

**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.



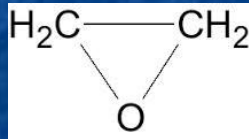
# Мономеры

## Соединения, содержащие кратные связи

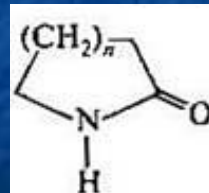
- алкены,
- алкины,
- нитрилы,
- альдегиды

## Соединения, содержащие циклические группировки

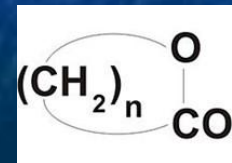
ОКСИ,



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.

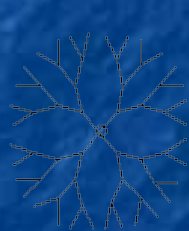
Двойная связь содержит две единицы функциональности, поскольку вступая в реакцию, она исчезает с образованием двух простых (одинарных)  $\sigma$ -связей.

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.

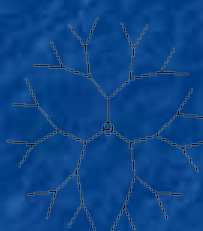


# Функциональность

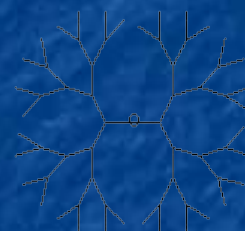
- Если функциональность равна двум, то образуется линейный полимер.
- Если хотя бы один из мономеров имеет функциональность более двух, то образуются разветвленные и сетчатые структуры.



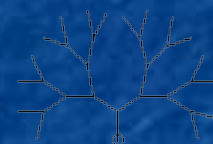
$N_c=4$



$N_c=3$



$N_c=2$



$N_c=1$

- **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>



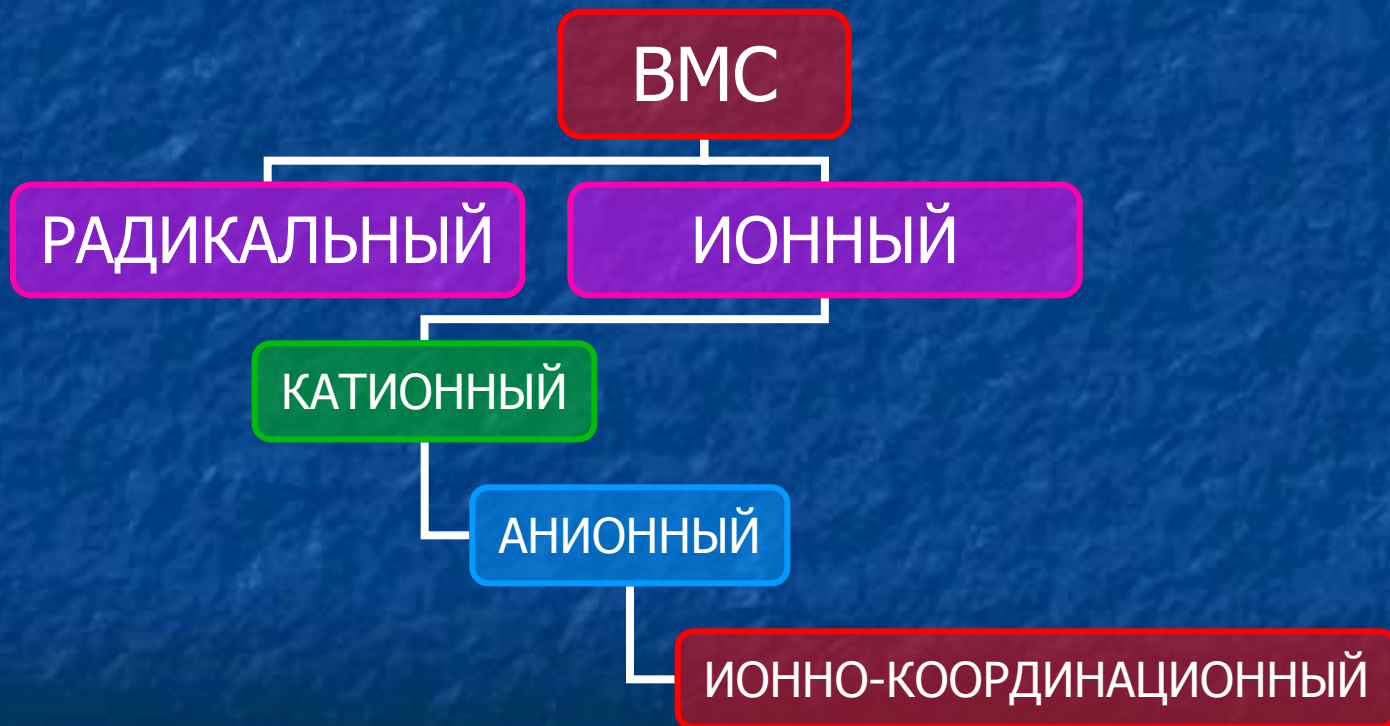


# Полимеризация, ее виды и способы проведения

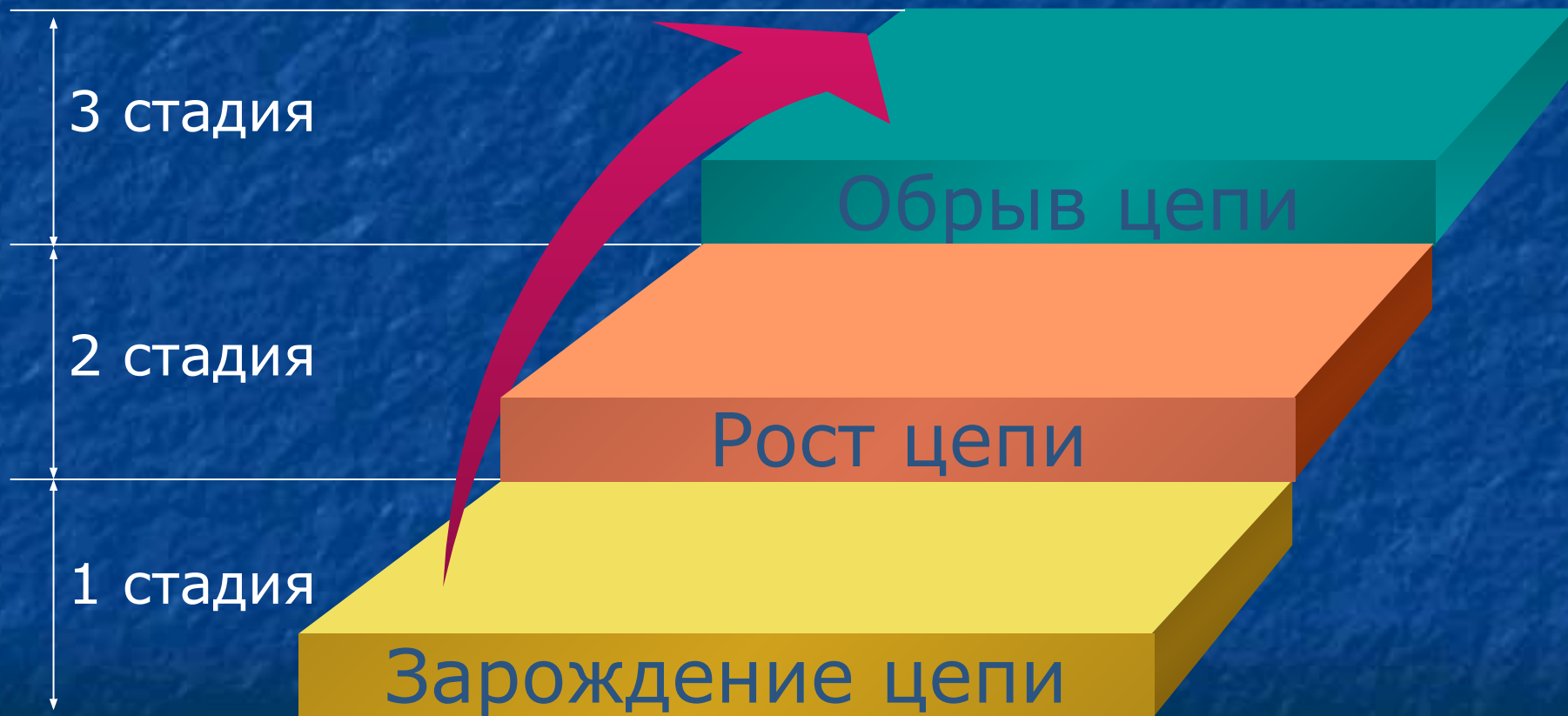
**Полимеризация** – реакция синтеза полимера в результате разрыва кратных связей или раскрытия циклов молекул мономеров (без выделения побочных продуктов).



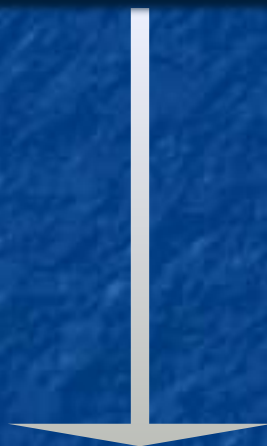
# Классификация полимеризации (по механизмам получения)



