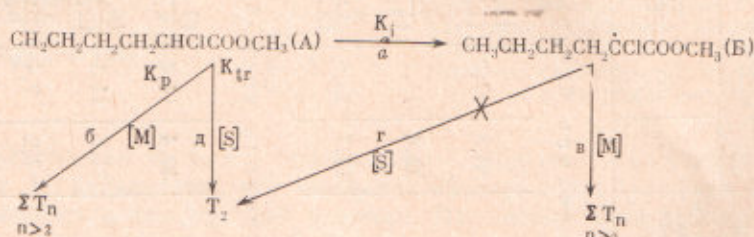


Член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА,
А. Б. ТЕРЕНТЬЕВ, П. С. ИКОННИКОВ

КОНСТАНТЫ ПЕРЕДАЧИ В ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
МЕТИЛХЛОРАЦЕТАТОМ.
СТЕПЕНЬ ПЕРЕГРУППИРОВКИ РАДИКАЛОВ

Ранее нами и С. Н. Аминовым впервые была описана перегруппировка радикалов с 1,5-миграцией атома водорода в процессе теломеризации (¹). При изучении частных констант передачи в теломеризации этилена оксалилхлоридом (²) и стирола (³), метилметакрилата (⁴) и винилацетата (⁵) бромтрихлорметаном авторы наблюдали немонотонный ход констант и предположили, что эти аномалии можно объяснить внутримолекулярными взаимодействиями соответствующих теломерных радикалов. В работах (^{6, 7}) была дана оценка относительной степени перегруппировки радикалов, образующихся в процессе теломеризации этилена циклогексаном (⁶) и четыреххлористым углеродом в газовой фазе (⁷). Нами изучена теломеризация этилена метилхлорацетатом (⁸). Было показано, что в процессе теломеризации имеет место перегруппировка радикалов, в результате чего образуются два ряда теломеров по схеме:



где [M] и [S] — молярные концентрации этилена и метилхлорацетата, T_n — теломеры строения $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CHCISOOSCH}_3$, $n = 1 \div 12$; T_n' — теломеры строения $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CISOOSCH}_3$, $n = 2 \div 12$.

C₄H₉

Таблица 1

T, °C	C · 10 ³ *	Число мономерных единиц в радикале						C _i **	r***
		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6		
90	C _n	6,1 ± 0,2	12,1 ± 0,5	21,7 ± 0,8	24,5 ± 1,0	25,8 ± 1,3	25,7 ± 1,3	2,75	0,985
	C _n '	—	—	7,9 ± 0,3	16,2 ± 1,0	20,6 ± 0,9	22,8 ± 1,0		
	C _n ^{обш}	6,3 ± 0,2	11,6 ± 0,4	18,8 ± 0,8	19,9 ± 1,1	20,9 ± 1,0	23,0 ± 1,4		
	C _n ^{обш}	—	—	9,1 ± 0,4	16,3 ± 0,7	18,5 ± 0,8	21,6 ± 1,2		
120	C _n	6,3	4,8	12,6	17,3	18,6	21,6	—	—
	C _n '	—	—	—	—	—	—		
	C _n ^{обш}	—	—	—	—	—	—		
	C _n ^{обш}	—	—	—	—	—	—		

* C_n —, C_n' и C_n^{обш} — частные константы для нормального, изо- и суммарного рядов теломеров. Даны средние значения из 9 (при 90°) и 11 (при 120°) опытов.

