получения пленок, волокон, лаков.



Поликонденсация в
расплаве –
промежуточный метод
получения
алифатических
полиамидов и сложных
полиэфиров
(например, полигекса-
метиленадипинамида и
полиэтилентерефталата)

Равновесная поликонденсация проводится:

- ❖ при 100 – 200 °С;
- ❖ полимер хорошо растворяется в растворителе, низкомолекулярный продукт – плохо;
- ❖ температура кипения растворителя выше, чем низкомолекулярного продукта;

Неравновесная высокотемпературная поликонденсация проводится :

- ❖ при температурах выше 100 °С,
- ❖ низкотемпературная – при температурах ниже 100 °С

Это промежуточный метод
производства поликарбонатов,
полиакрилатов, полиамидов



Другие методы синтеза ВМС

- Реакции полирекомбинации;
- Диеновый синтез - тип циклополимеризации;
- Превращение циклов в линейные молекулы;
- Синтез катенанов (два кольца, продетые друг в друга);
- Синтез ротоксанов (линейная часть молекулы продета сквозь кольцо).



Реакции полирекомбинации

Реакция рекомбинации свободных радикалов при цепной полимеризации приводит обычно к обрыву растущей полимерной цепи.

При наличии бирадикалов в результате реакции рекомбинации образуются полимеры, и реакция носит название полирекомбинации.



Реакции полирекомбинации

Полирекомбинация протекает по ступенчатому механизму.

Исходными веществами для синтеза полимеров путем рекомбинации радикалов являются алифатические и ароматические насыщенные углеводороды (что отличает этот способ синтеза от всех других).



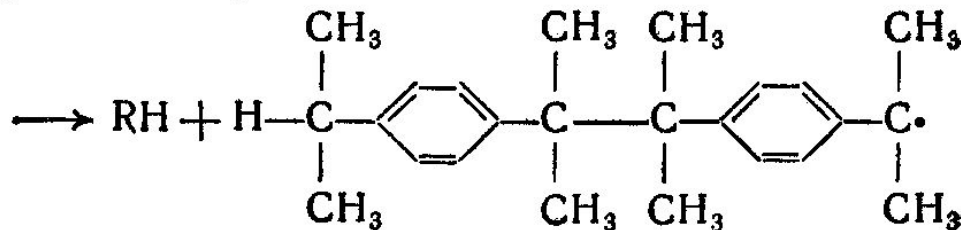
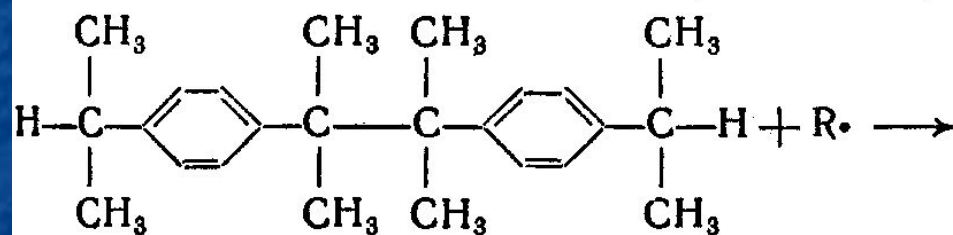
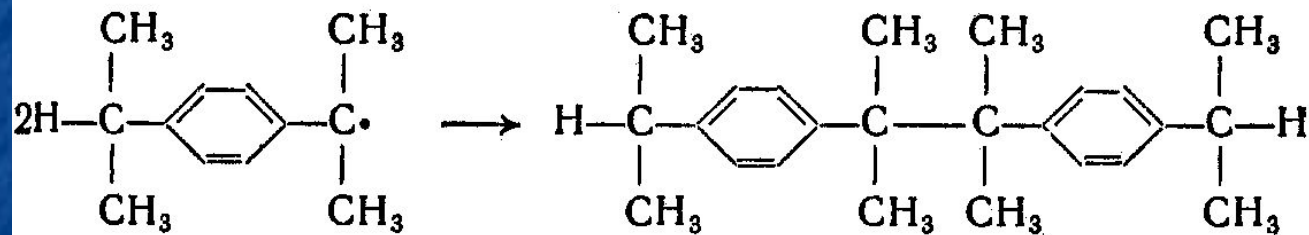
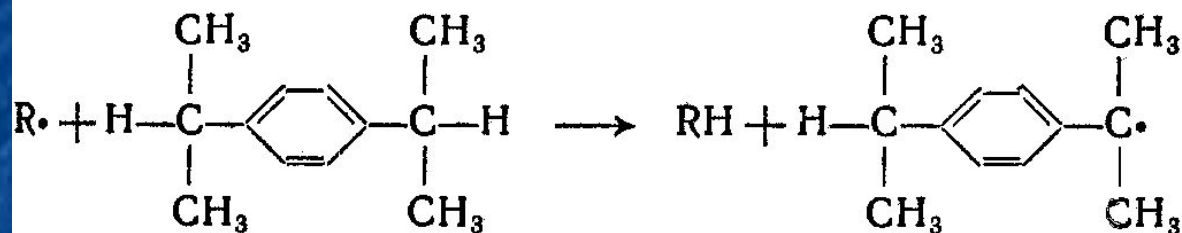
Реакции полирекомбинации

Принцип синтеза полимеров путем рекомбинации состоит в превращении углеводородов в свободные радикалы с последующей их рекомбинацией.

Это может быть достигнуто, например, при пиролизе углеводородов, или путем передачи цепи на углеводород радикалом, полученным при распаде перекисных инициаторов. Последний метод был разработан В. В. Коршаком с сотрудниками.



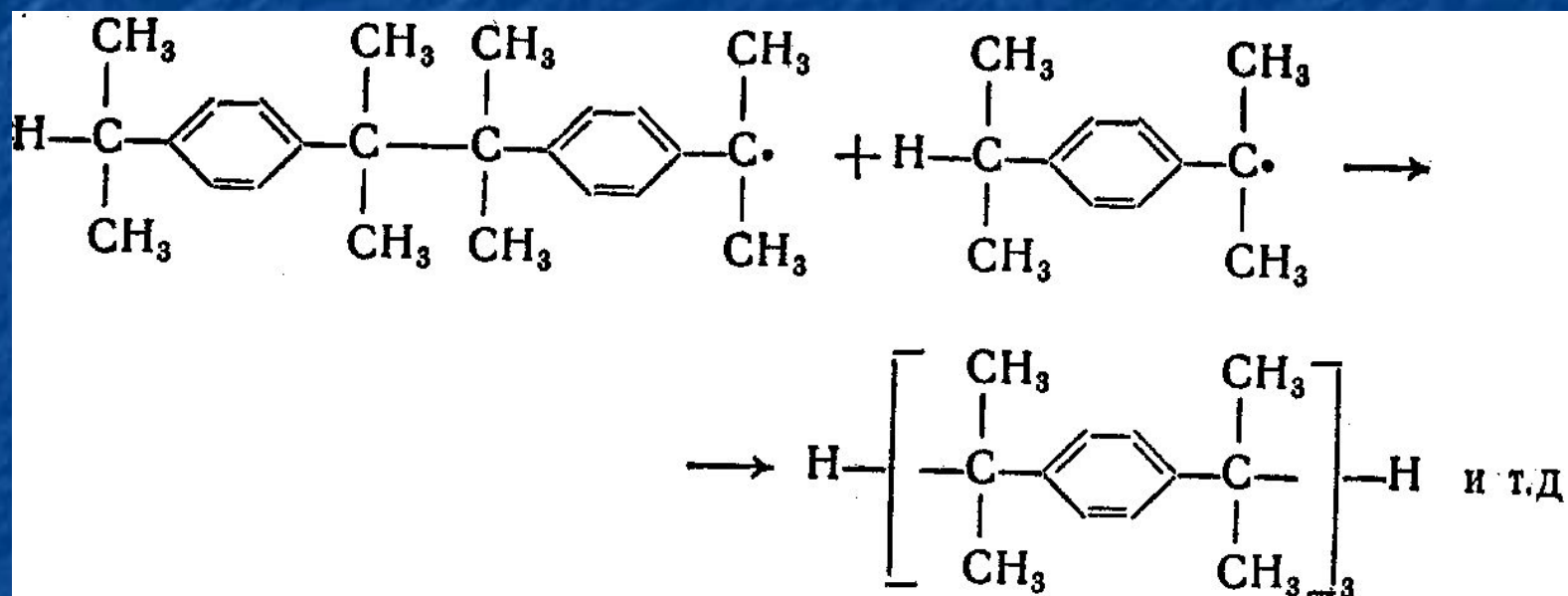
Реакции полирекомбинации



Алехина Е.А.

