

В. В. КОРШАК и Н. Г. МАТВЕЕВА

## О ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПРЕПЯТСТВИЯХ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2,6-ДИМЕТИЛ-4-ТРЕТИЧНОГО БУТИЛСТИРОЛА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 IV 1951)

Рассмотрение зависимости способности ненасыщенных соединений к полимеризации от их строения привело одного из нас к выводу, что важнейшим фактором, определяющим наличие или отсутствие этой способности, является количество заместителей у атомов углерода, связанных двойной связью, и их размер (1). Эти стереохимические факторы особенно существенны в случае этиленовых производных, содержащих у этиленовых углеродов четыре, три или два заместителя (2).

Как известно, в большинстве случаев такие вещества не способны полимеризоваться. Исключением являются те из них, у которых эти заместители имеют небольшой размер, например, тетрафторэтилен, винилиденхлорид, изобутилен и т. п. Если же заместитель достаточно велик, как, например, фенильная группа, то все замещенные этилена, начиная с дифенилэтилена, оказываются неспособными к полимеризации. Дифенилэтилен оказывается способным лишь к началу полимеризации, которая обрывается на стадии димера под воздействием тех же стереохимических факторов (3). Лишь монофенилэтиленстирол оказывается веществом, весьма склонным к полимеризации.

Поэтому представляло интерес выяснить, не может ли привести к потере способности полимеризоваться наличие заместителей в молекуле стирола рядом с винильной группой.

Описанные в литературе монозамещенные орто-стиролы легко полимеризуются, как это было установлено на примере *o*-фторстирола (4), *o*-хлорстирола (5), *o*-бромстирола (6), *o*-метилстирола (7), *o*-метоксисти-рола (4), *o*-аминостирола (6), а также дизамещенных, имеющих один из заместителей в орто-положении, как 2,3-; 3,4-; 2,5-дихлорстиролы (8), 2,4-; 2,5-диметилстиролы (9), 2-метил-4-метокси-5-изопропилстирол (10),  $\alpha$ -винилнафталин (7).

Из числа орто-дизамещенных стиролов известен лишь 2,6-дихлорстирол, который полимеризуется при освещении ультрафиолетовыми лучами (8), и 2,4,6-триметилстирол, который не полимеризуется (13). Мы попытались выяснить, насколько будет препятствовать полимеризации наличие двух метильных групп в орто-положении к винильной группе.

С этой целью нами был получен 2,6-диметил-4-третичный бутилстирол и исследована его способность к полимеризации. Исходным продуктом для синтеза явился 2,6-диметил-4-третичный бутилацетофенон, который восстанавливался до 2,6-диметил-4-третичного бутилфенилметилкарбинола, дегидратация которого и привела к получению

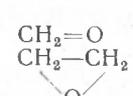
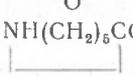
желаемого 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола. Восстановление 2,6-диметил-4-третичного бутилацетофенона проводилось при нагревании с изопропилатом алюминия до кипения в течение 2,5 час. с последующей медленной отгонкой изопропилового спирта и ацетона. В конце отгонки происходила одновременно дегидратация карбинола и сразу получался желаемый стирол. После перегонки был получен продукт с т. кип. 74—76° при 3 мм рт. ст. Выход 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола составил 36% от теоретического.

Полученный стирол был подвергнут различной обработке с целью превращения его в полимер. Для этого он нагревался как в чистом виде, так и с прибавлением перекиси бензоила. Далее он был подвергнут действию прямого солнечного света и, наконец, обрабатывался такими катализаторами, как фтористый бор или хлористый алюминий, при охлаждении до  $-15 \div -25^\circ$ . В результате оказалось, что 2,6-диметил-4-третичный бутилстирол не подвергается фотохимической полимеризации, он также не изменяется при нагревании с перекисью бензоила, т. е. оказывается почти совершенно неспособным к радикальной полимеризации, инициируемой, как известно, соединениями или воздействиями энергетического порядка, вызывающими образование свободных радикалов, как это было показано С. С. Медведевым (11) и другими. Лишь при нагревании до 200° в течение 200 час. нам удалось получить очень низкомолекулярный полимер.

Более успешным оказалось применение катализаторов, вызывающих, как известно, ионную полимеризацию (12). В присутствии фтористого бора или хлористого алюминия в растворе четыреххлористого углерода при охлаждении ниже  $-15^\circ$  легко происходила полимеризация, приводившая к образованию полимерного 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола, который представляет стекловидный продукт или белый порошок, плавящийся при 130—140°.

