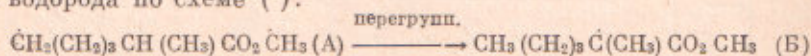


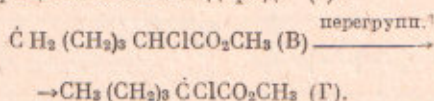
А. Б. ТЕРЕНТЬЕВ, Н. С. ИКОННИКОВ,
член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

КОНСТАНТЫ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И СТЕПЕНЬ ПЕРЕГРУППИРОВКИ РАДИКАЛОВ В ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА МЕТИЛПРОПИОНАТОМ

Определение частных констант передачи цепи $C_n = K_n / K_p$ в теломеризации этилена метилпропионатом представляет большой интерес, так как эта реакция включает перегруппировку радикалов с 1,5-миграцией атома водорода по схеме ⁽¹⁾:



Сопоставление констант передачи цепи для ряда перегруппированных и неперегруппированных радикалов известно лишь на одном примере — теломеризации этилена метилхлорацетатом ⁽²⁾, в процессе которой также имеет место перегруппировка с 1,5-миграцией атома водорода ⁽³⁾:



Было показано ⁽²⁾, что кривая зависимости общих констант передачи $C_n^{\text{общ}}$, определенных суммированием

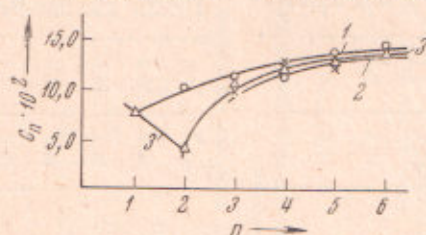


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость частных констант передачи цепи от числа мономерных единиц в молекуле теломера для неперегруппированного (1), перегруппированного (2) и суммарного рядов теломеров (3). Данные приведены для опытов, проведенных при температуре 120°С

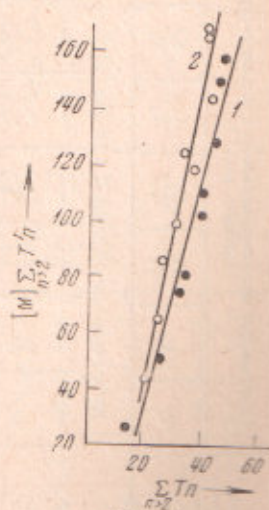
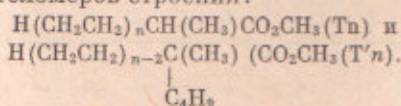


Рис. 2

Рис. 2. Наклон прямых определяет значение C_n , соответственно для 90° (1) и для 120° (2)

выходов как неперегруппированных, так и перегруппированных теломеров равного молекулярного веса, от n (числа мономерных единиц в теломере) имеет минимум при $n = 2$, что соответствует радикалу, претерпевающему перегруппировку. Высказано предположение ⁽²⁾, что немонотонность хода общих констант передачи цепи может быть использована для обнаружения и исследования перегруппировки радикалов в процессе теломеризации, а точка перегиба на кривой в координатах $C_n^{\text{общ}} - n$ позволяет идентифицировать перегруппировывающийся радикал. Представляло интерес проверить общность такого подхода на примере теломеризации этилена метилпропионатом. В результате перегруппировки радикалов и в этом процессе образуются два ряда теломеров строения:



6	69,80	32,50	2,915	20,5	2,1	0,42	4,9	16,9	8,9	8,1	6,1	5,0	14,0	8,5	11,5	11,2	13,5	13,5	15,0
									7,6	5,8	5,1	4,0	9,6			13,0	13,0	15,7	17,5
7	70,48	38,92	3,482	21,1	2,0	0,50	5,5	11,8	5,7	6,0	5,2	4,8	19,6	6,7	8,5	8,0	10,1	10,7	12,2
									6,4	5,7	5,3	4,4	18,3			9,5	10,2	11,7	13,0
8	70,26	45,35	4,166	16,7	1,9	0,60	5,1	12,7	6,1	6,0	4,7	4,0	19,0	8,7	11,8	10,9	13,0	12,3	12,6
									7,3	6,0	5,3	4,0	17,2			13,5	13,6	14,7	15,9
9	59,93	44,64	4,110	15,8	2,0	0,69	5,5	12,1	6,2	6,0	5,2	4,3	19,0	9,5	12,8	12,4	14,5	15,4	15,6
									7,0	5,7	5,2	4,4	17,5			14,7	14,5	16,4	17,3

* КМ и КS — конверсии по мономеру и телогену, соответственно.