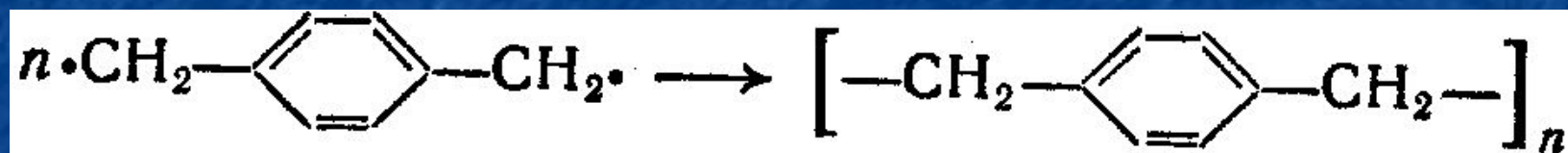


Реакции полирекомбинации

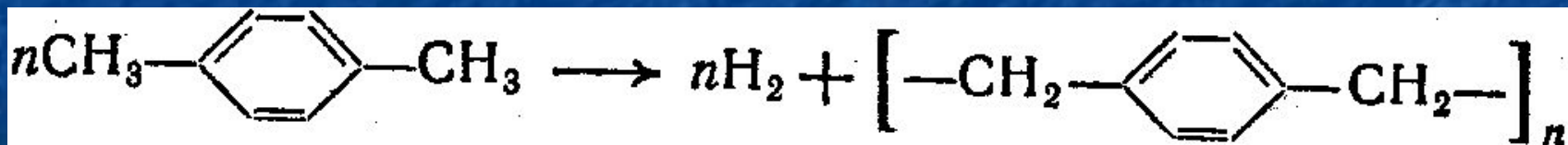


Реакции полирекомбинации

При пиролизе *n*-ксилола в жидкой или газообразной фазе быстро образуется полимер за счет рекомбинации *n*-ксилильных бирадикалов:



Так, при пиролизе паров *n*-ксилола в вакууме был получен поли-*n*-ксилилен:

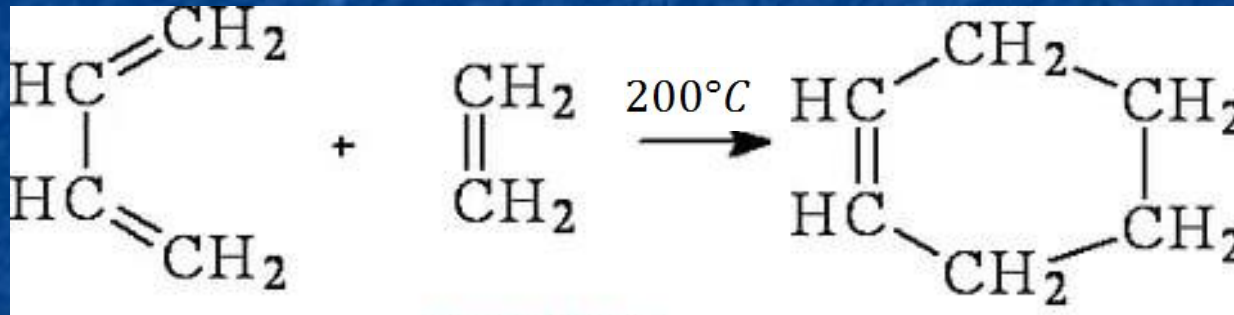


Диеновый синтез

1,4 присоединение к алкадиенам

Реакция Дильса-Альдера

Удобным методом синтеза сложных циклических соединений стала реакция 1,4-циклоприсоединения к 1,3-алкадиенам открытая Отто Дильсом и Куртом Альдером.



Бутадиен-1,3
(диен)

Этилен
(диенофил)

Циклогексен

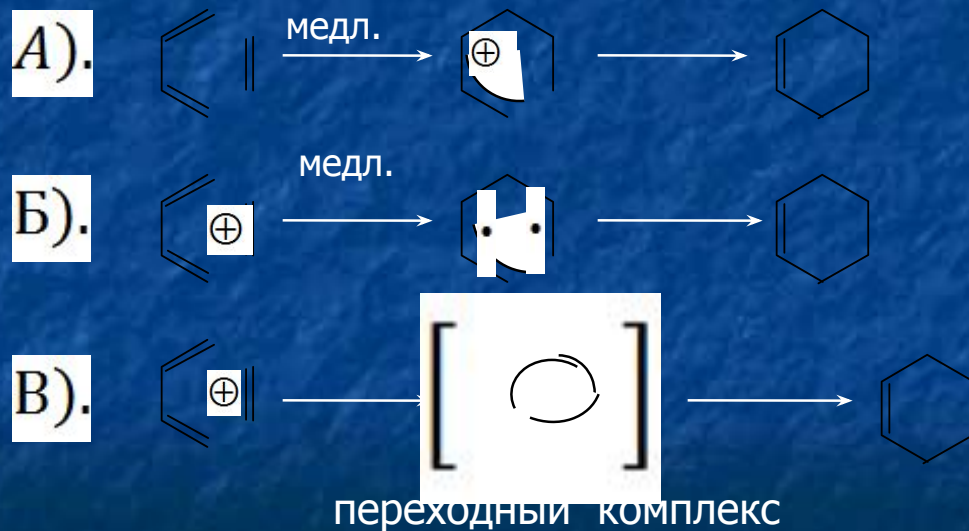


Диеновый синтез

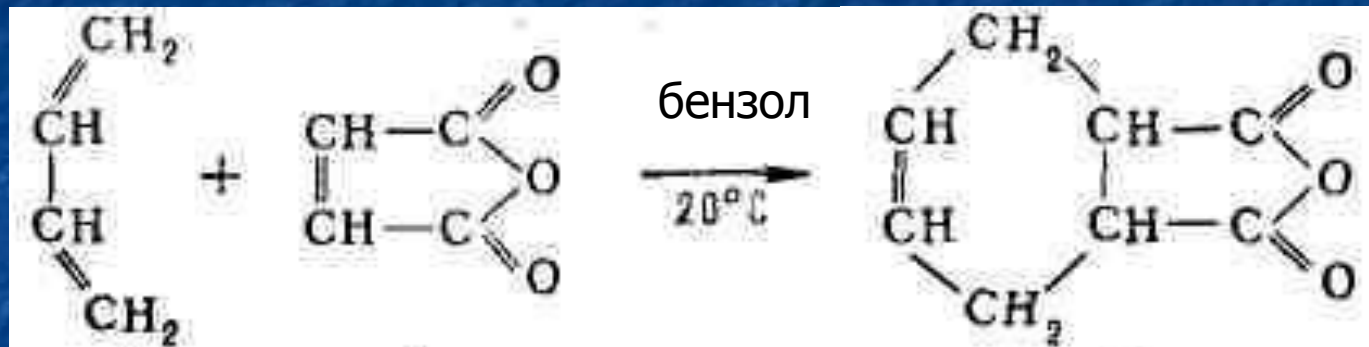
1,4 присоединение к алкадиенам

Реакция Дильса-Альдера

Возможные механизмы реакции



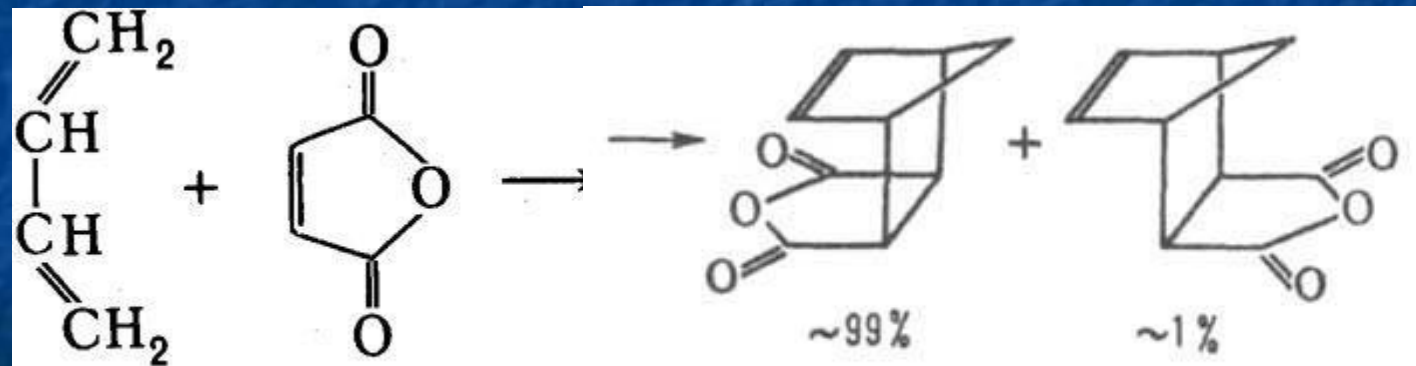
Диеновый синтез



Бутадиен-1,3
(диен)

Малеиновый
ангидрид
(диенофил)

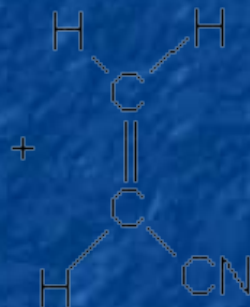
1,2,3,6-тетрагидрофталевый
ангидрид



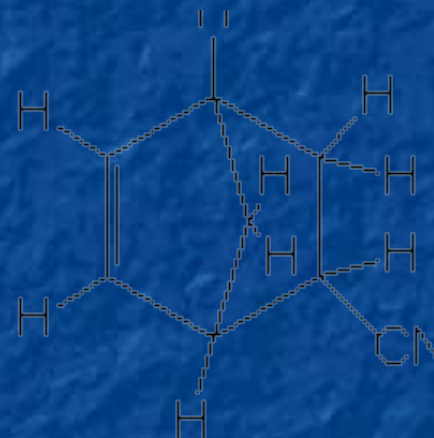
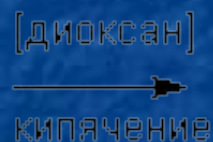
Диеновый синтез



Циклопента-
диен-1,3
(диен)