Таким образом, 2,6-диметил-4-третичный бутилстирол представляет пример замещенного стирола, у которого почти полностью потеряна способность к радикальной полимеризации. Как известно, сам стирол представляет соединение, способное полимеризоваться и по радикальному и по ионному механизму, чем он отличается от большинства других винильных производных, которые обычно в зависимости от строения полимеризуются по какому-либо одному механизму, как это показано в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

| Мономеры полимеризуются по  |   |  |
|---|---|--|
| радикальному механизму  | ионному механизму   | гидролитическому механизму   |
| $\text{CH}_2=\text{CHCl}$<br>$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$             | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$<br>$\text{CH}_2=\text{CHOR}$                              | $\text{CH}_2=\text{O}$<br>$\text{CH}_2-\text{CH}_2$<br> |
| $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$<br>$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$<br>$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ | $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$<br>                 |

Из рассмотрения табл. 1 можно сделать вывод, что введение двух метильных групп в фенильное ядро стирола в орто-положение к винильной группе дает такой же результат, как и введение одной

метильной группы в  $\alpha$ -положение в винильную группу. Подтверждение этой мысли можно получить, сравнив синтезированный нами 2,6-диметил-4-третичный бутилстирол с  $\alpha$ -метилстиролом: оба эти соединения почти совсем потеряли присущую незамещенному стирилу способность к радикальной полимеризации.

Причина подобного явления, очевидно, лежит в стереохимических факторах. Введение этих метильных групп создает пространственные препятствия для процесса полимеризации, которые не в состоянии

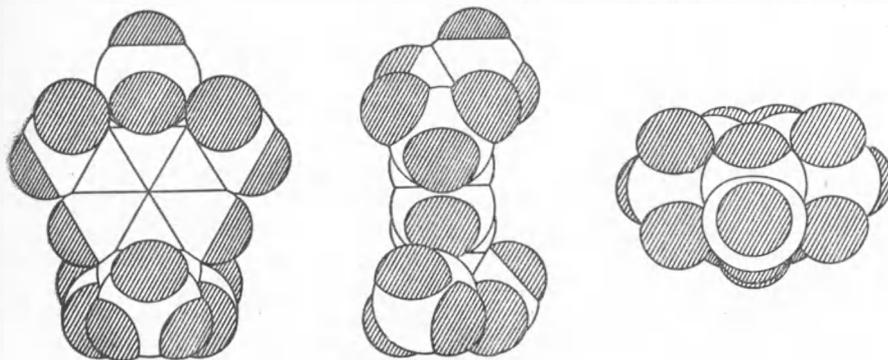


Рис. 1. Стереохимическая модель 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола

преодолеть свободный радикал, являющийся зародышем, начинающим процесс полимеризации в случае радикального механизма. Однако эти пространственные препятствия не мешают процессу полимеризации, если он протекает по ионному механизму, как можно видеть на примере двух вышеупомянутых стирилов. Очевидно, ионная полимеризация менее чувствительна к пространственным препятствиям или же позволяет легче их преодолевать.

Не исключено, что причина этого различия связана с тем общеизвестным фактом, что сфера действия полярных и неполярных сил сильно изменяется с изменением расстояния, ибо неполярные силы слабеют с расстоянием как  $1/r^6$ , а полярные силы только как  $1/r^2$ , где  $r$  — расстояние между центрами притяжения.

На этом основании можно считать, что для одних и тех же атомов сила взаимодействия на некотором расстоянии будет сильно отличаться в зависимости от того, будет ли она полярна по своей природе или неполярна. В первом случае при наличии полярных сил взаимодействия, что мы имеем при ионной полимеризации, когда присоединяющиеся атомы являются противоположно заряженными ионами, силы междуатомного притяжения будут проявляться на значительно большем расстоянии, чем во втором случае при наличии неполярных сил взаимодействия, что мы имеем при радикальной полимеризации.

Особенно наглядно влияние заместителей на подвижность винильной группы и ее доступность для других атомов видна на стереохимической модели 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола, изображенной на рис. 1.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступило  
10 IV 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 180. <sup>2</sup> В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 269 (1949).  
<sup>3</sup> В. В. Коршак и К. К. Самплавская, ДАН, 59, 497 (1948); ЖОХ, 18, 1470

(1948). <sup>4</sup> C. S. Marvel and D. W. Hein, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1895 (1948).  
<sup>5</sup> R. N. Wiley and N. R. Smith, *Journ. Polymer Sci.*, **3**, 444 (1948). <sup>6</sup> П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина, *ЖОХ*, **9**, 845 (1939). <sup>7</sup> П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина, *ЖОХ*, **5**, 555 (1935). <sup>8</sup> C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, H. W. Johnston, J. H. Saunders and J. D. Joung, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **68**, 861 (1946). <sup>9</sup> C. S. Marvel, J. H. Saunders and C. G. Overberger, *ibid.*, **68**, 1085 (1946). <sup>10</sup> R. L. Frank, C. E. Adams, R. E. Allen and R. S. Smith, *ibid.*, **68**, 1365 (1946). <sup>11</sup> С. С. Медведев, *Пром. орг. хим.*, **3**, 472 (1937); С. С. Медведев, О. Корицкая и Е. Алексеева, *ЖФХ*, **17**, 391 (1943); С. С. Медведев и П. Цейтлин, *ЖФХ*, **18**, 13 (1944). <sup>12</sup> C. C. Price, *Advancing Front in Chemistry*, **5**, 1945, p. 39. <sup>13</sup> A. Klages и P. Allendorf, *Ber.*, **31**, 993 (1898).