# Стадии полимеризации



# Инициаторы



Инициация при  
нагревании

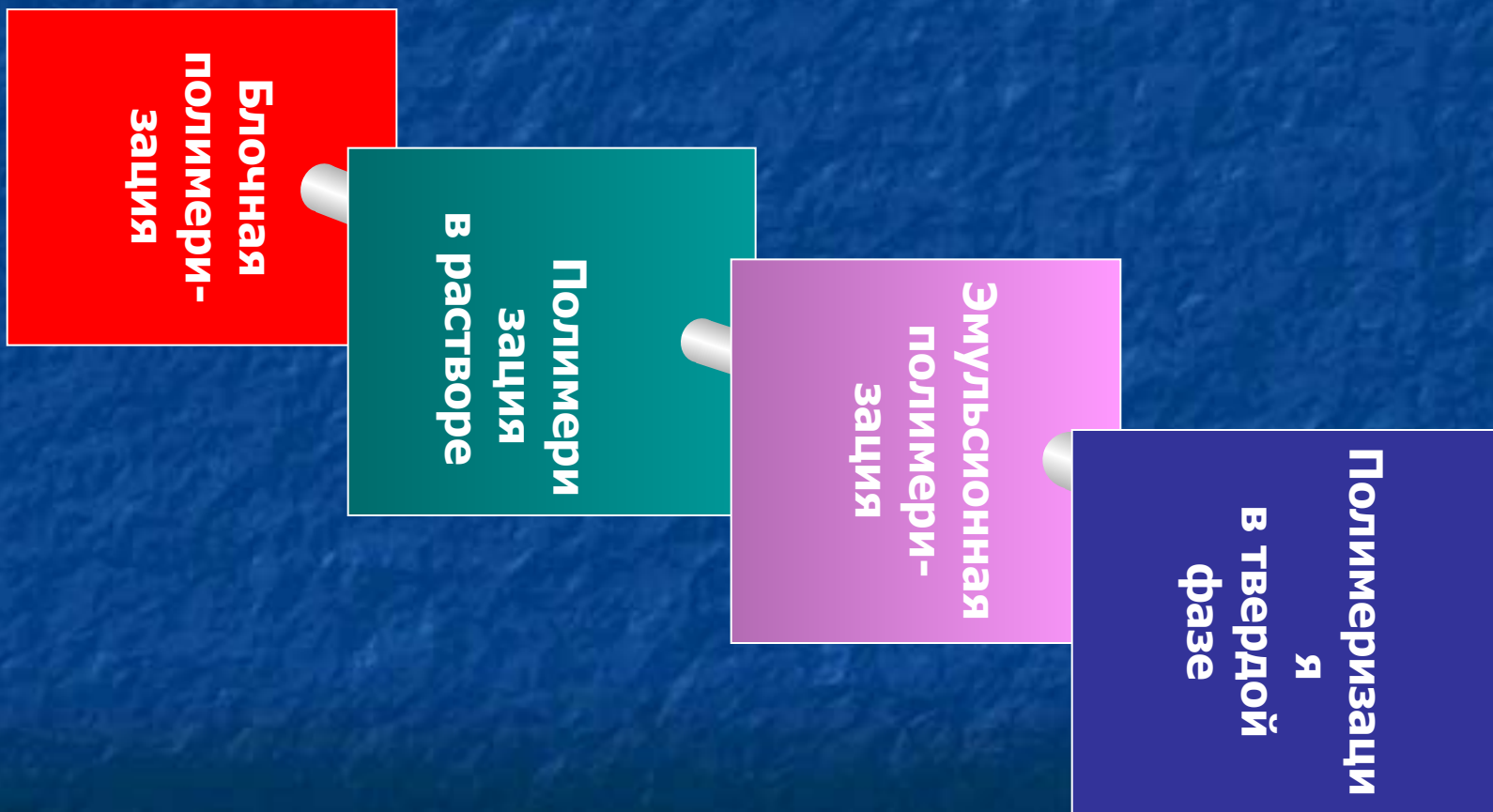
Термическое  
самоиницирование

Иницирование

Фотохимическое  
иницирование



# Классификация полимеризации (по механизмам получения)



# Виды полимеризации



Полиприсоединение



Ступенчатая полимеризация

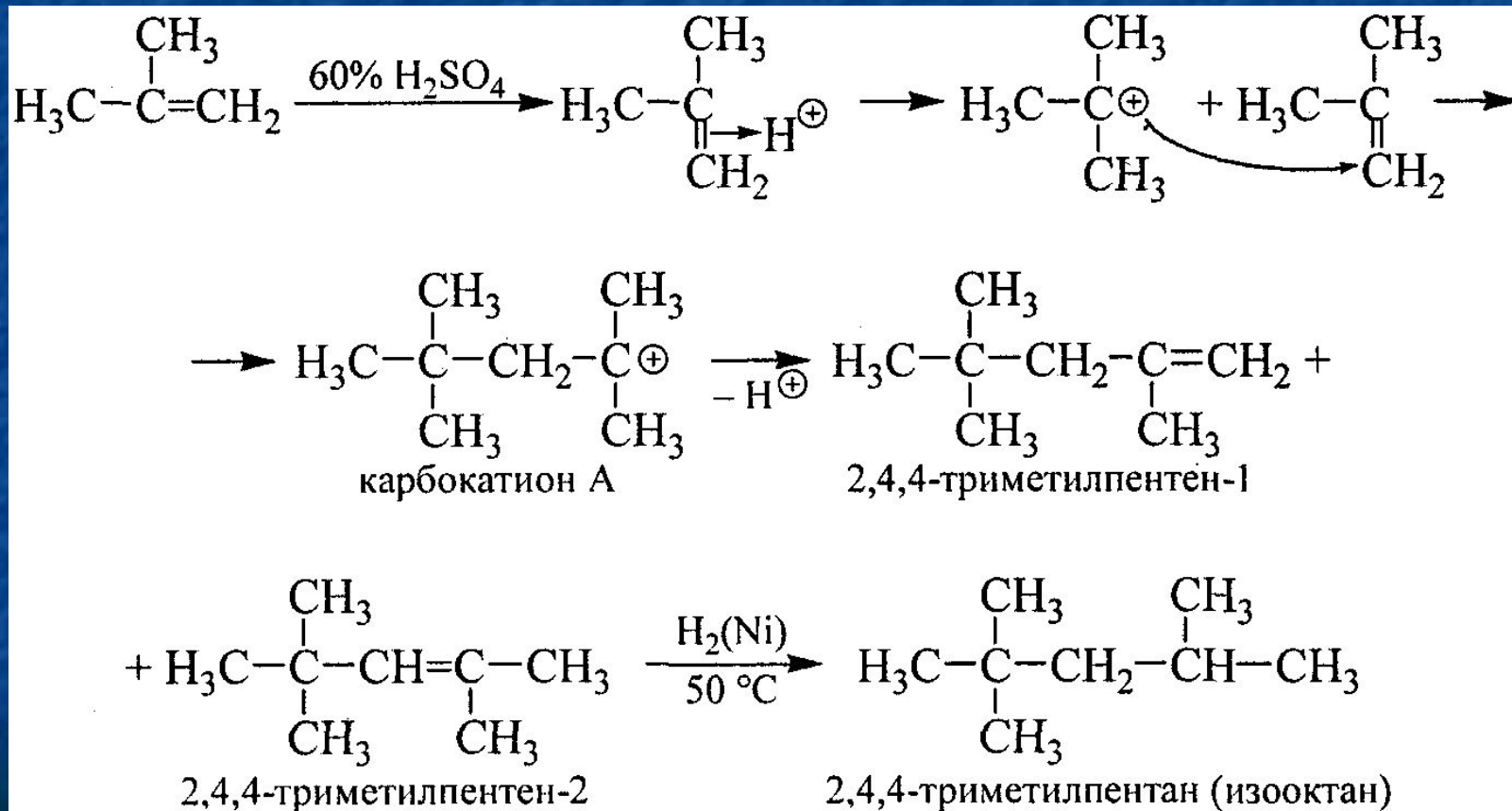
- Сополимеризация

- Блоксополимеризация



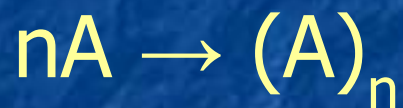
# Полиприсоединение

## Алкилирование алкенов



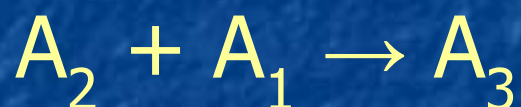
# СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

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.

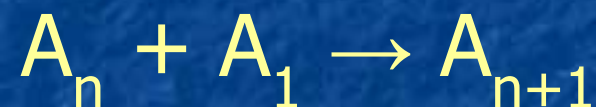




# Схема процесса ступенчатой полимеризации



.....

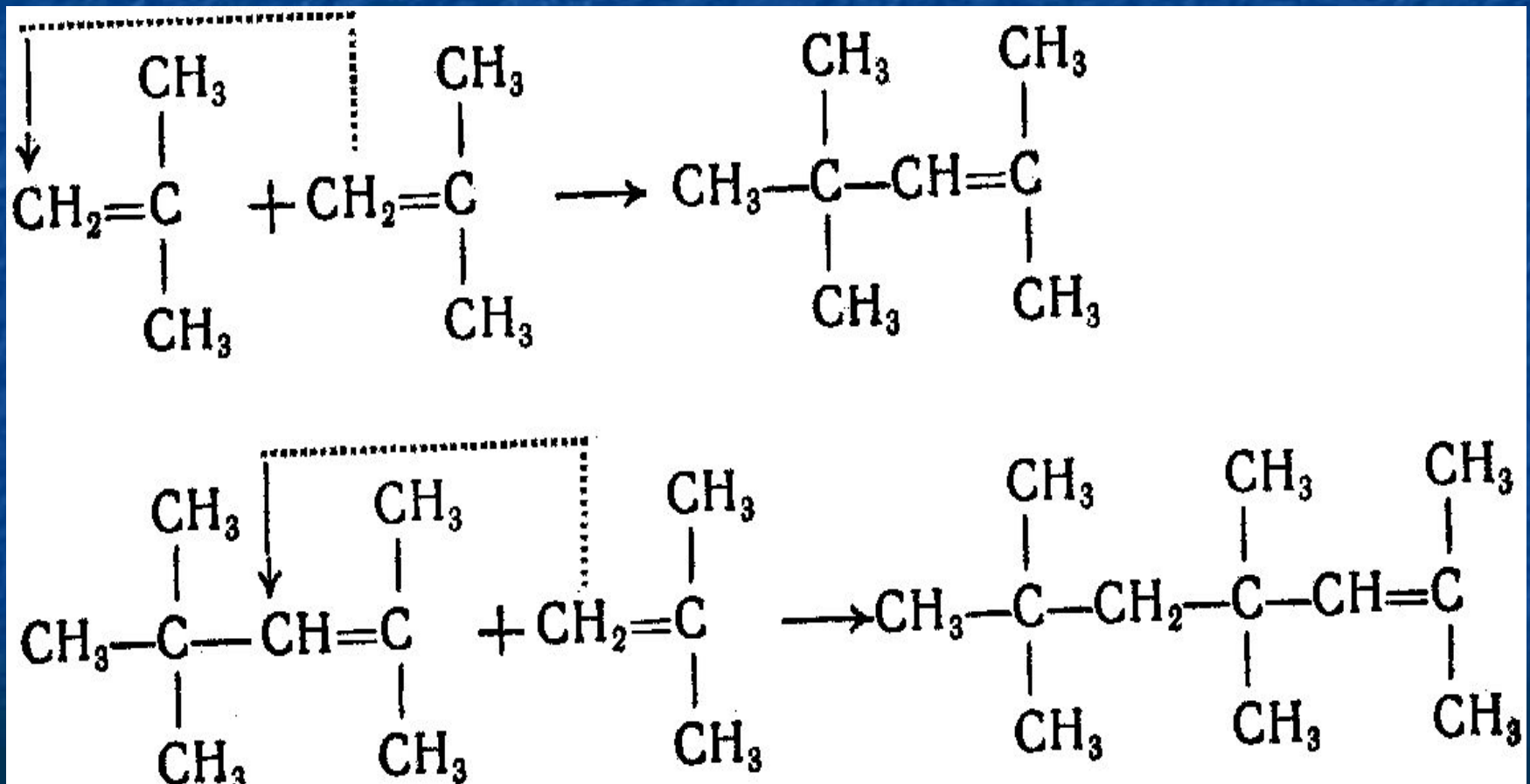


где  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  и т.д. – молекулы мономера, димера, тримера и т.д.