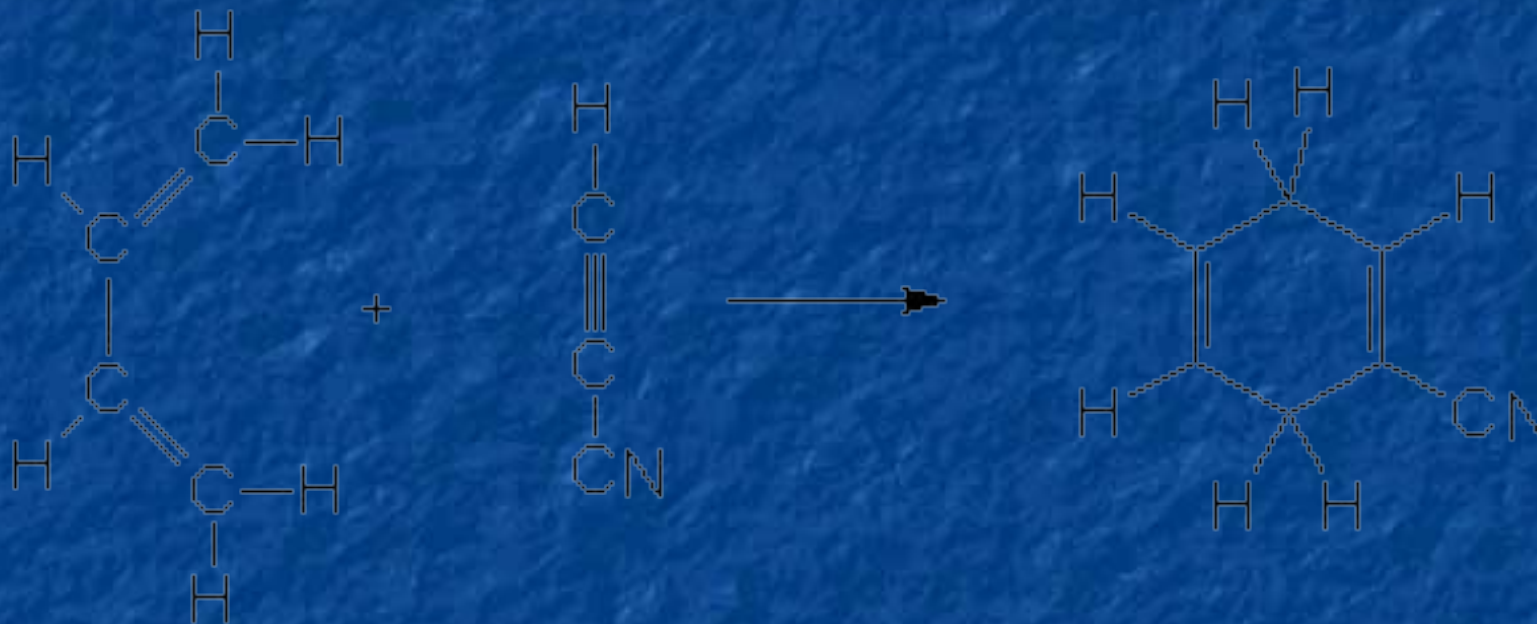
Акрилонитрил
(пропеннитрил)
(диенофил)



Бицикло[2,2,1]гептен-5-
карбонитрил-2



Диеновый синтез



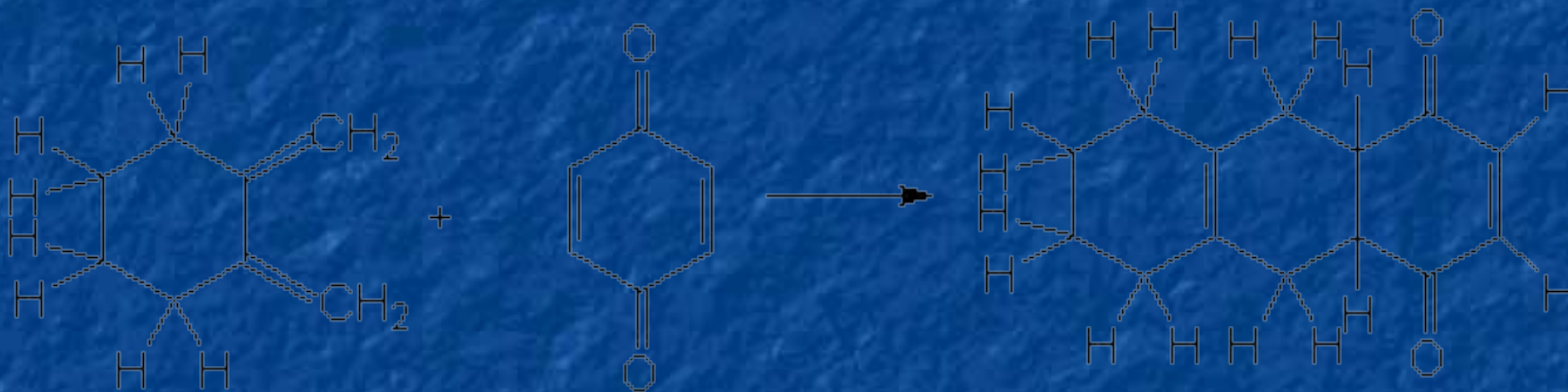
Бутадиен-1,3
(диен)

Пропиннитрил
(диенофил)

Циклопептадиен-1,4-
карбонитрил-1



Диеновый синтез



1,2-Диметилен-
циклогексан
(диен)

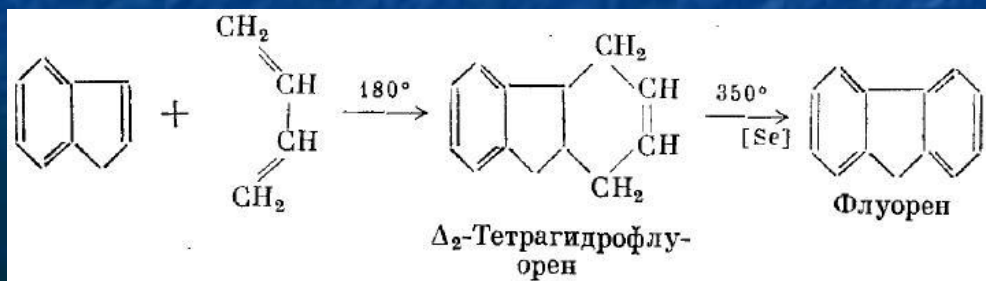
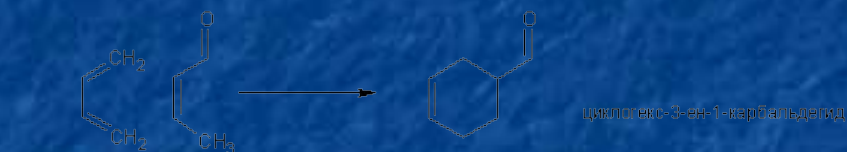
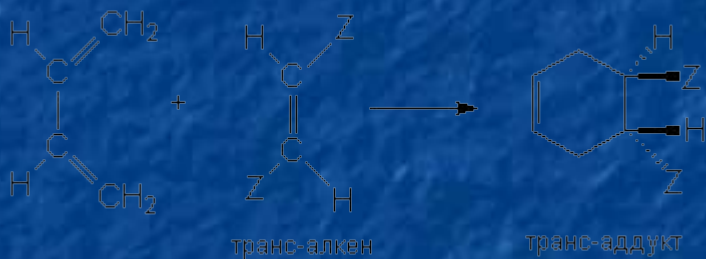
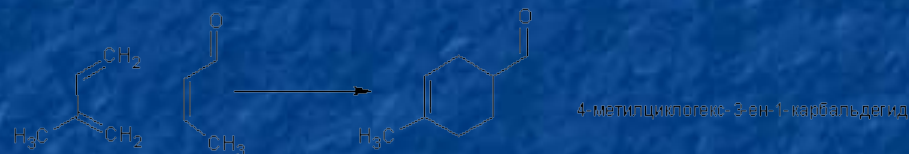
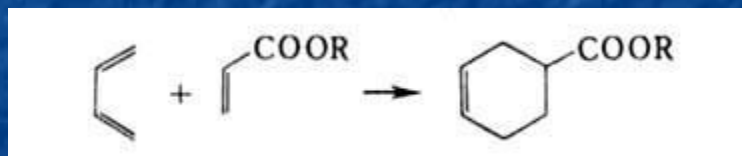
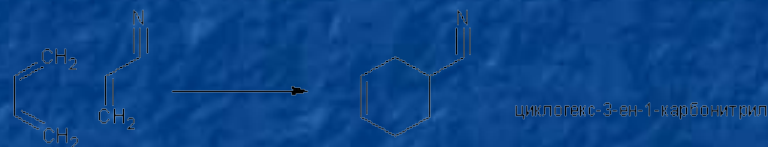
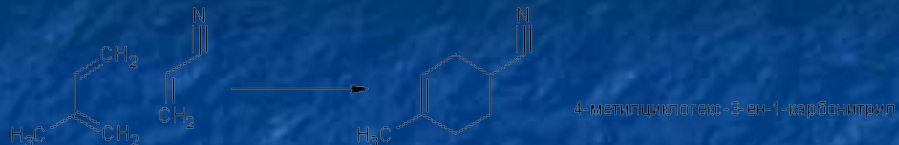
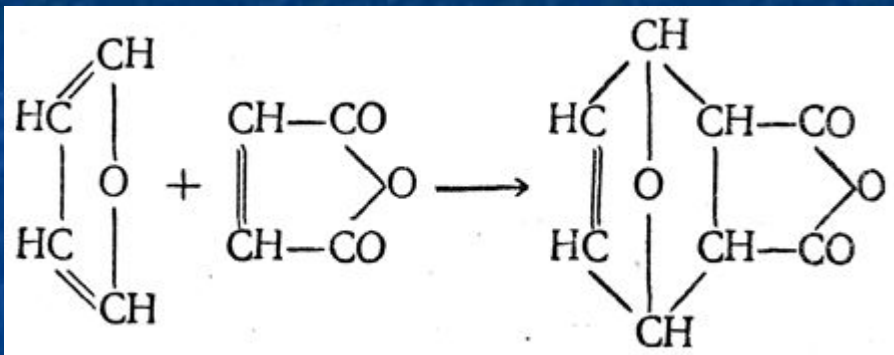
п-Бензохинон
(циклогесадиен-2,5-
дион-1,4)
(диенофил)

