

В. В. КОРШАК, Г. С. КОЛЕСНИКОВ и А. В. ХАРЧЕВНИКОВА  
**О ПРОДУКТАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА  
С БЕНЗОЛОМ**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 29 IX 1946)

Реакция между 1,2-дихлорэтаном и бензолом в присутствии хлористого алюминия впервые проведена Сильва (1) в 1879 г. Он нашел, что основным продуктом реакции является 1,2-дифенилэтан.

К числу исследований этой реакции, относящихся к последнему времени, принадлежит работа Клебанского и Мироненко (2), которые изучали условия образования и свойства нерастворимых продуктов

Таблица 1

№ опытов	Взято в реакцию хлористого алюминия г	Получено дифенилэтана г	Выход дифенилэтана по дихлорэтану в % от теории	Получено продуктов поликонденсации (смолы) г	Выход смолы по дихлорэтану в % от теории	Удельная вязкость 4% раствора смолы в бензоле	Молекулярный вес смолы
1	67,4	39,7	43,1	37,7	71,9	0,1037	1518
2	13,5	50,0	54,3	23,3	44,4	0,0872	1274
3	6,7	54,3	59,0	15,0	28,6	0,0923	1349

этой реакции, а также работа Дашкевича (3), который искал условия получения максимального выхода 1,2-дифенилэтана.

Мы предприняли данное исследование с целью выяснить влияние соотношения исходных веществ на свойства продуктов поликонденсации.

В первой серии опытов изменялось количество хлористого алюминия при неизменном количестве бензола и дихлорэтана. Время проведения реакции (4,5 часа) и температурные условия (85°) во всех опытах были одинаковы. На каждый опыт бралось 264 г бензола и 50 г дихлорэтана, а хлористый алюминий применялся в различных количествах. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Как видно из табл. 1, уменьшение количества хлористого алюминия ведет к понижению выхода продуктов поликонденсации (смолы). На свойствах образующейся смолы изменение количества хлористого алюминия не сказывается: во всех опытах была получена однородная смола, легко растворимая в бензоле.

Во второй серии опытов постоянными были количества бензола и хлористого алюминия, а количество дихлорэтана изменялось в широких пределах. Условия проведения опытов были в большинстве случаев такими же, как и в первой серии (исключение представляли оп. №№ 5,6 и 7, где продолжительность опыта была меньше, так как реакцию

приходилось прерывать из-за сильного вспенивания реакционной массы). Результаты этой серии опытов сведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, при увеличении количества дихлорэтана выход дифенилэтана уменьшается и, наконец, падает до нуля, а выход

Таблица 2

№ опытов	Количество взятого в реакцию дихлорэтана, г	Молярное отношение б. н.зола к дихлорэтану	Получено дифенилэтана, г	Выход дифенилэтана по дихлорэтану в % от теории	Получено продуктов поликонденсации (смолы), г	Выход смолы в % от теории	Удельная вязкость 4% раствора смолы в бензоле	Молекулярный вес смолы
1	25	13,5	31,4	68,3	6,2	23,6*	0,0833	1 217
2	50	6,7	50,0	54,3	23,3	44,4*	0,0842	1 274
3	100	3,35	63,0	37,0	83,0	79,0*	0,0872	1 293
4	200	1,68	37,2	12,0	162,0	77,2*	0,1435	2 099
5	300	1,10	0	0	209,0	66,4**	Получается нерастворимая в бензоле смола	
6	400	0,84	0	0	267,0	76,1**		
7	500	0,67	0	0	300,0	85,5**		

\* Выход по дихлорэтану.

\*\* Выход по бензолу.

продуктов поликонденсации (смолы) увеличивается. Интересно отметить, что при соотношении, близком к эквивалентному, образуется смола с совершенно другими свойствами, уже нерастворимая в бензоле (оп. №№ 5, 6 и 7), что, повидимому, связано с образованием трехмерных структур за счет „сшивания“ первоначально получающихся линейных полимеров. Нерастворимая в бензоле смола эластична, имеет пористое строение и не растворяется также и в таких растворителях, как дихлорэтан, этиловый и метиловый спирты.