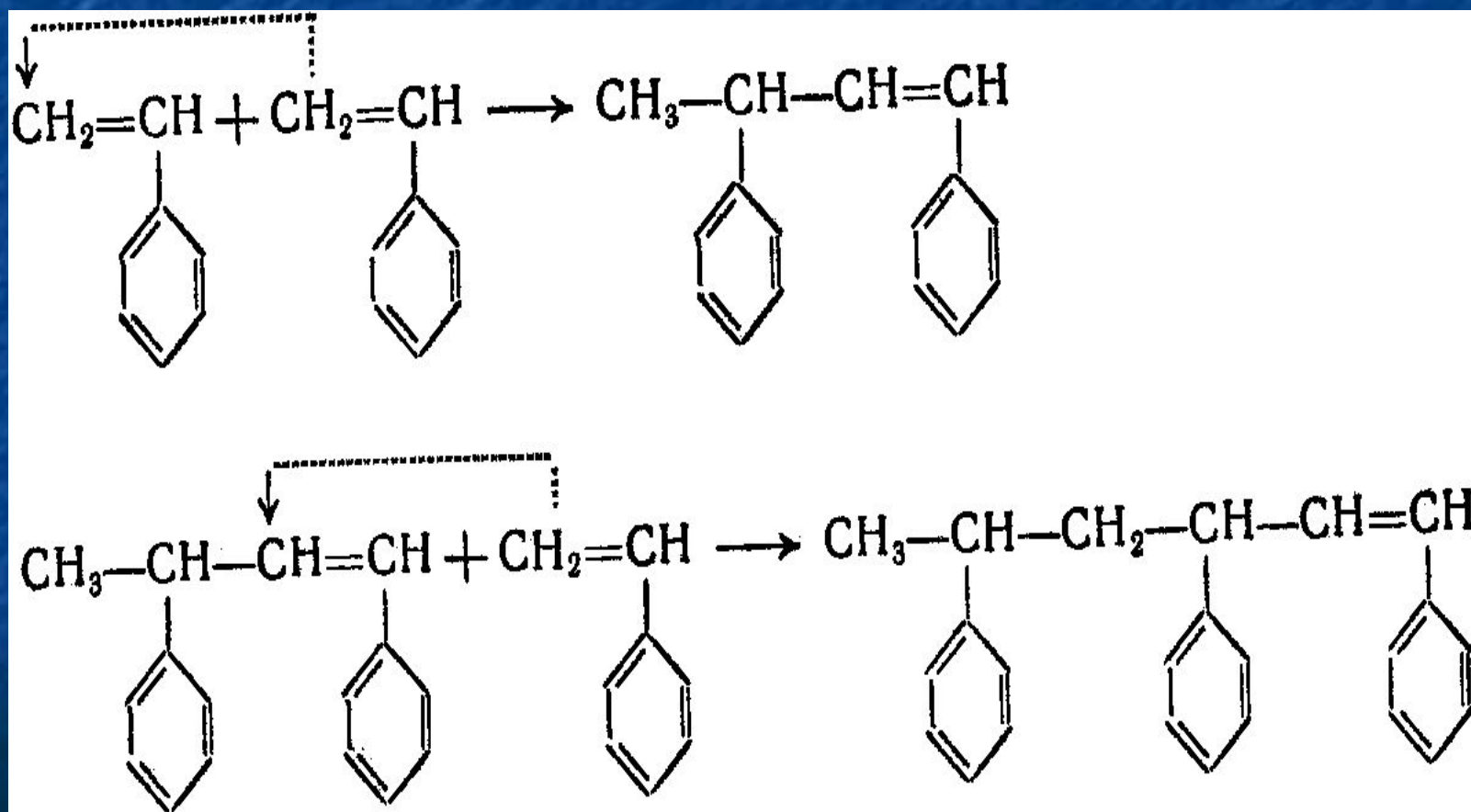
# Пример ступенчатой полимеризации

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	$-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-$ $B- -(A)-_n -(B)-_m$



**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)

<b>Линейная</b>	<b>Пространственная</b>
Если функциональность исходных мономеров $= 2$	Если функциональность исходных мономеров $\geq 3$



# Поликонденсация

(по однородности молекул мономеров)

<b>Гомополиконденсация</b>	<b>Гетерополиконденсация</b>
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).



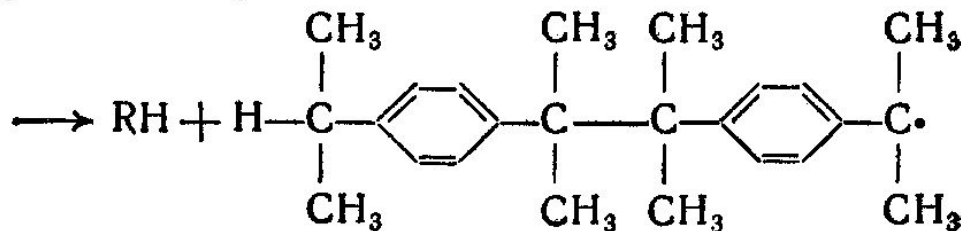
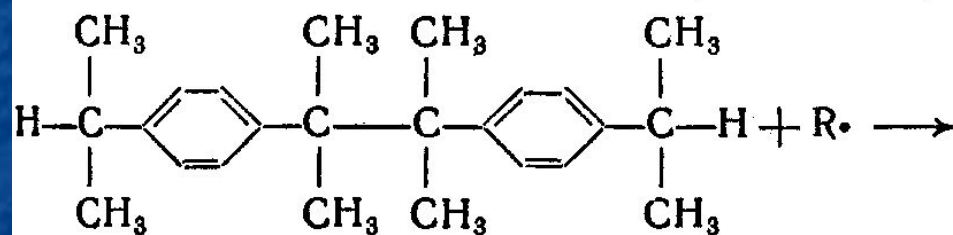
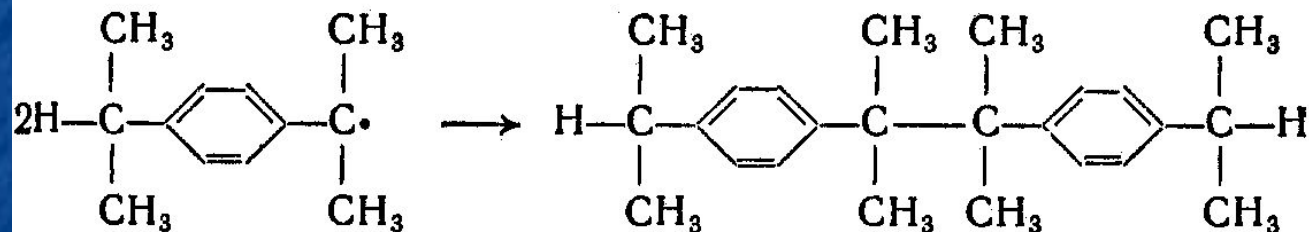
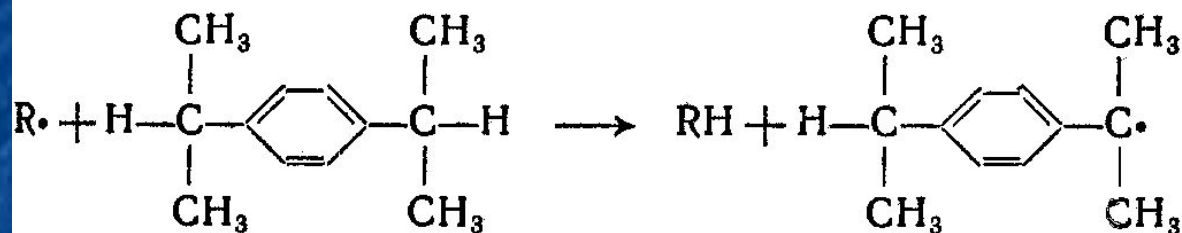
# Реакции полирекомбинации

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

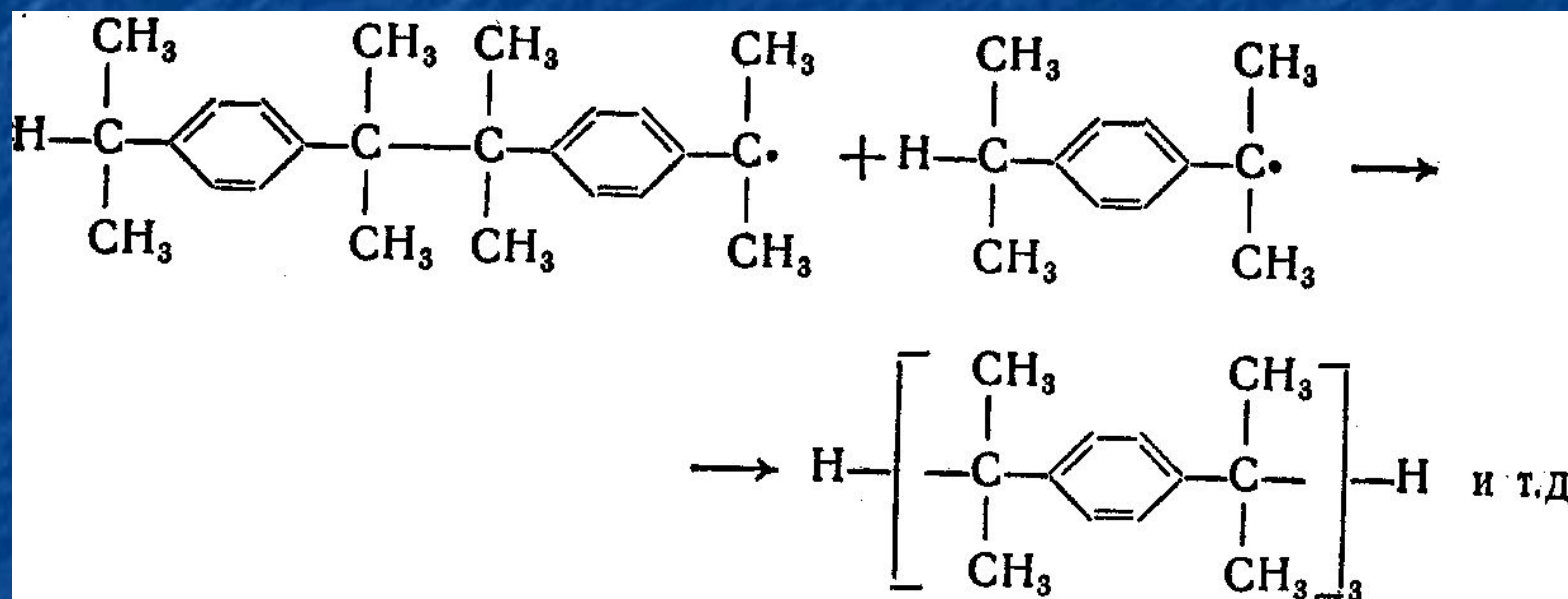


Алехина Е.А.



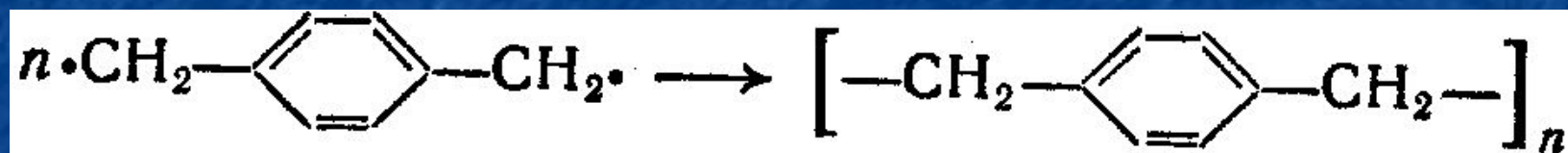


# Реакции полирекомбинации

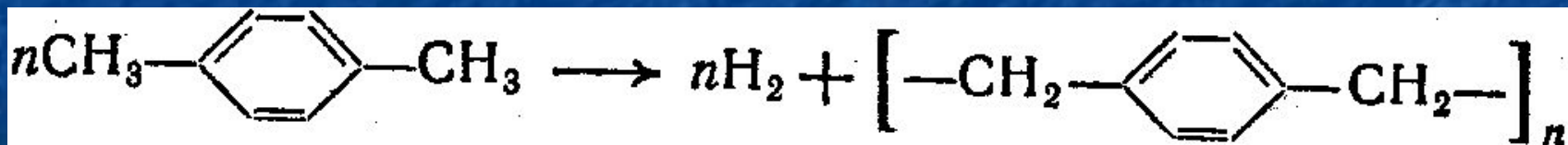


# Реакции полирекомбинации

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:

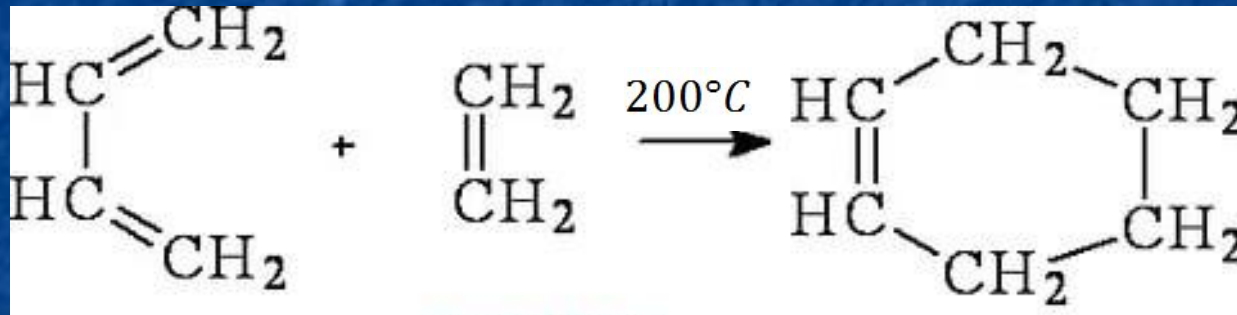


# Диеновый синтез

## 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

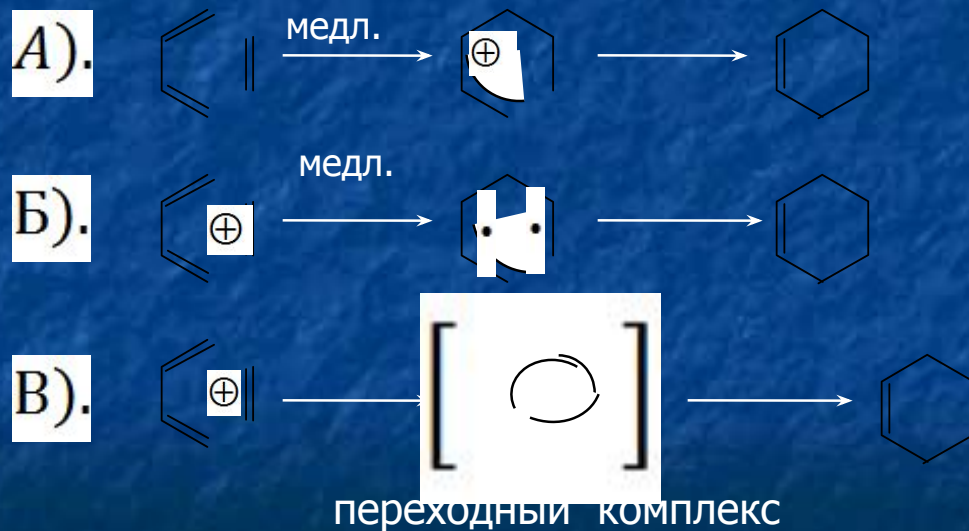


# Диеновый синтез

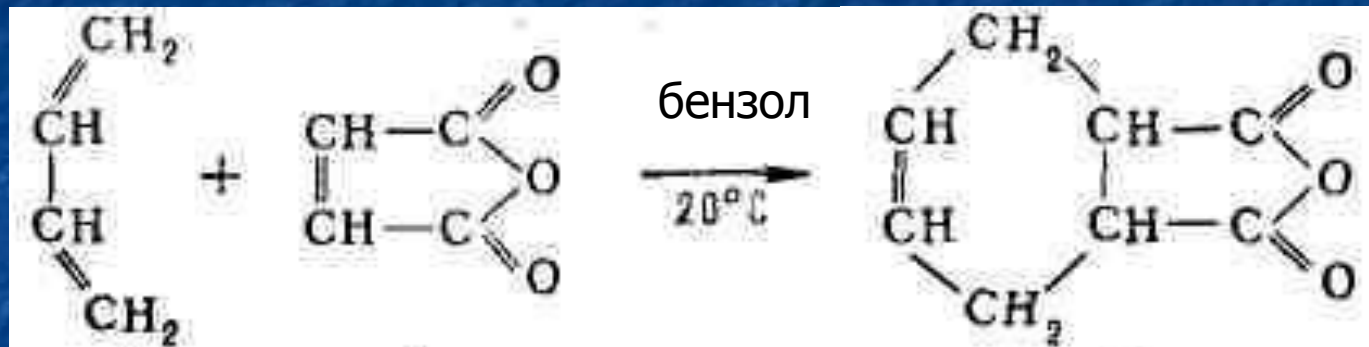
## 1,4 присоединение к алкадиенам

### Реакция Дильса-Альдера

Возможные механизмы реакции



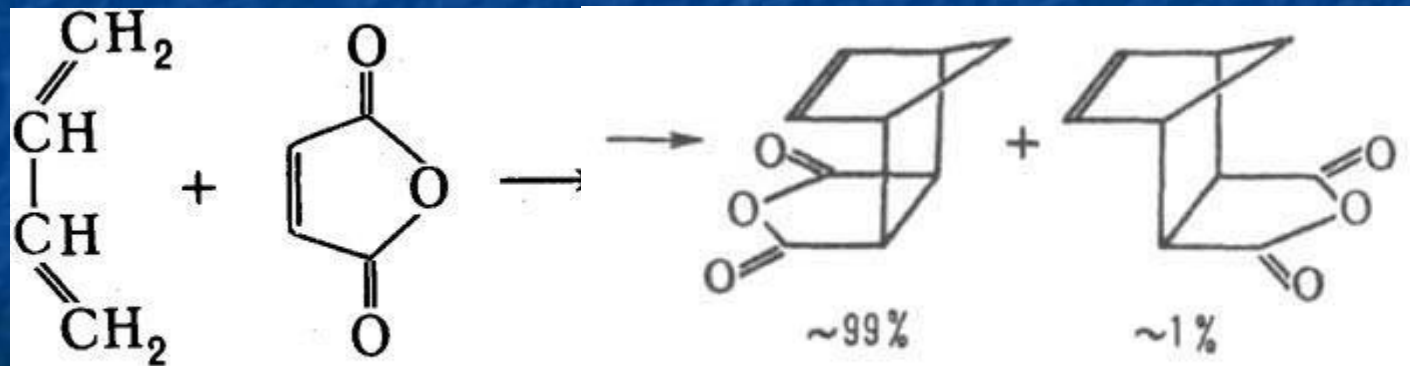
# Диеновый синтез



Бутадиен-1,3  
(диен)

Малеиновый  
ангидрид  
(диенофил)

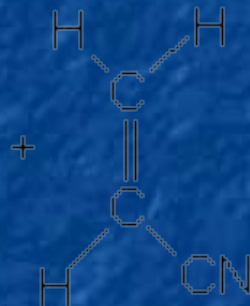
1,2,3,6-тетрагидрофталевый  
ангидрид



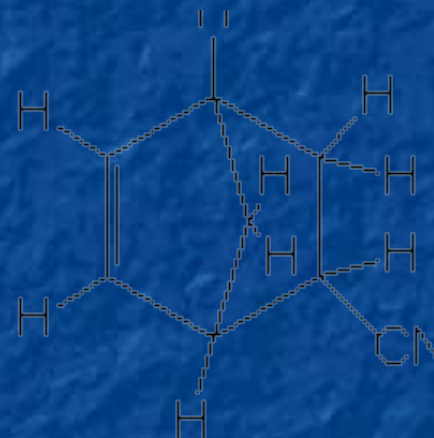
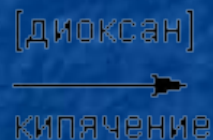
# Диеновый синтез



Циклопента-  
диен-1,3  
(диен)



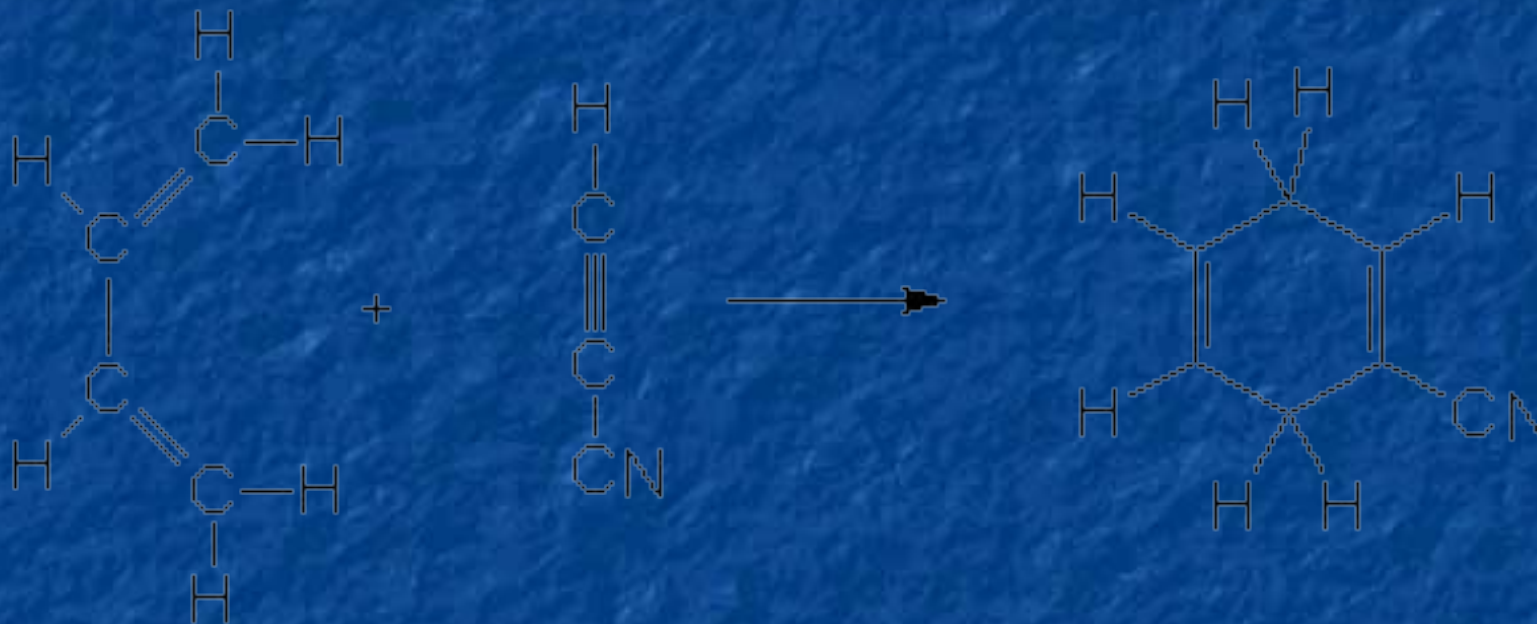
Акрилонитрил  
(пропеннитрил)  
(диенофил)



Бицикло[2,2,1]гептен-5-  
карбонитрил-2



# Диеновый синтез



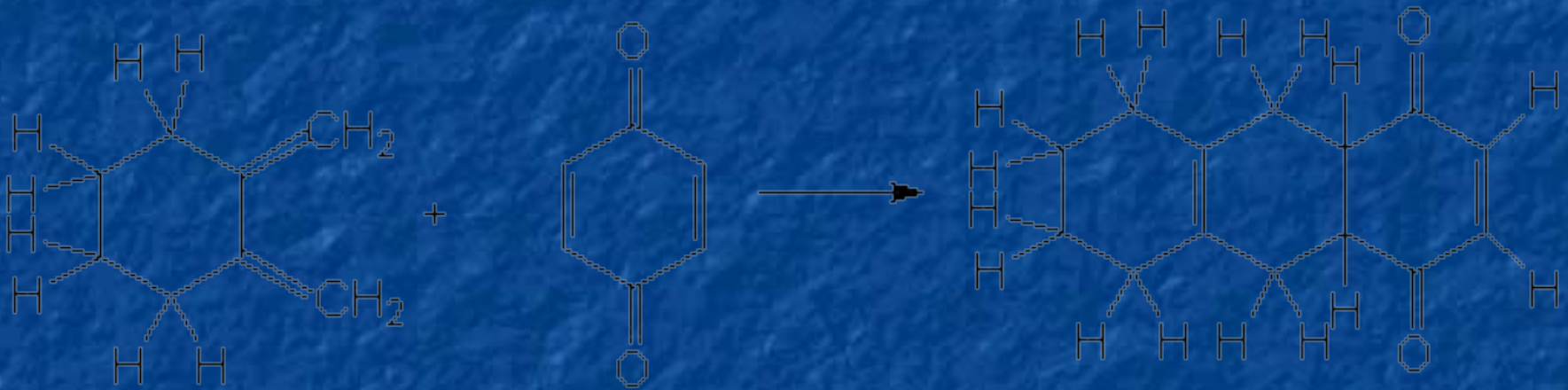
Бутадиен-1,3  
(диен)