Трицикл
(ансамбль колец)

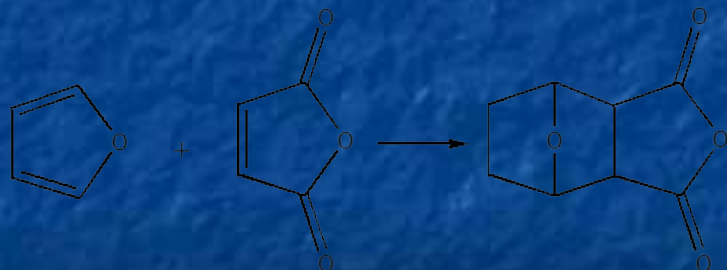
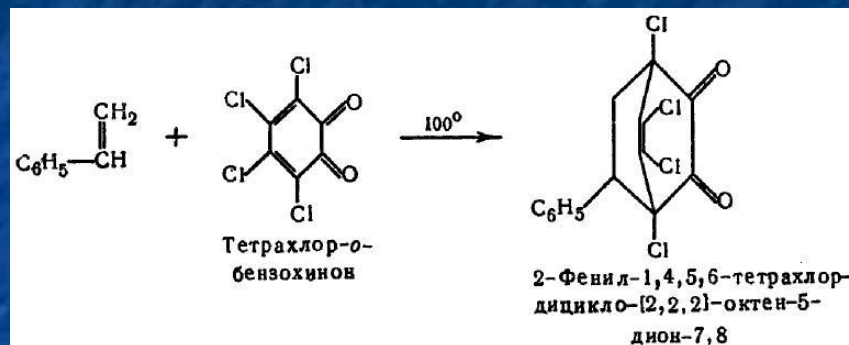
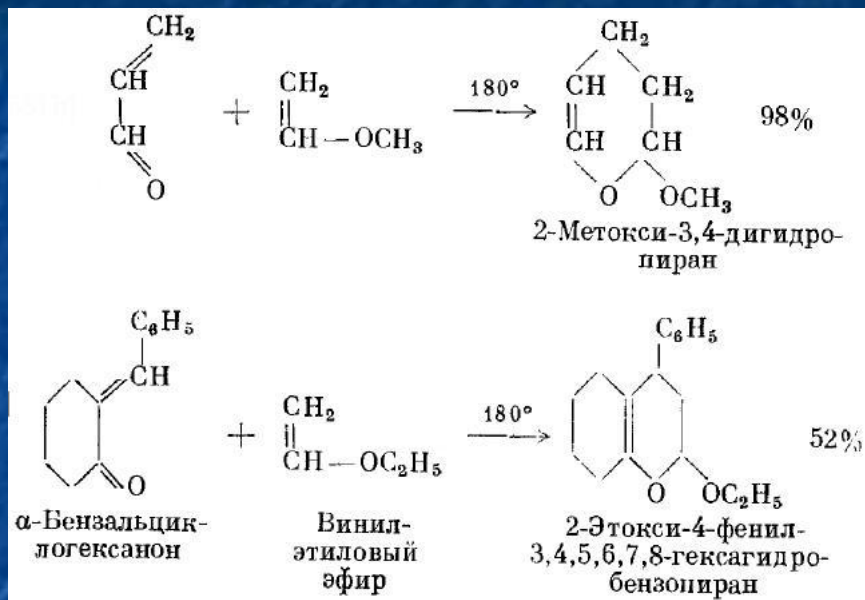
В итоге образуется поли-(метилен-1,4-бицикло-(2,2,1)-гептан



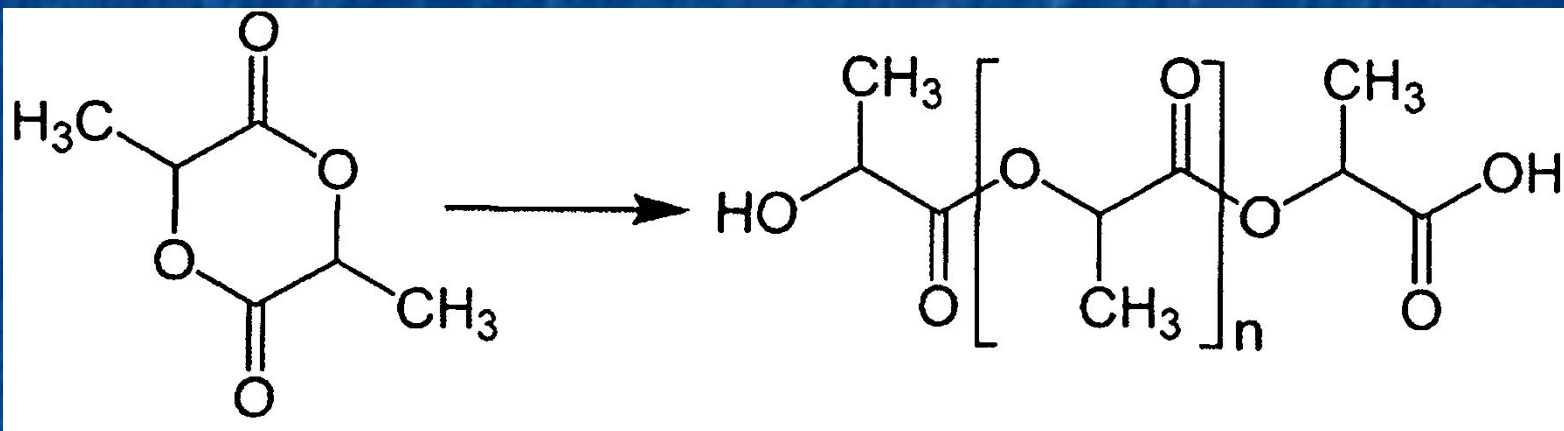
Примеры реакций диенового синтеза



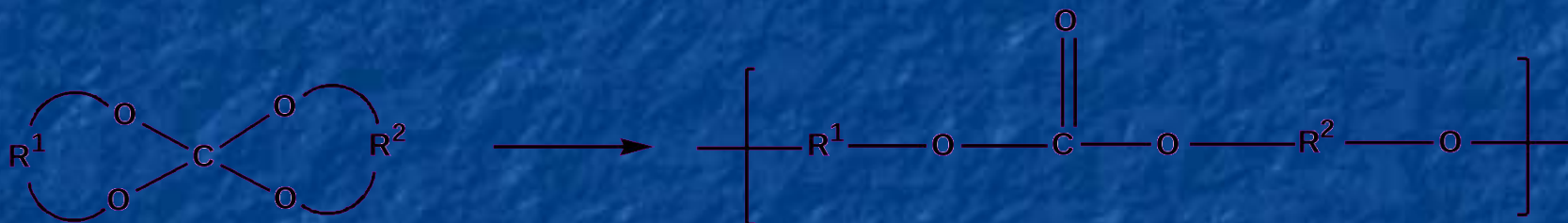
Примеры реакций диенового синтеза



Превращение циклов в линейные молекулы



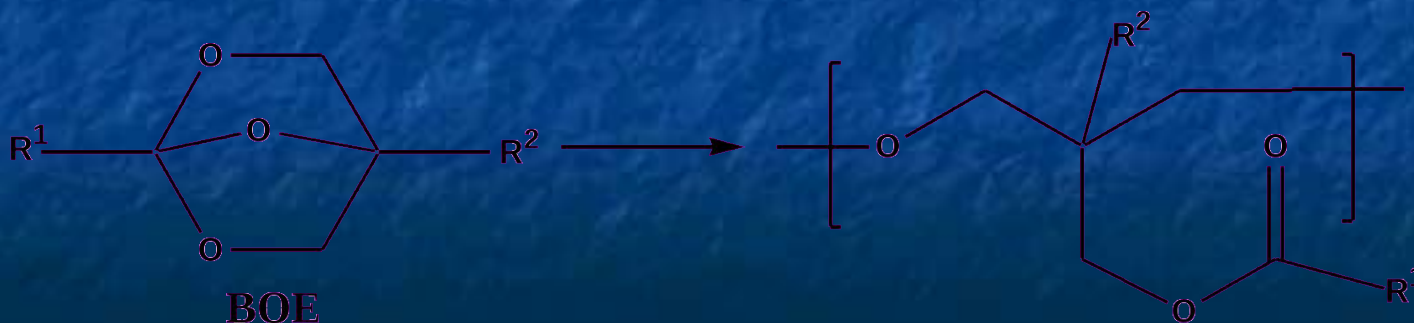
Превращение циклов в линейные молекулы



SOC



SOE



BOE



Синтез катенанов

*Из множества нулей
получаются отличные цепи.*

С.Е.Лец

Катенаны – это соединения, молекулы которых состоят из двух или более колец, механически сцепленных друг с другом без какого-либо химического взаимодействия между ними.



История открытия



Металлическая модель катенанов

Немецкие химики **Г.Шилл и А. Лютtringхаус** из г. Фрайбурга сформировали кольца на основе общего центра, а затем удалили перемычки.