Молекулярный вес продуктов поликонденсации, растворимых в бензоле, определялся вискозиметрически, для чего измерялась вязкость 4% бензольного раствора смолы. Вычисление молекулярного веса производилось по известному уравнению Штаудингера (4).

Для выяснения строения продуктов поликонденсации мы подвергли их расщепительному окислению (5). Попытки окисления действии азотной кислоты и перманганата калия не дали положительных результатов. Более успешным было применение хромовой смеси, при кипячении с которой полученных нами продуктов поликонденсации как растворимых, так и нерастворимых получалась одна и та же бензолдихлоркарбоновая кислота, оказавшаяся терефталевой, которая возгонялась, не плавясь, при 296—300° и была превращена в диметиловый эфир, плавившийся при температуре 139—140° (10).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что продукты поликонденсации, полученные при взаимодействии дихлорэтана с бензолом в присутствии хлористого алюминия и растворимые в бензоле, являются линейными молекулами, состоящими из остатков бензольных колец, соединенных между собою этиленовыми мостиками C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, причем эти мостики находятся в пара-положении друг к другу:



Это соединение можно назвать „полифениленэтилом“ в соответствии с его сокращенной формулой (—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—).

Нерастворимые продукты поликонденсации являются, повидимому, веществами с трехмерными молекулами, образовавшимися из линейных молекул полифенилэтила, вследствие образования поперечных мостиков; отсутствие в продуктах окисления этих нерастворимых соединений соответствующих трикарбоновых кислот скорее всего может быть объяснено незначительным содержанием „поперечных“ связей. Кроме того, может происходить декарбоксилирование трикарбоновых кислот, которые вообще сравнительно легко отщепляют карбоксильную группу (6).

### Обсуждение результатов

Влияние избытка одного из исходных веществ на молекулярный вес продуктов поликонденсации было установлено ранее на ряде примеров (7). Была также разработана теория этого влияния, проверенная на примере реакции поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой при избытке последней (8).

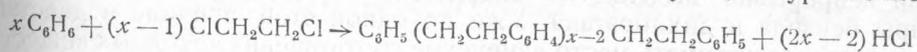
В описанных здесь опытах поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом также достаточно ясно видно, сколь существенно соотношение

Таблица 3

Э	x	M	Э	x	M
0,0	1	78	0,91	11	1 118
0,5	2	182	0,92	12	1 222
0,66	3	286	0,95	20	2 054
0,75	4	390	0,952	21	2 158
0,80	5	494	0,99	100	10 374
0,90	10	1 014	—	—	—

исходных компонентов для результата процесса поликонденсации. Не трудно показать, что образование трехмерной структуры также можно объяснить и предвидеть, исходя из развития высказанных ранее соображений.

Реакция 1,2-дихлорэтана с бензолом, приводящая к образованию полифениленэтила, схематически выражается следующим уравнением:



Следовательно, соотношение исходных компонентов можно представить таким выражением:  $\text{Э} = \frac{x-1}{x}$ , где Э — коэффициент эквивалентности.

Молекулярный вес образовавшегося полифениленэтила будет равен  $M = 104x - 26$ .

В табл. 3 приведены вычисленные нами значения коэффициента эквивалентности (Э) и соответствующие ему величины молекулярного веса (M) и коэффициента полимеризации (x).

Как видно из табл. 3, при значениях коэффициента эквивалентности 0,95, что соответствует молекулярному весу более 2000, основная масса бензола уже вступила в реакцию с образованием цепей полифениленэтила. В этот момент, когда соотношение исходных компонентов становится близким к единице, скорость основной реакции роста цепей сильно падает. Поэтому становится возможной реакция замещения в ортоположении, приводящая к образованию нерастворимых продуктов. Замещение в ортоположение у 1,2-дифенилэтана протекает со скоростью значительно меньшей, чем в пара-, как это