Пропиннитрил  
(диенофил)

Циклопептадиен-1,4-  
карбонитрил-1



# Диеновый синтез



1,2-Диметилен-  
циклогексан  
(диен)

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

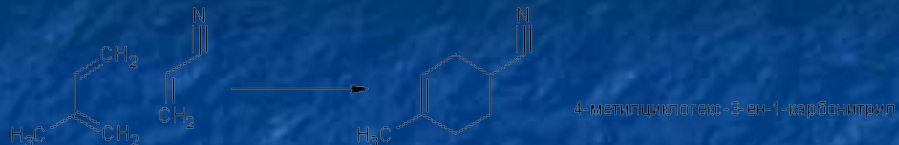
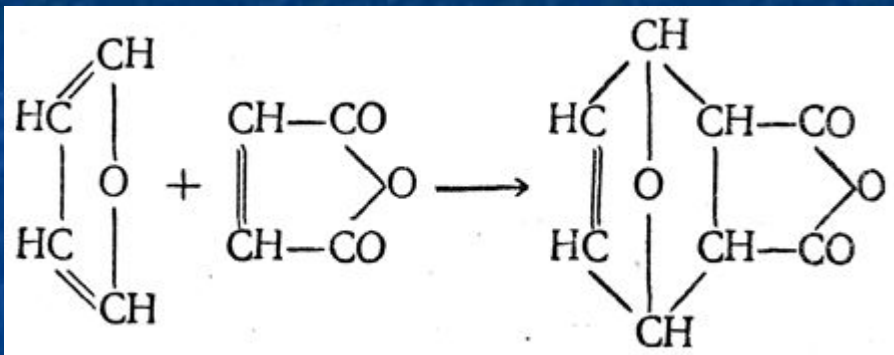
Трицикл  
(ансамбль колец)

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

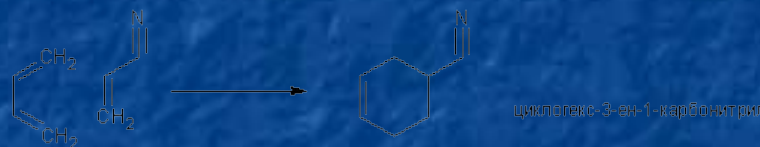




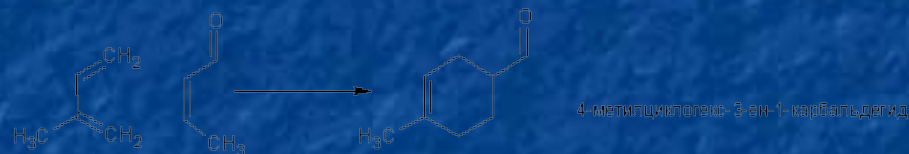
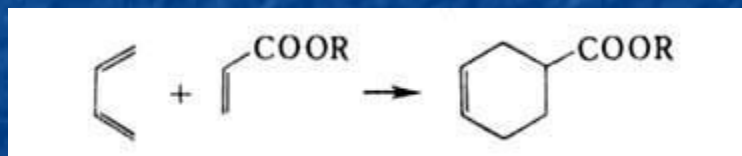
# Примеры реакций диенового синтеза



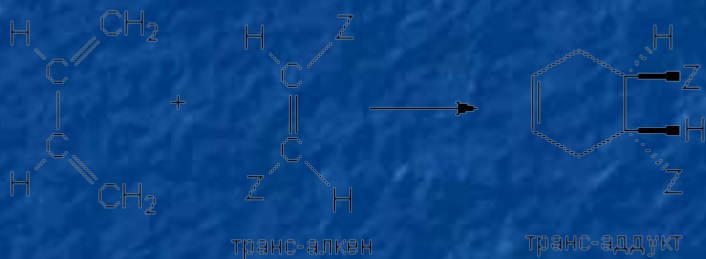
4-метилциклогекс-3-ен-1-карбонитрил



циклогекс-3-ен-1-карбонитрил

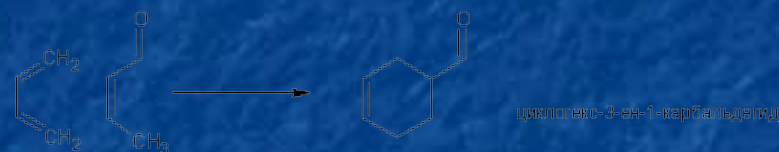


4-метилциклогекс-3-ен-1-карбальдегид

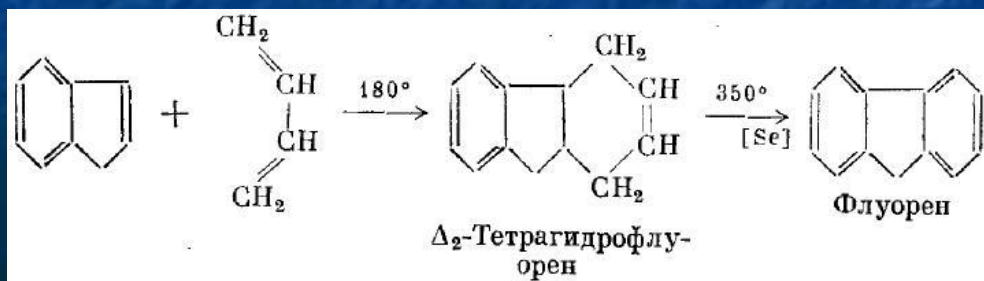


транс-алкен

транс-аддукт



циклогекс-3-ен-1-карбальдегид

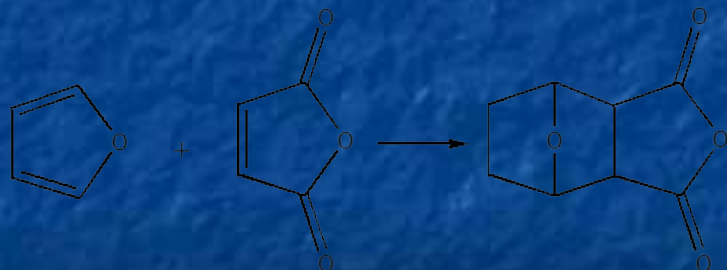
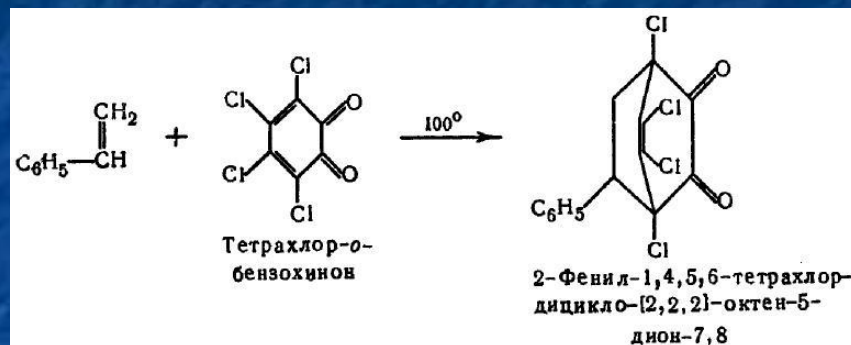
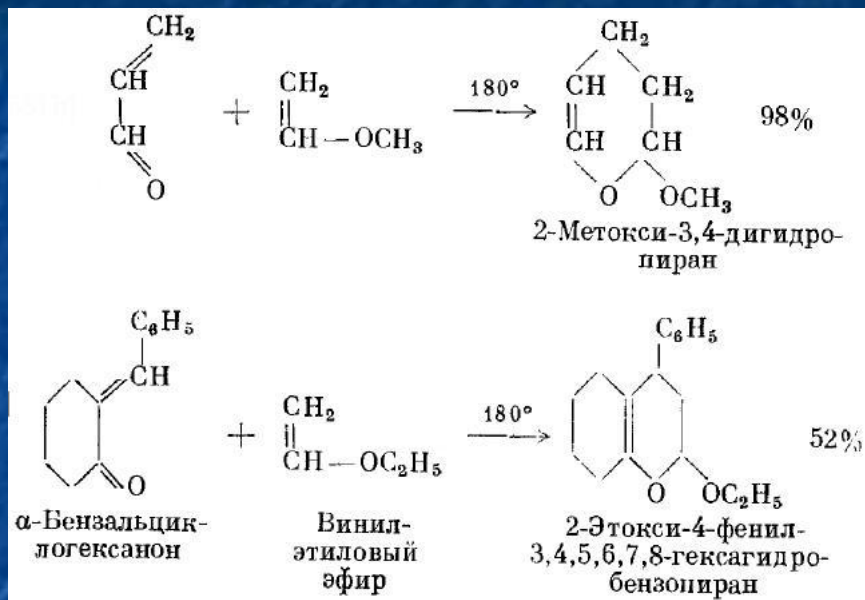