Схема синтеза катенана (по Г.Шиллу и А.Лютtringхаусу)

Первый этап: Начало «сборки» катенана:
волнистыми линиями показаны углеводородные
«хвосты», а,с,е,д – реакционные группы

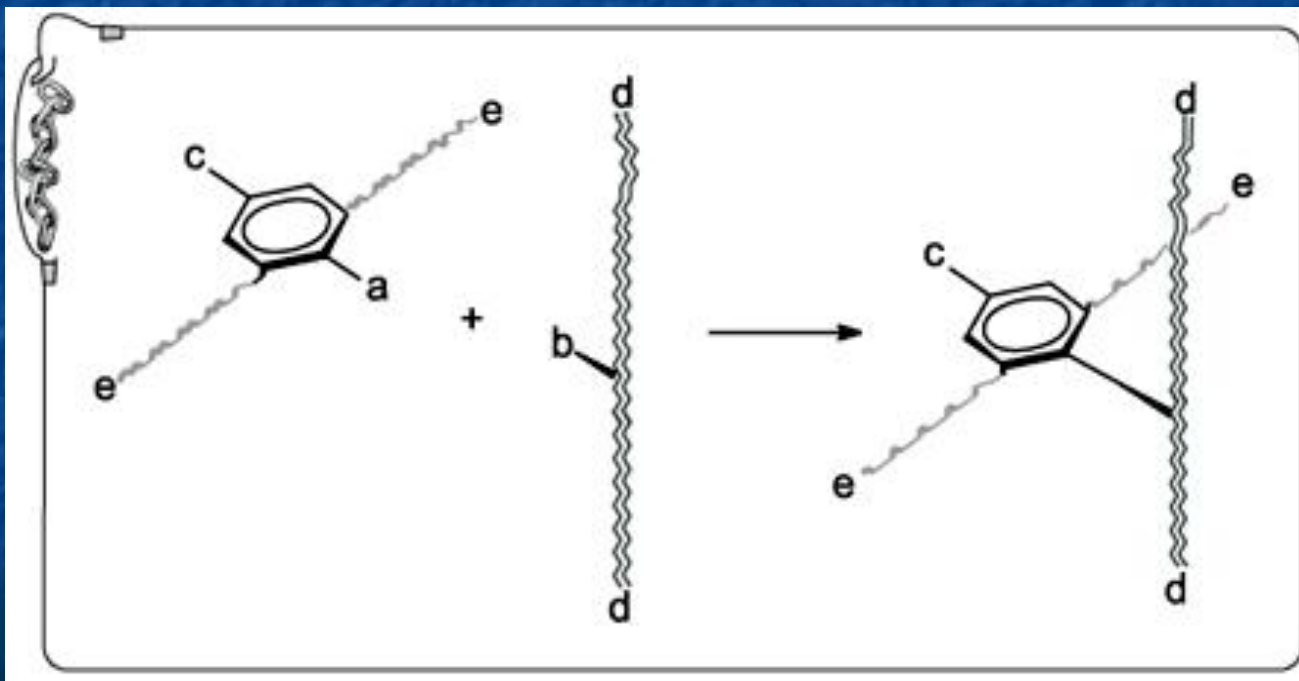
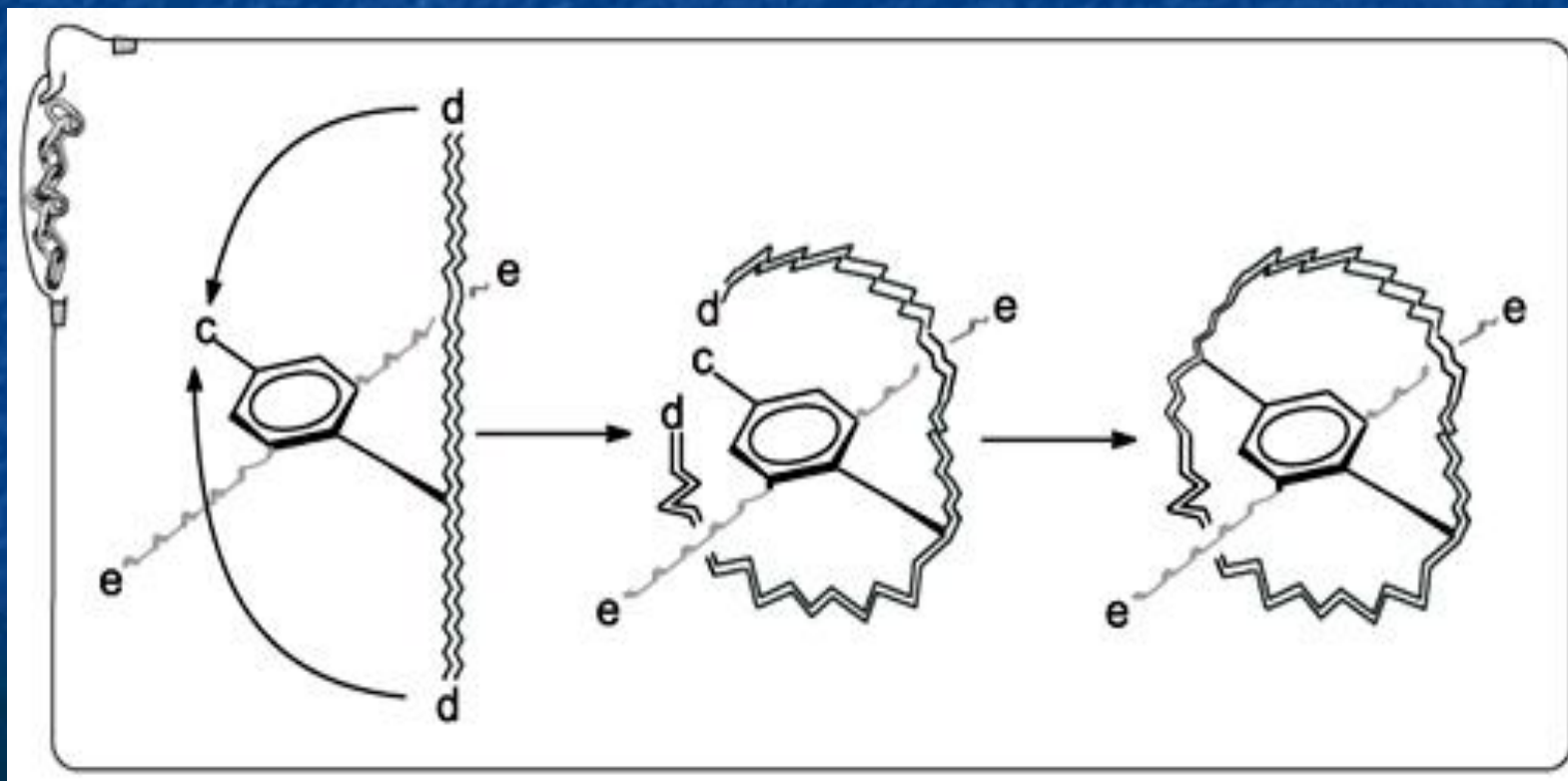


Схема синтеза катенана (по Г.Шиллу и А.Лютtringхаусу)

Второй этап: Образование первого кольца

- Группа c – это аминогруппа (NH_2),
- Группы d – это атомы хлора



Алехина Е.А.



Схема синтеза катенана (по Г.Шиллу и А.Лютtringхаусу)

Третий этап: Взаимодействие двух групп e – замыкание второго кольца

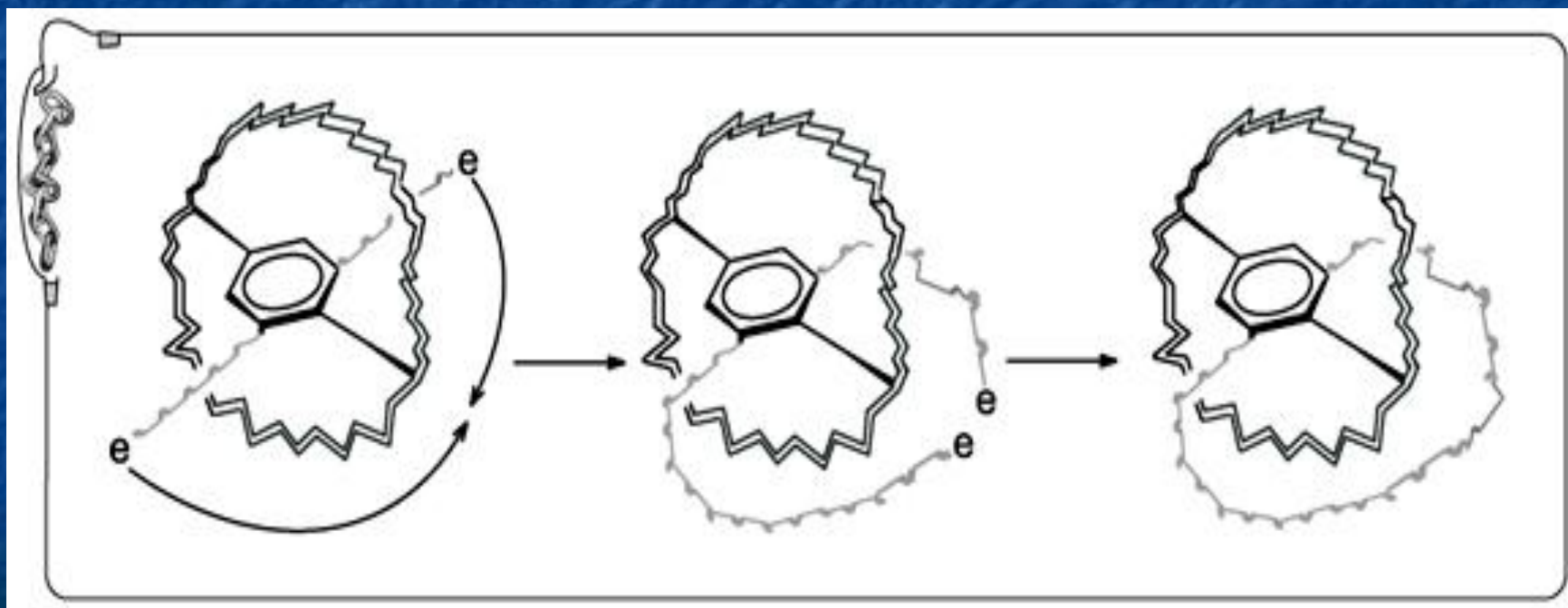


Схема синтеза катенана (по Г.Шиллу и А.Лютtringхаусу)