** C_i — константа перегруппировки радикала с n = 2 в мол/л.

*** r — коэффициент корреляции для C_i.

Таблица 2

№№ опытов	[S] _{нач} кмол	[M] _{нач} кмол	[M] _{сп} мол/л	КМ, %	К _S , мол. %	[M]/[S] средн.	Весовой выход теломеров в %, рассчит. на телоген	Содержание теломеромологов с n мономерных единиц, мол. %								С _n 40°							
								Т ₁	Т ₂	Т ₃ ' / Т ₃	Т ₄ ' / Т ₄	Т ₅ ' / Т ₅	Т ₆ ' / Т ₆	ΣТ' _n / ΣТ _n	C ₁	C ₂	C ₃ ' / C ₃	C ₄ ' / C ₄	C ₅ ' / C ₅	C ₆ ' / C ₆			
																					T ₁	T ₂	T ₃
90° С, перекись бензоила 0,30 мол. %																							
1	88,56	10,71	0,918	28,7	1,4	0,10	2,3	36,8	17,2	11,6 / 11,4	10,0 / 3,7	4,3 / —	— / —	3,2 / 1,8	5,8	10,2	6,6 / 20,7	13,3 / 20,6	— / —	— / —	— / —	— / —	
5	76,19	18,57	1,587	29,0	2,2	0,21	4,0	23,4	15,9	9,6 / 14,3	11,2 / 7,1	6,4 / 3,5	3,4 / 1,5	2,6 / 1,1	6,4	12,4	8,5 / 22,7	19,0 / 24,4	22,4 / 28,3	27,5 / 28,6	— / —	— / —	
9	54,52	27,50	2,485	19,2	2,3	0,46	4,7	13,7	13,0	5,7 / 13,5	8,6 / 9,0	6,6 / 6,2	4,4 / 3,6	9,0 / 6,7	7,3	15,3	9,2 / 24,3	19,8 / 25,1	22,6 / 27,7	22,5 / 24,7	— / —	— / —	
120° С, перекись трет.-бутила 0,70 мол. %																							
1	76,75	9,28	0,855	15,8	0,8	0,11	1,3	40,4	14,0	17,5 / 8,2	9,5 / 2,8	3,8 / —	— / —	2,4 / 1,4	7,5	12,4	12,3 / 21,5	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
5	88,65	21,78	1,806	34,1	2,5	0,21	4,6	21,6	14,1	10,9 / 12,0	11,0 / 6,7	7,3 / 3,9	4,3 / 1,9	4,5 / 1,8	5,8	11,2	8,4 / 17,6	14,3 / 18,5	17,4 / 22,1	22,2 / 20,1	— / —	— / —	— / —
11	53,50	50,36	4,283	29,9	4,8	0,82	11,2	7,2	7,4	3,8 / 9,7	6,1 / 8,4	5,9 / 6,7	5,4 / 5,9	15,4 / 18,1	6,4	12,4	9,5 / 20,3	18,7 / 22,4	23,2 / 22,8	26,7 / 28,7	— / —	— / —	— / —

Примечание. В таблице приведены результаты выборочных опытов. КМ и К_S — соответственно конверсии по мономеру и по телогену. ΣТ'_n и ΣТ_n — сумма всех идентифицированных теломеров выше последнего указанного в таблице соответственно для изо- и нормального рядов.

Первые пять теломеров T_n и T_1' были идентифицированы методами г.ж.х. по заведомо полученным образцам, остальные — по соблюдению линейной зависимости логарифмов времен удерживания от молекулярного веса. Для каждого ряда в отдельности по формуле (9) были вычислены C_n (для ряда T_n) и C_n' (для ряда T_n') (см. табл. 1, 2 и рис. 1).

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что для каждого ряда имеет место монотонное возрастание C_n и C_n' , причем C_3/C_4 , $C_5'/C_6' \approx 1$, т. е. по мере удаления от функциональной группы свойства растущих радикалов становятся близкими.

Как видно из данных табл. 1, изменение температуры реакции от 90 до 120° практически не влияет на величину C_n и C_n' . Для низших теломеров наблюдается существенная разница в C_n и C_n' . Так, $C_3/C_3' = 2,8$, $C_4/C_4' = 1,3$, но при $n > 4$ $C_n/C_n' \approx 1$. Это отражает существенную разницу в полярных свойствах радикалов А и Б (схема 1). Радикал Б значительно более электрофилен, чем радикал А, что затрудняет передачу цепи с исходным электрофильным телогеном (схема 1г). Поскольку $C_3/C_3' = 2,8$, то можно ожидать, что $C_2/C_2' \gg 2,8$, т. е. доля T_2 , образованная из радикала Б за счет передачи цепи (схема 1г), должна быть мала по сравнению с количеством T_2 , которое образуется из радикала А (схема 1д).