$\Delta_2$ -Тетрагидрофлуорен

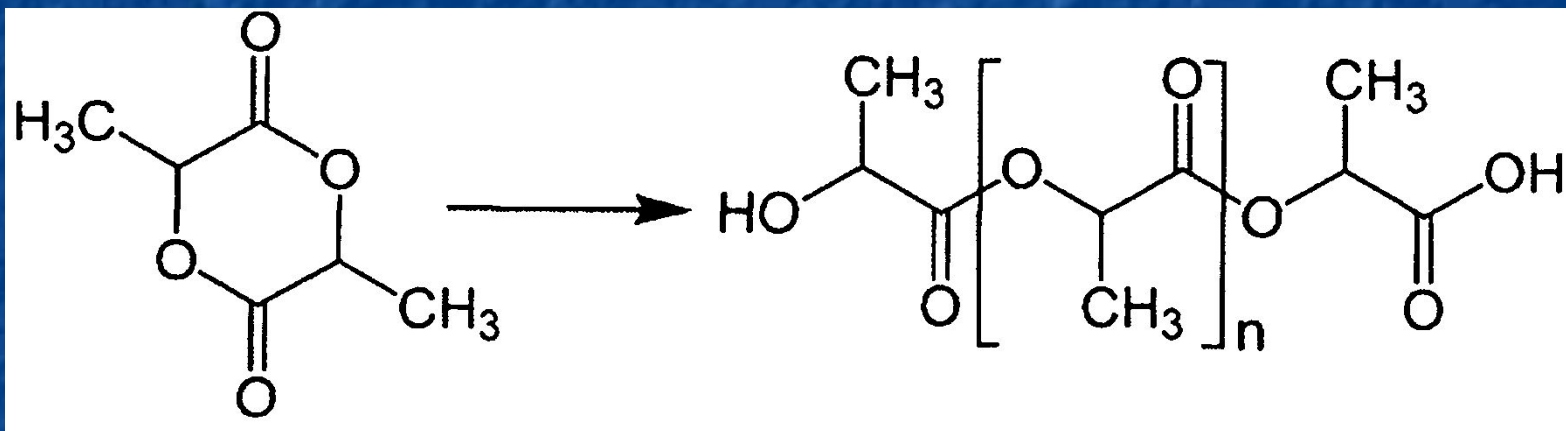
Флуорен



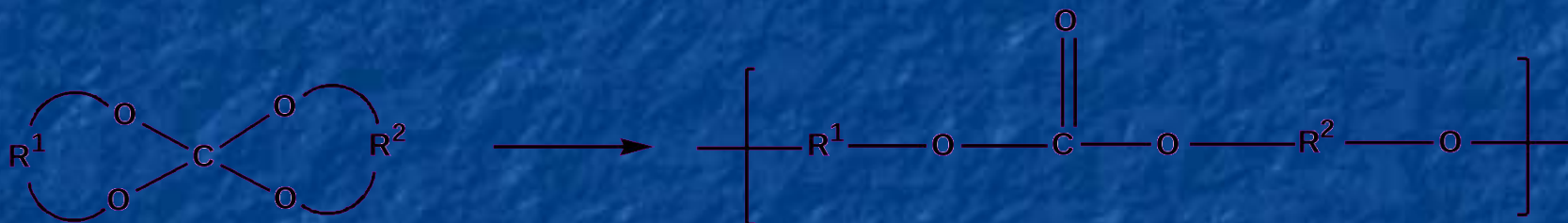
# Примеры реакций диенового синтеза



# Превращение циклов в линейные молекулы



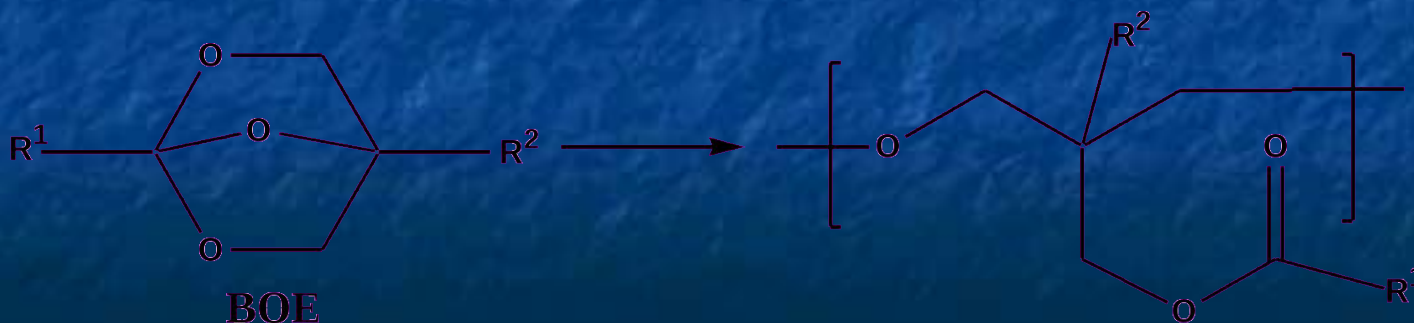
# Превращение циклов в линейные молекулы



SOC



SOE



BOE

Алехина Е.А.



# 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



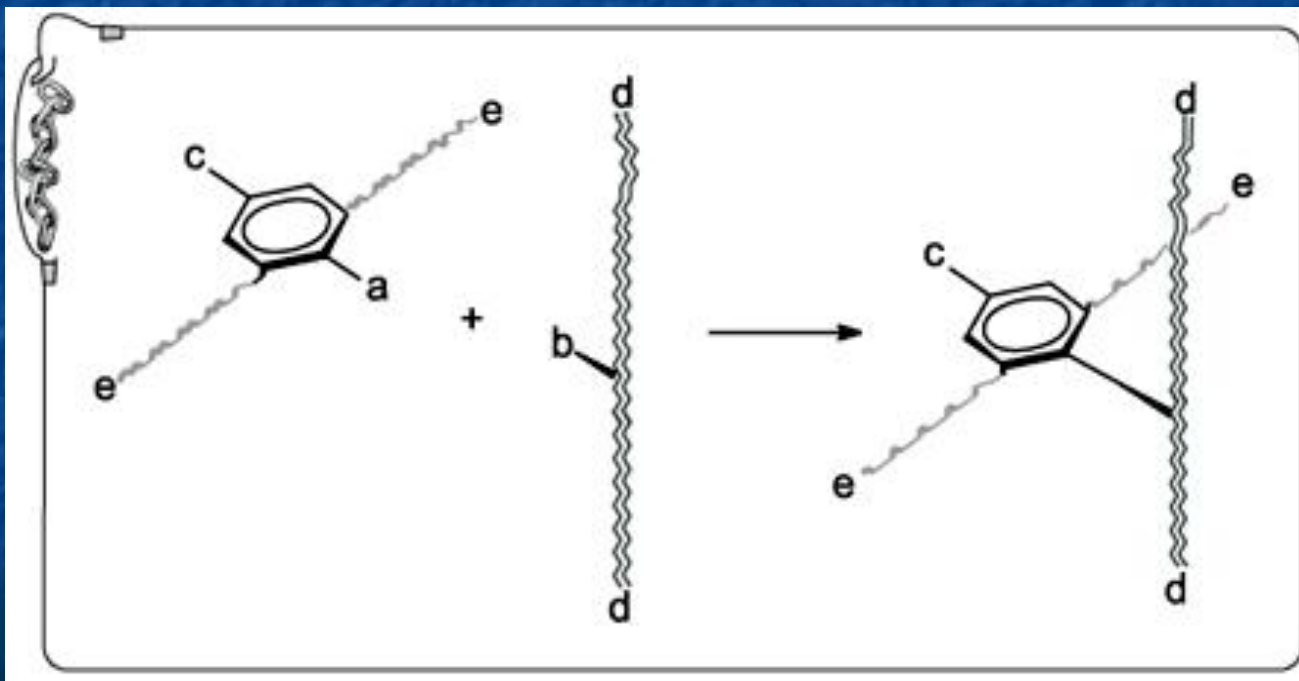
Металлическая модель катенанов

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)

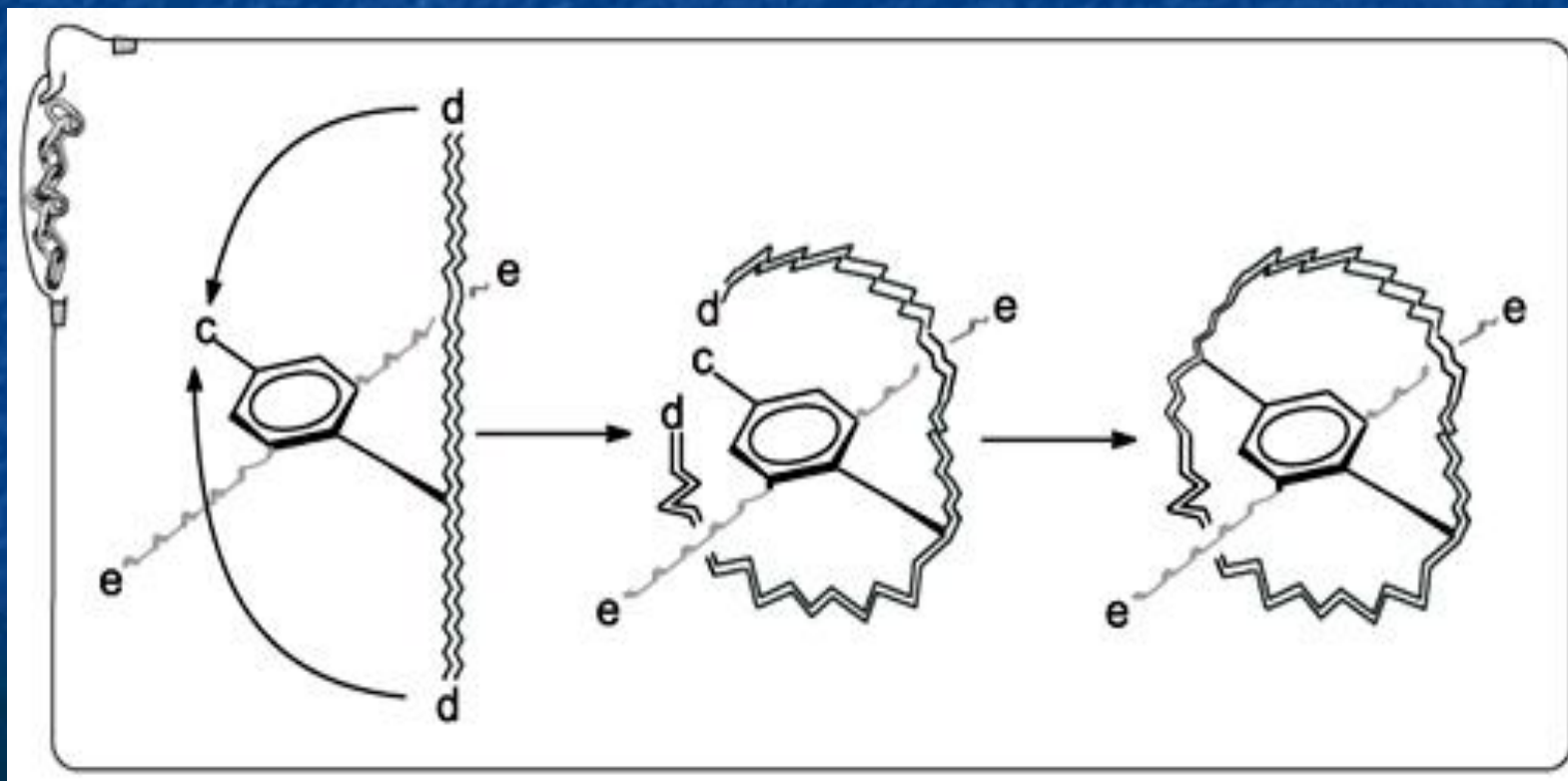
Первый этап: Начало «сборки» катенана:  
волнистыми линиями показаны углеводородные  
«хвосты», а,с,е,д – реакционные группы



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

Второй этап: Образование первого кольца

- Группа c – это аминогруппа ( $\text{NH}_2$ ),
- Группы d – это атомы хлора



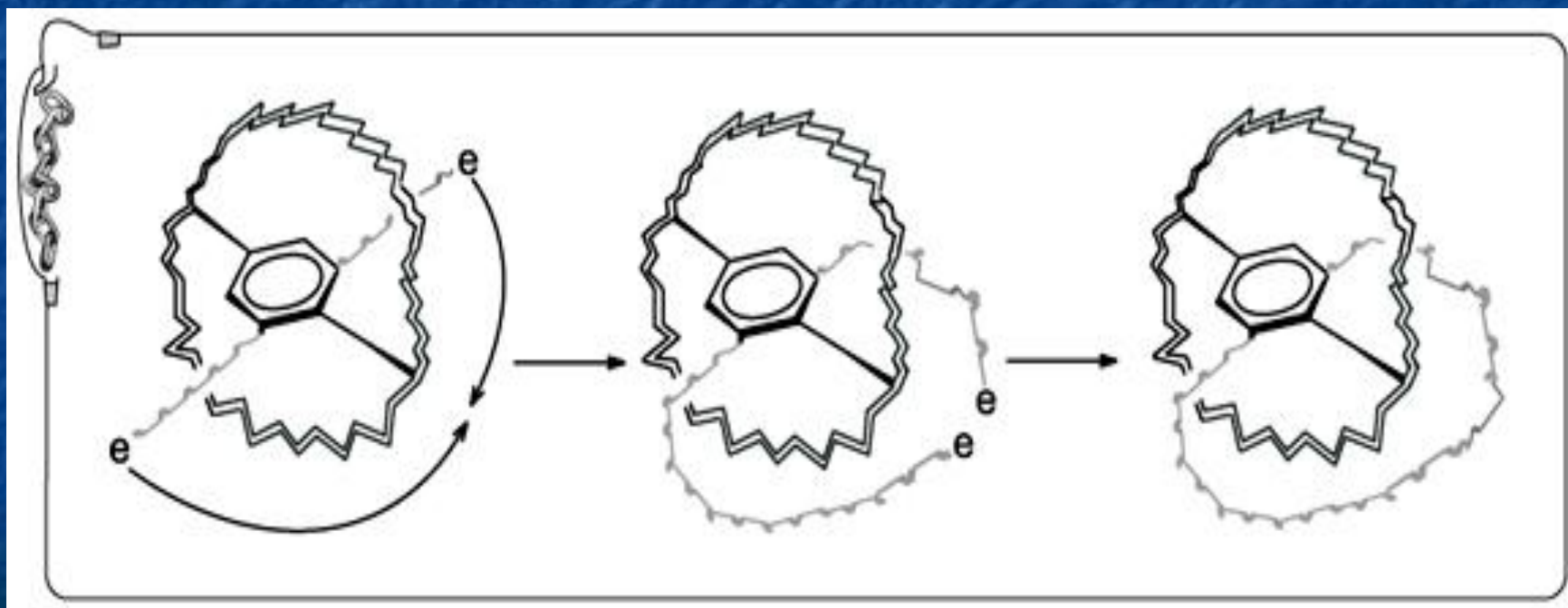
Алехина Е.А.