Четвёртый этап:

Завершение «катенанообразования», удаление перемычек

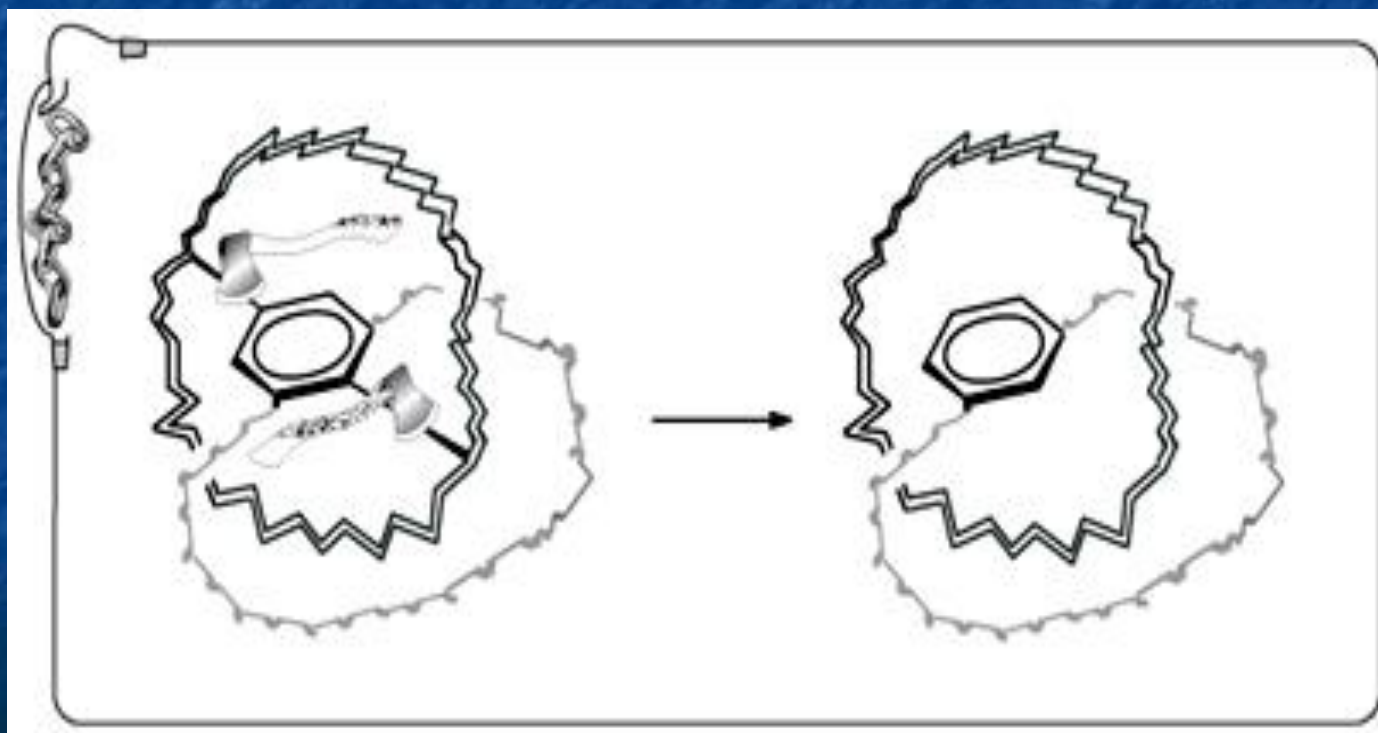
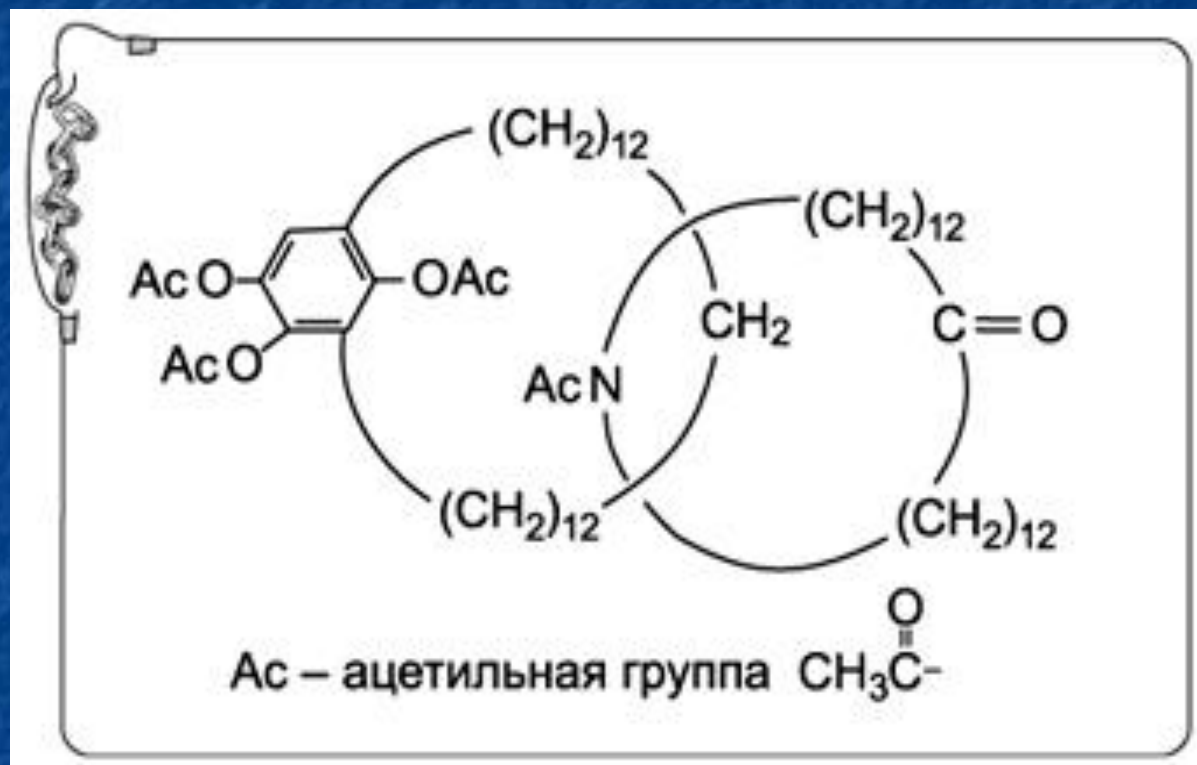


Схема синтеза катенана (по Г.Шиллу и А.Лютtringхаусу)

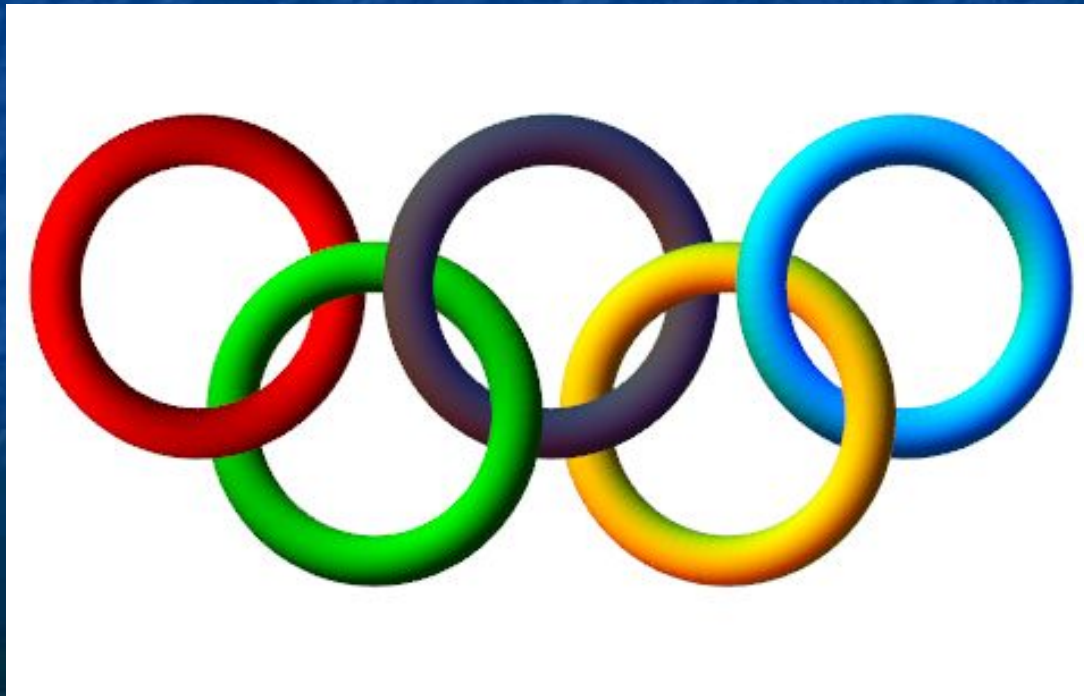


Это первое соединение, которое было синтезировано по способу Г. Шилла и А. Лютtringхауса (1964 г.)
Алехина Е.А.