Из схемы 1 а, б для оценки константы перегруппировки C_i радикала А следует соотношение (6)

$$C_i = k_i/k_p = [M] \sum_{n>2} T_n' / \sum_{n>2} T_n.$$

C_i была рассчитана по методу наименьших квадратов. Полученные данные (табл. 1) показывают, что константа изомеризации существенно растет с повышением температуры реакции. Изученный нами пример впервые дал возможность сопоставить константы передачи цепи для ряда неперегруппированных и перегруппированных радикалов, образующихся в процессе теломеризации. Суммируя выходы теломеров с одинаковым молекулярным весом, мы вычислили $C_n^{общ}$ для полученного ряда (табл. 1). Из рис. 1 видно, что вместо монотонного возрастания $C_n^{общ}$, что следовало бы ожидать при нормальной теломеризации, на графике имеется аномальная точка (в данном случае минимум), после которой начинается обычный ход констант.

Полученные результаты показывают, что перегруппировка отражается на ходе общих констант передачи нарушением монотонности хода констант, что может быть использовано для обнаружения и исследования перегруппировки радикалов в процессе теломеризации; точка перегиба на кривой показывает, какой именно радикал подвергается перегруппировке.

Метилхлорацетат был высушен над цеолитом марки СаА и перегнан в токе сухого азота. Чистота продукта подтверждена методом г.ж.х. Для опытов использовали этилен высокой чистоты (основная фракция 99,94%, содержание кислорода не более 0,003 масс. %). В качестве инициаторов использовали перегнанную перекись трет.-бутила (ПТБ) при 120°, и перекись бензоила (ПБ), очищенную перекристаллизацией, при 90°. В основной массе опытов автоклав заполняли телогеном на 70%. Опыты с заполнением автоклава на 50, 60 и 80% показали, что в этих пределах степень заполнения не влияет на величину констант C_n , C_n' и C_i .

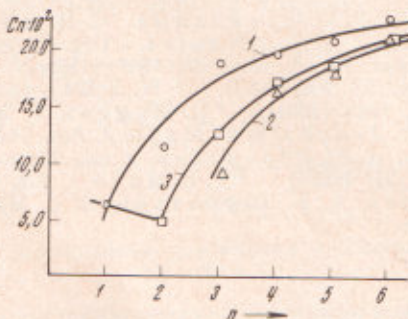


Рис. 1. Зависимость частных констант передачи цепи от числа мономерных единиц в молекуле теломера: для ряда теломеров нормального строения (1), для ряда перегруппированных теломеров (2) и суммарно ряда теломеров (3).

Методика экспериментов и расчета хроматограмм и частных констант аналогична описанной ранее ⁽¹⁰⁾.

Анализ продуктов реакции вели методом г.ж.х., причем теломеры до $n = 6$ анализировали при 120, 180 и 200° на колонке целит-545 (80—100 меш) — сополимер-3 (10%), длина 200 см; теломеры с $n > 6$ анализировали с предварительной отгонкой исходного телогена при 220 и 250°, на колонке хромосорб W (60—80 меш) — сополимер-3 (12%); длина 100 см; газ-носитель — гелий, детектирование по теплопроводности.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Х. Фрейдлина, С. Н. Аминов, А. Б. Терентьев, ДАН, 156, 1133 (1964). ² D. R. Napier, J. Org. Chem., 1965, 1305. ³ N. J. Kirkham, J. C. Robb, Trans. Farad. Soc., 57, 1757 (1961). ⁴ J. C. Robb, E. Senogles, Trans. Farad. Soc., 58, 708 (1962). ⁵ W. J. Bengough, R. A. M. Thomson, Trans. Farad. Soc., 57, 1928 (1961). ⁶ C. Hugget, T. R. Walton, Polymer Preprints, 5, 106 (1964). ⁷ V. Jaacks, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 87, 3371 (1965). ⁸ Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев и др., Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 11, 241 (1966). ⁹ F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 3689 (1948). ¹⁰ Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Н. С. Иконников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 554.