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

Третий этап: Взаимодействие двух групп e – замыкание второго кольца

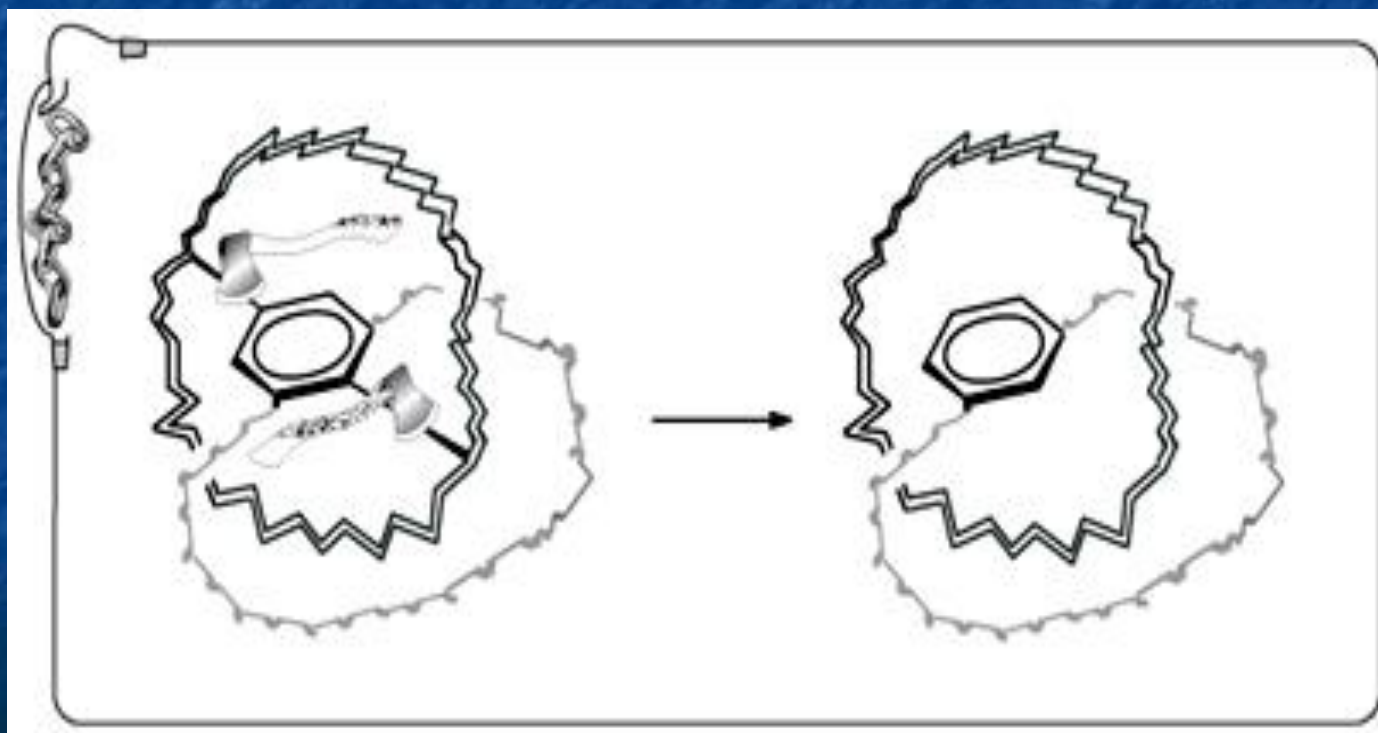


# Схема синтеза катенана

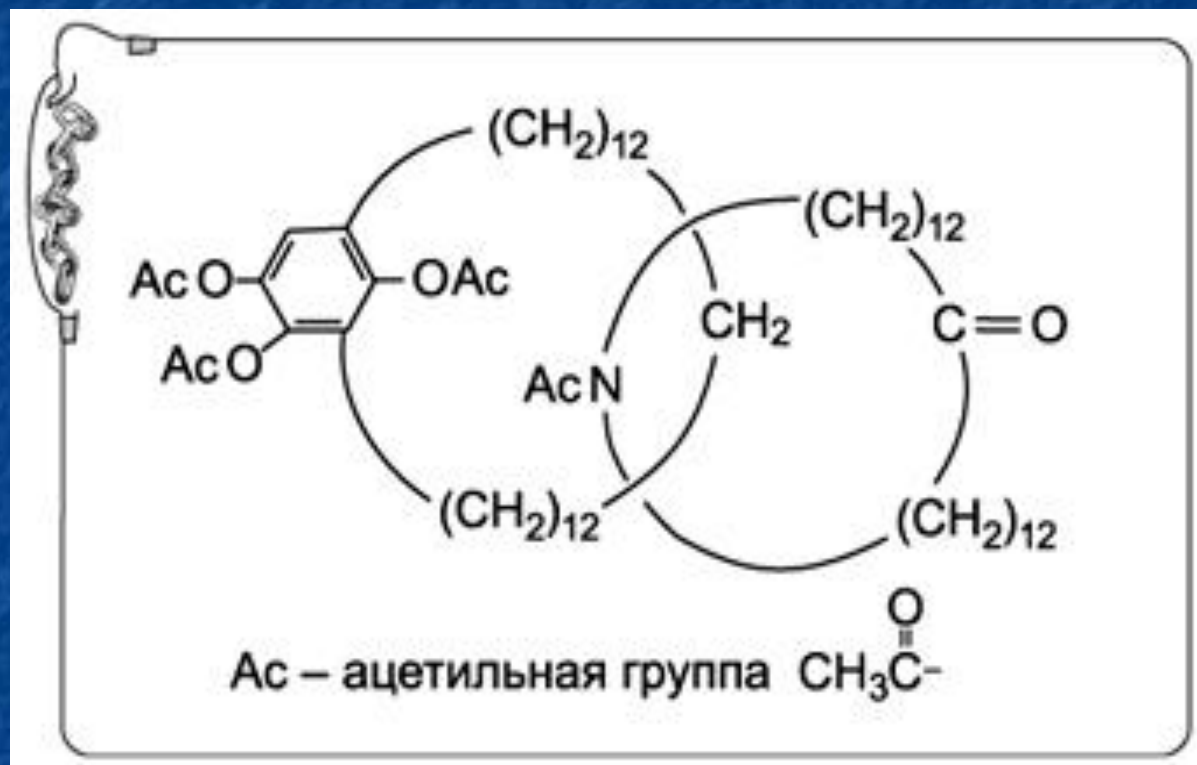
(по Г.Шиллу и А.Лютtringхаусу)

## Четвёртый этап:

Завершение «катенанообразования», удаление перемычек



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

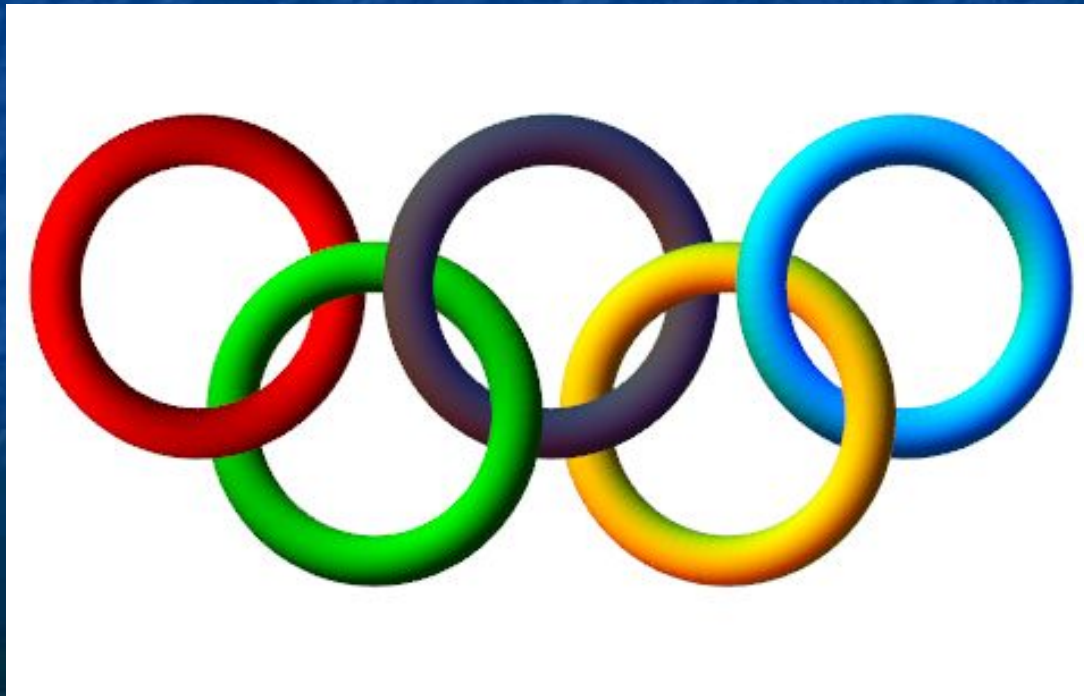


Это первое соединение, которое было синтезировано по способу Г. Шилла и А. Лютtringхауса (1964 г.)  
Алехина Е.А.



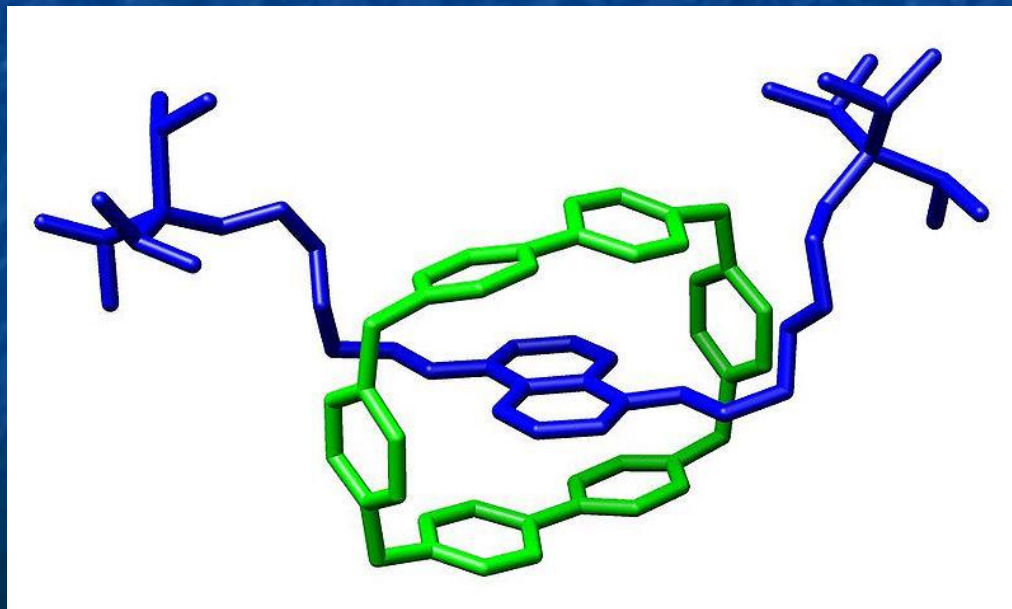
# Олимпиадан

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

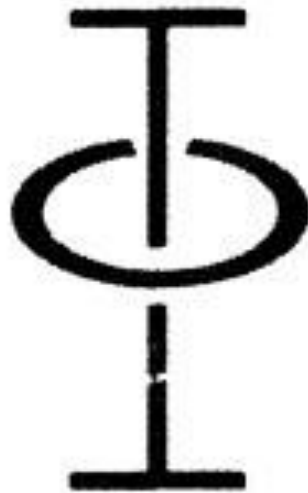
Впервые ротаксан синтезировали в 1967 г.