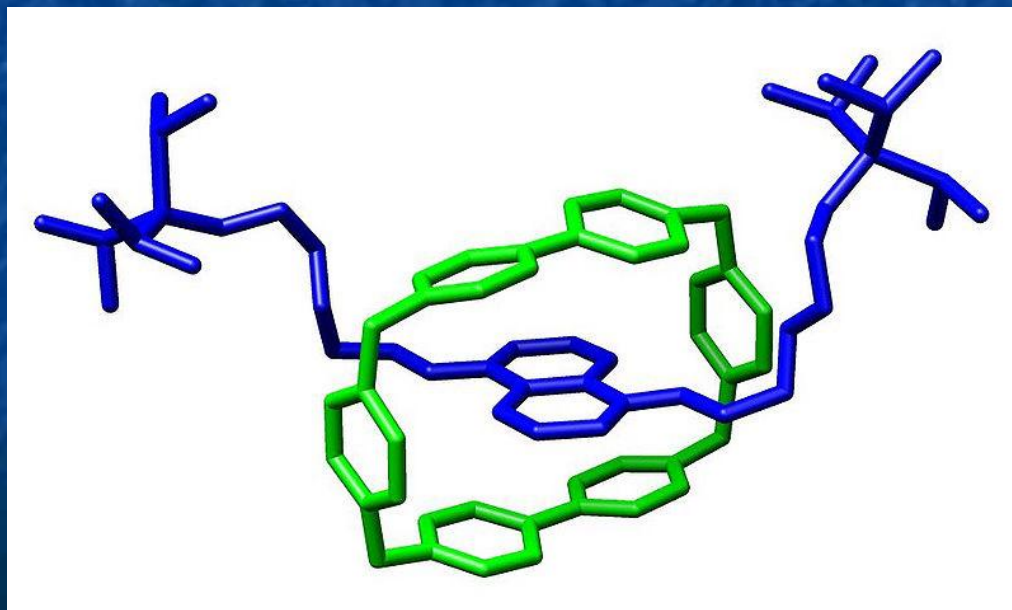
Олимпиадан

Во время Олимпийских игр 1996 года синтетикам удалось соединить пять макроциклов. Это молекулярное чудо получило название **олимпиадан** за сходство с эмблемой Олимпийских игр.



Синтез ротаксанов

Ротаксаны (от лат. *rota* — колесо и *axis* — ось) это соединения, молекулы которых состоят из макроцикла и длинной открытой цепи, продетой сквозь этот цикл, подобно нитке сквозь ушко иголки



Алехина Е.А.



История открытия

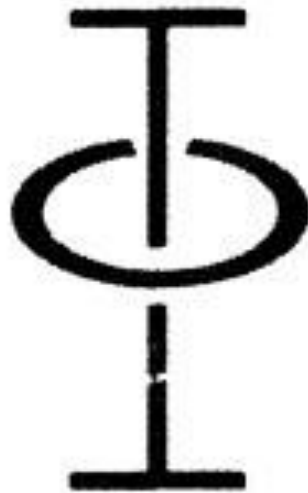
Впервые ротаксан синтезировали в 1967 г.

И. Харрисон и С. Харрисон. США

Номенклатура ротаксанов



[2]Псевдоротаксан



[2]Ротаксан



[3]Ротаксан



Синтез ротаксанов

- Статистический синтез ротаксана
- Синтез ротаксана «хозяин-гость»
- Метод «продевания»
- Метод «защелкивания»
- Метод «проскальзывания»



Статистический синтез ротаксана

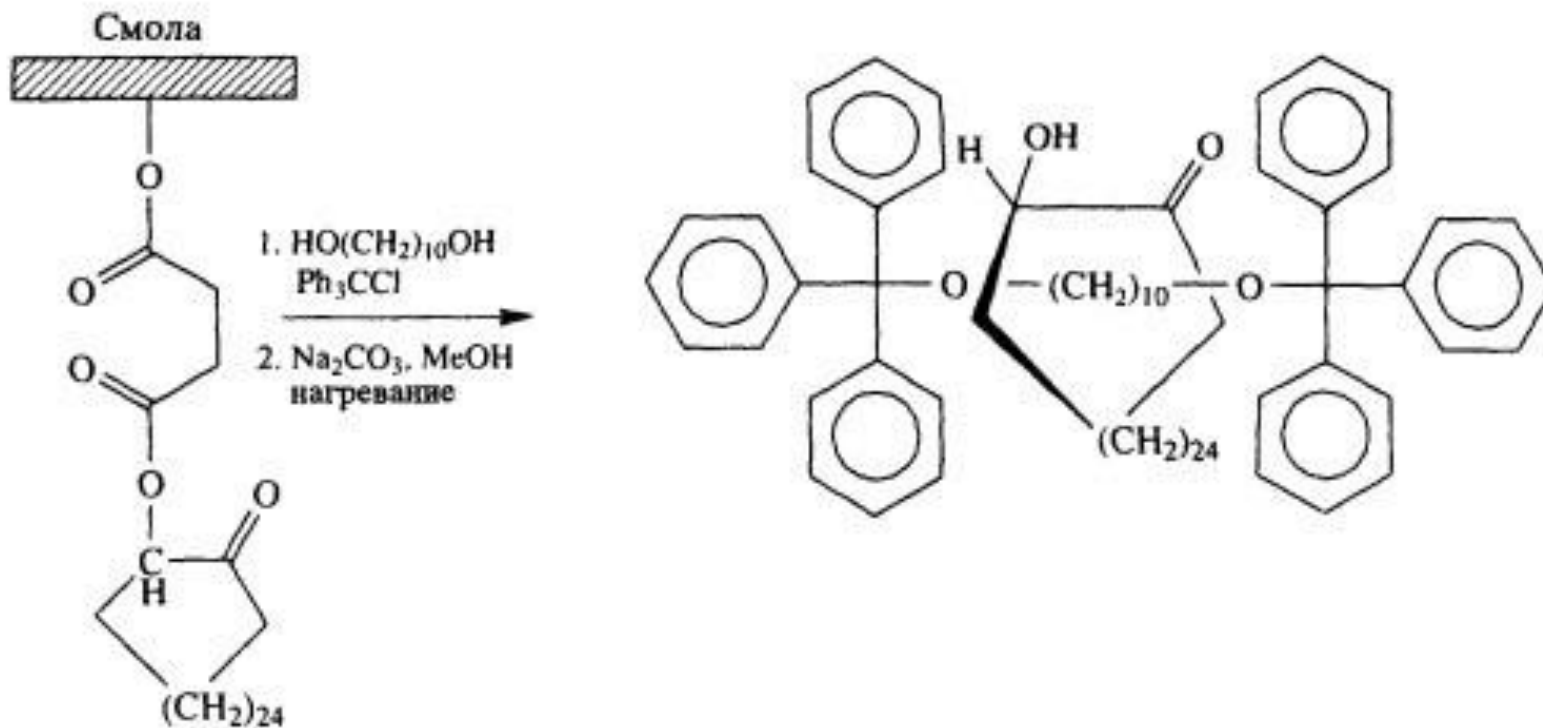
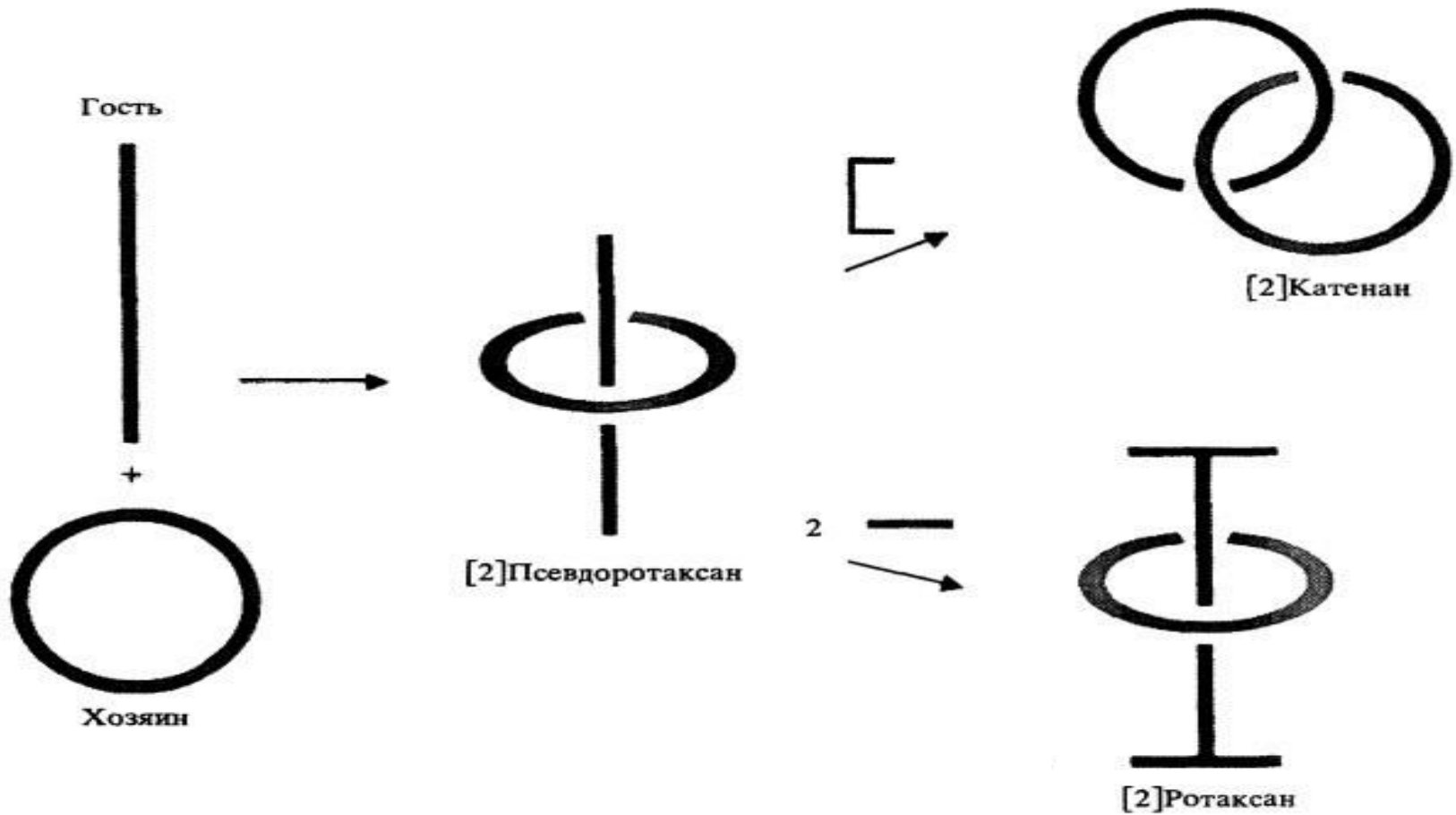
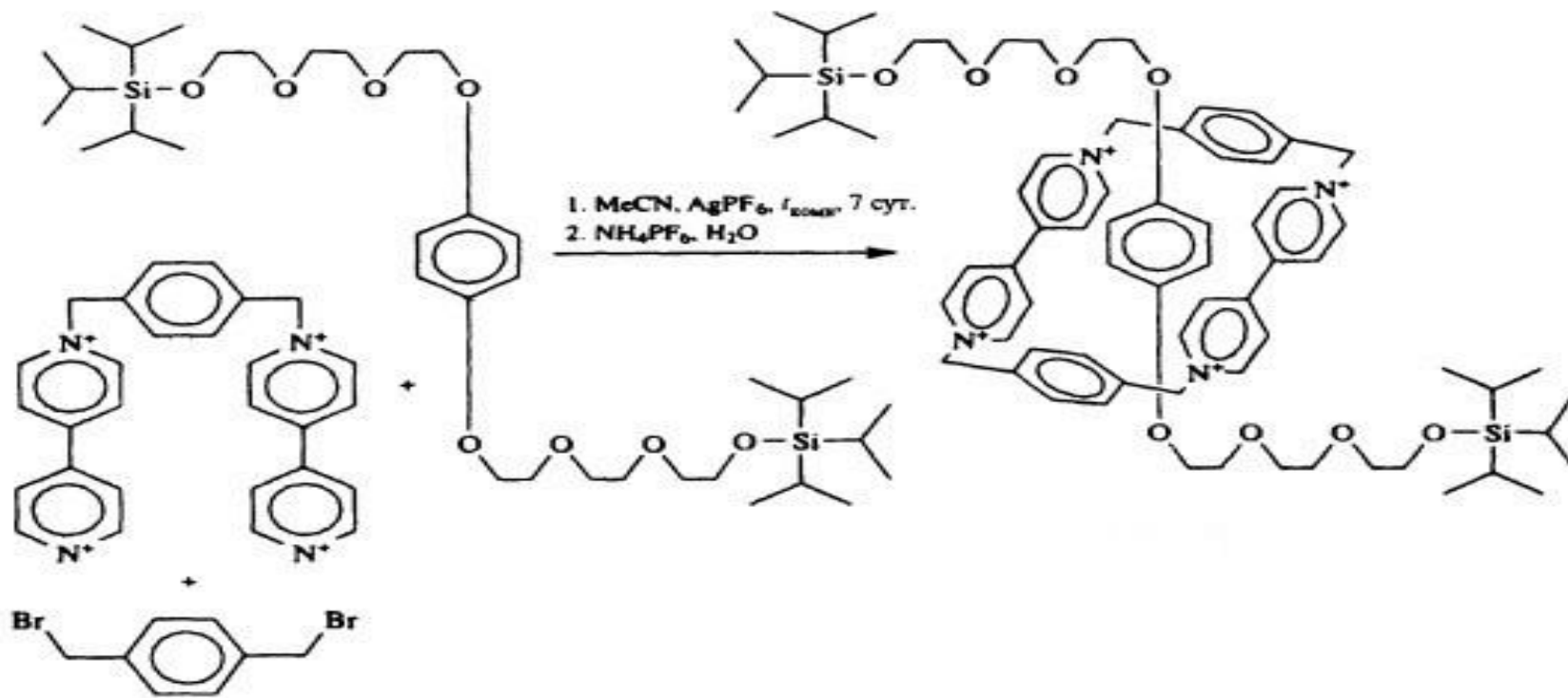


Рис.2. Статистический синтез ротаксана на твердой подложке. Ротаксан был получен с выходом 6%

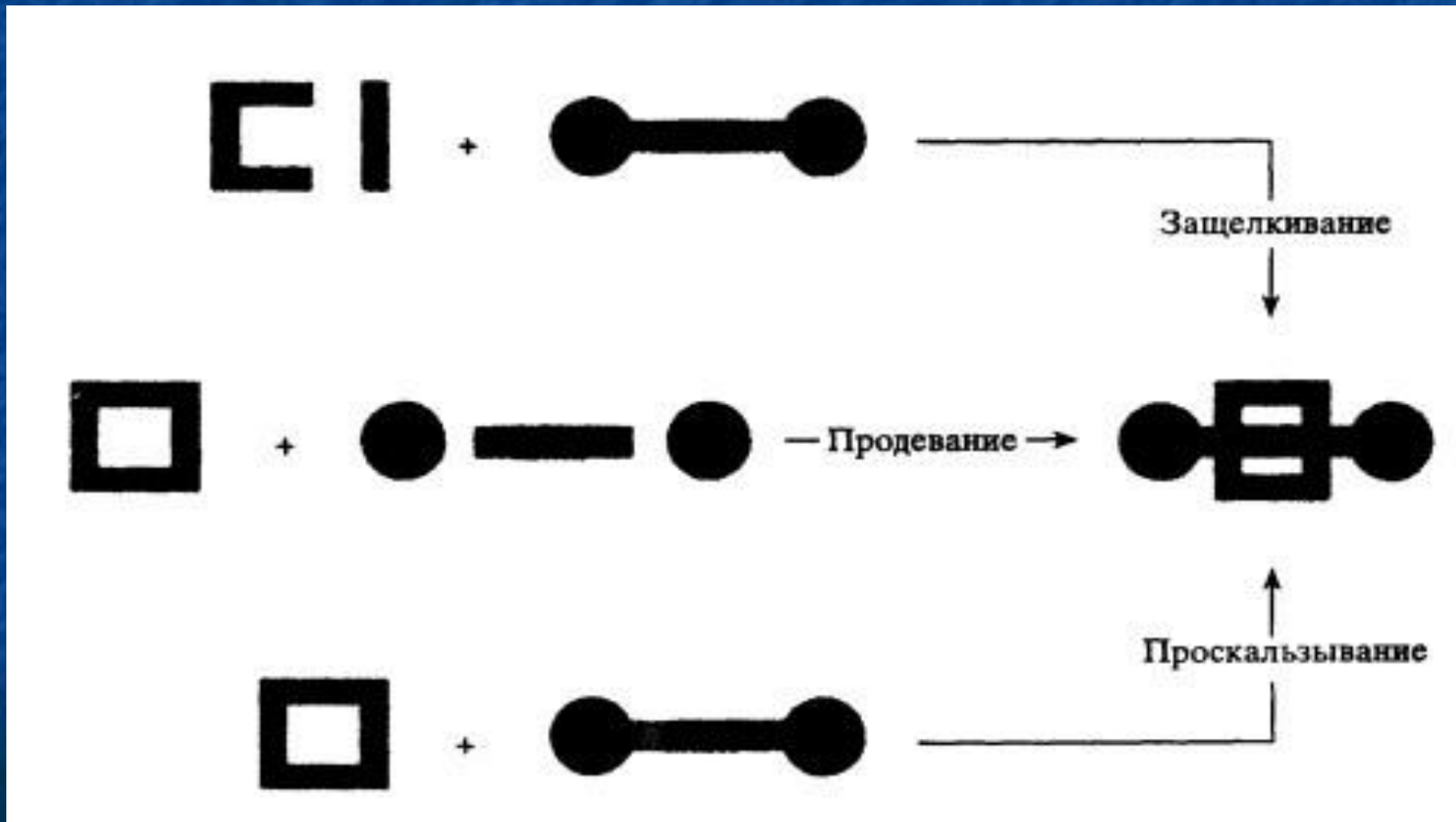
Синтез ротаксана «ХОЗЯИН-ГОСТЬ»



Метод «защелкивания»



Методы «продевания», «защелкивания», «проскальзывания»



Алехина Е.А.