И. Харрисон и С. Харрисон. США

## Номенклатура ротаксанов



[2]Псевдоротаксан



[2]Ротаксан



[3]Ротаксан

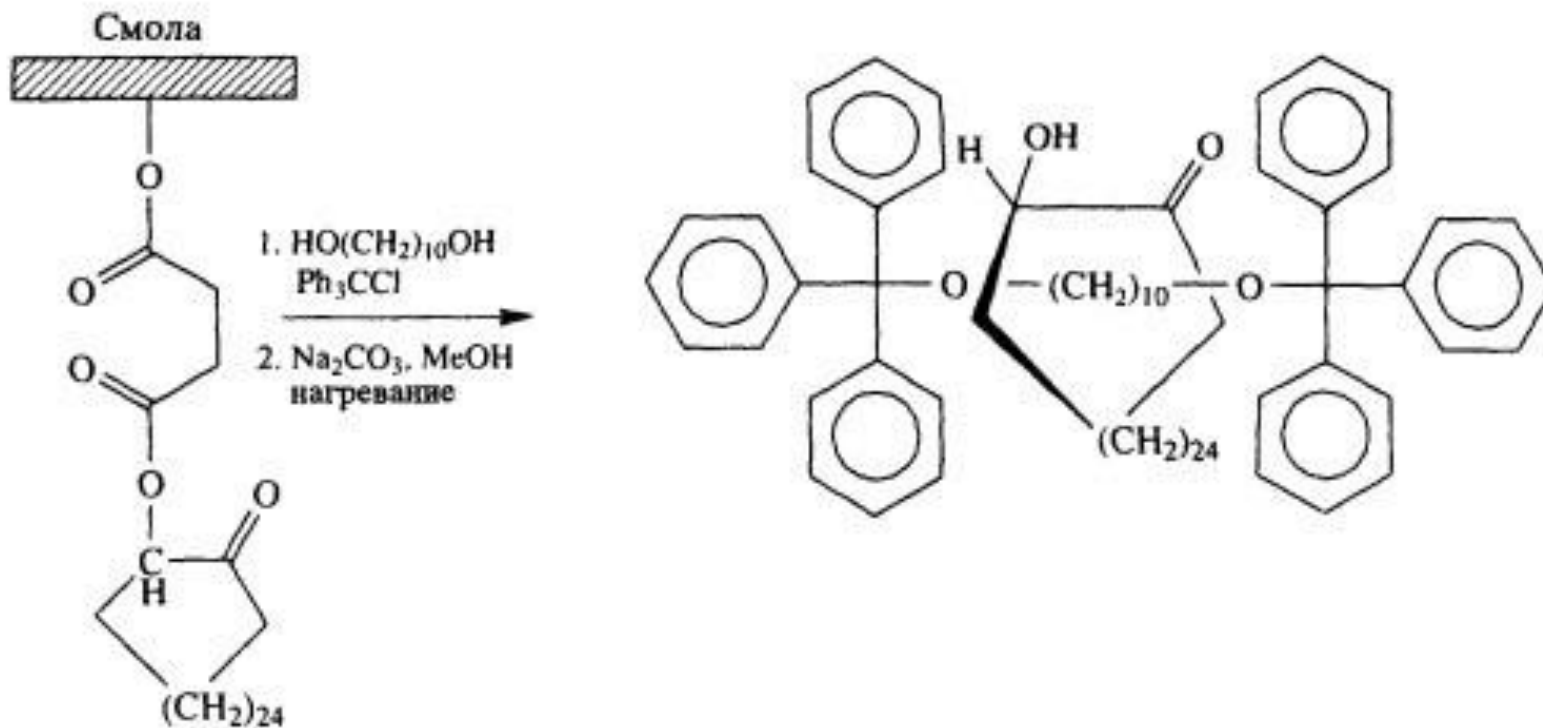


# Синтез ротаксанов

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



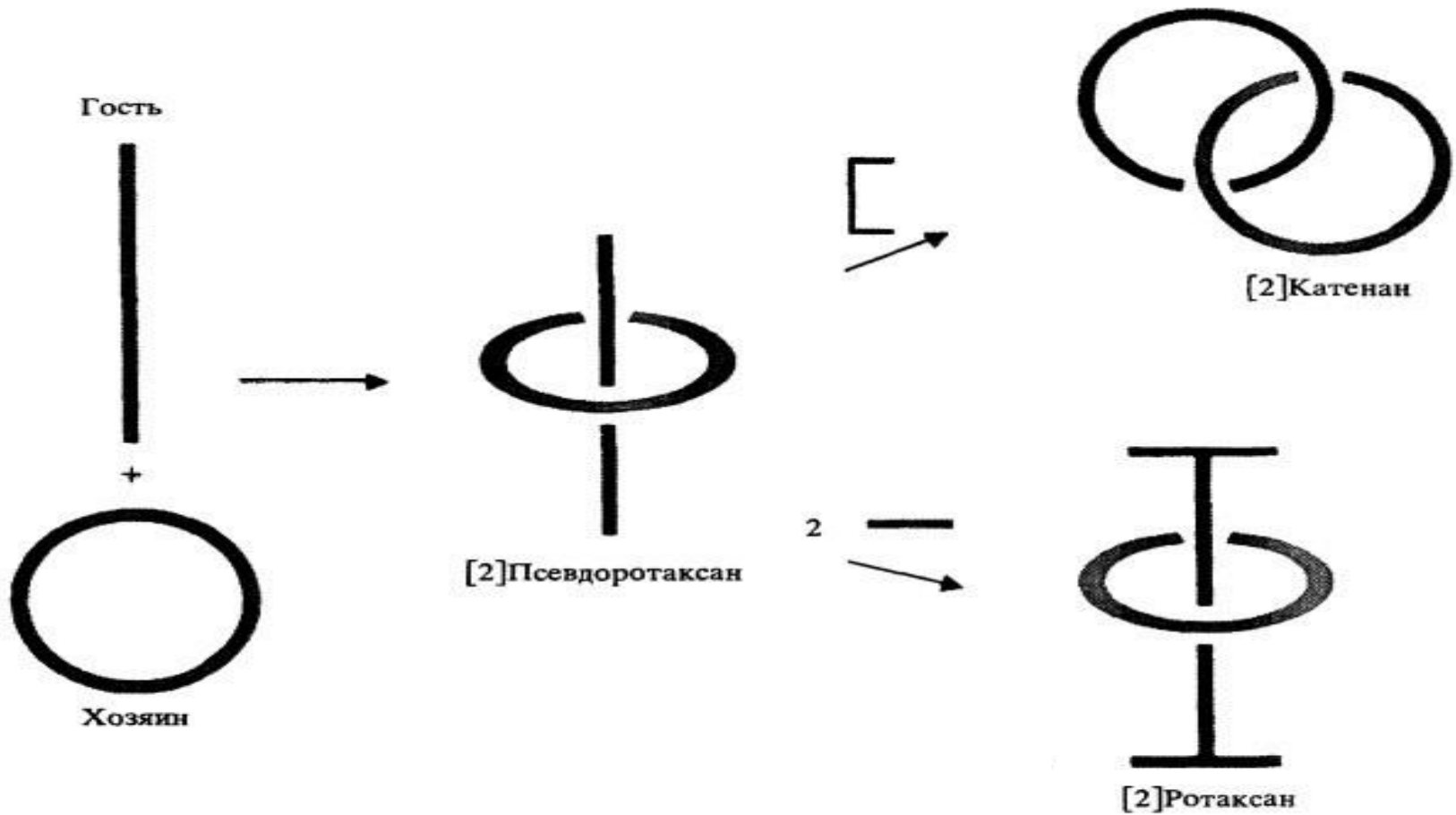
# Статистический синтез ротаксана



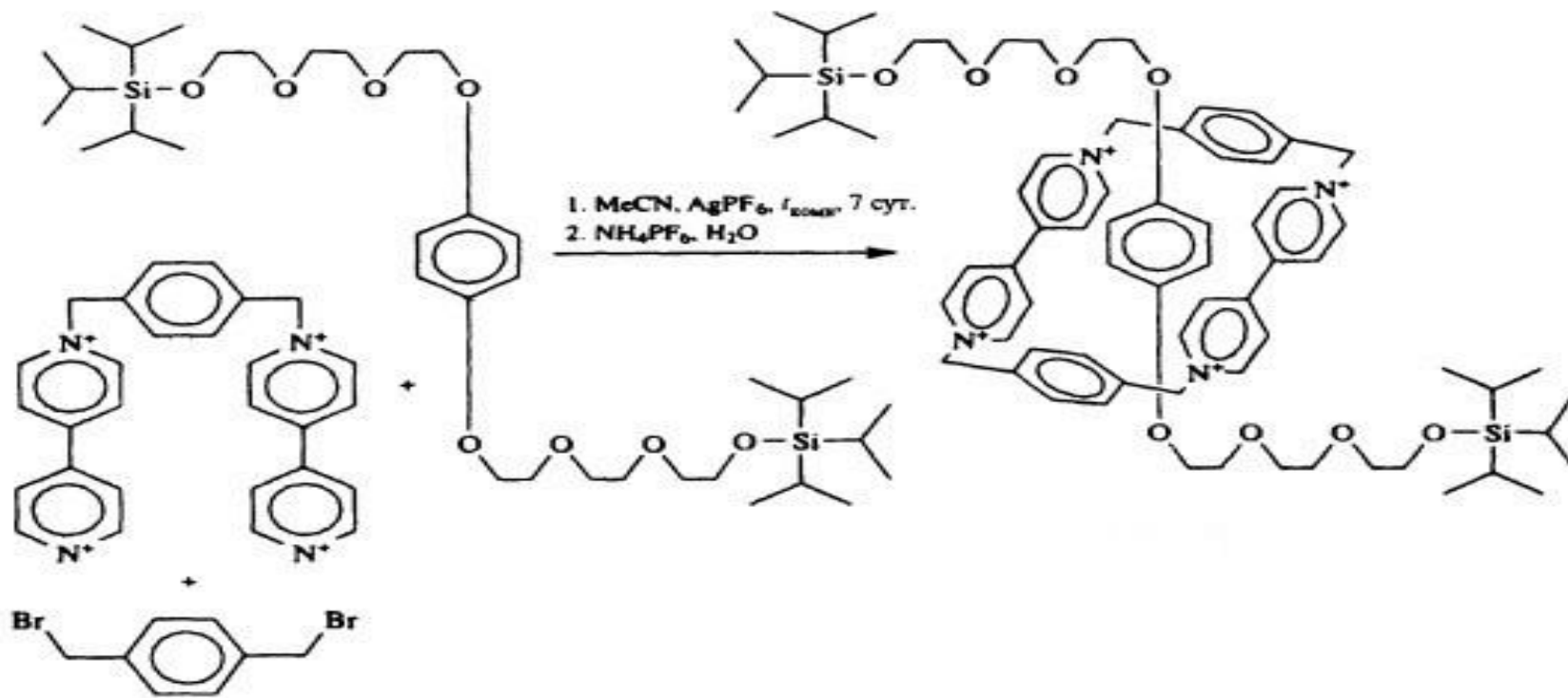
**Рис.2.** Статистический синтез ротаксана на твердой подложке. Ротаксан был получен с выходом 6%



# Синтез ротаксана «ХОЗЯИН-ГОСТЬ»



# Метод «защелкивания»



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