** $\Sigma T_n'$ и ΣT_n — сумма всех высших теломеров, выше последнего указанного в таблице, соответственно для ряда перегруппированных и перегруппированных теломеров.

Таблица 2

Телоген	T, °C	$C_n \cdot 10^2$	Число мономерных единиц в теломере						$C_3^{обм}/C_1$	C_4^b	r ^в	SF	Источ-ник
			1	2	3	4	5	6					
CH ₃ CH ₂ COOCH ₃	120	C _n	7,8±0,4	10,1±0,7	11,2±0,9	11,8±0,7	13,9±0,7	14,6±0,8					
CH ₃ CH ₂ COOCH ₃	120	C _n	—	—	10,0±0,6	12,4±0,5	12,4±0,6	13,7±0,5	4,36	5,15	0,973	9,37	
CH ₃ CH ₂ COOCH ₃	120	C _n ^{обм}	7,8	4,3	10,6	12,2	13,0	14,1					
CH ₃ CH ₂ COOCH ₃	90	C _n	6,3±0,2	9,2±0,3	9,2±0,4	9,3±0,6	10,8±0,7	13,4±1,0					
CH ₃ CH ₂ COOCH ₃	90	C _n	—	—	6,7±0,2	8,6±0,4	10,0±0,4	11,4±0,6	4,24	4,27	0,985	10,8	
CH ₃ CH ₂ COOCH ₃	90	C _n ^{обм}	6,3	4,2	7,8	8,9	10,3	12,3					
ClCH ₂ COOCH ₃	90	C _n ^{обм}	5,9	5,5	12,0	16,8	22,4	23,4	2,03	2,75	0,985	4,13	(^в)
ClCH ₂ COOCH ₃	90	C _n	19,0±1,0	69,0±3,0	94,0±6,0	—	—	—	4,95	—	—	—	(^в)
CCl ₃ COOCH ₃	90	C _n	10,0±1,0	170,0±7,0	277,0±14,0	—	—	—	27,7	—	—	—	(^в)

а C_n, C_n^в и C_n^{обм} — частные константы передачи цепи для перегруппированного, перегруппированного и суммарного рядов теломеров. Даны средние арифметические значения и средние квадратические ошибки. б C_i — константа перегруппировки радикала с n = 2 (в мол/л). в r — коэффициент корреляции для C_i 0,1% вероятности. г S — стандартная ошибка вычисления.

Мы определили частные константы передачи цепи перегруппированных радикалов (C_n'), неперегруппированных радикалов (C_n) и общие константы передачи ($C_n^{\text{общ}}$), полученные результаты представлены на табл. 1 и 2 и рис. 1.

Как и в случае метилхлорацетата, C_n и C_n' с увеличением n монотонно возрастают (см. табл. 1 и 2 и рис. 1). В то же время на графике зависимости $C_n^{\text{общ}}$ от n (рис. 1) виден минимум при $n = 2$, т. е. и в этом случае характер зависимости $C_n^{\text{общ}}$ от n подтверждает, что точка перегиба при $n = 2$ связана с перегруппировкой радикалов.

Из полученных данных была рассчитана по методу наименьших квадратов (см. рис. 2) константа перегруппировки (⁴) $C_i = [M] \sum_{n>2} T_n' / \sum_{n>2} T_n$,

которая несколько изменяется с температурой и значительно выше соответствующих значений C_i в случае метилхлорацетата, что указывает на более высокую степень перегруппировки радикалов в данном случае (см. табл. 2). Сравнивая C_n высших радикалов (табл. 2) в случае теломеризации этилена метилхлорацетатом и метилпропионатом можно заметить, что C_n при $n \geq 3$ для метилпропионата меньше, чем для метилхлорацетата, что указывает на меньшую эффективность метилпропионата в качестве переносчика цепи реакции; это, по-видимому, благоприятствует большей степени перегруппировки в случае метилпропионата по сравнению с метилхлорацетатом.

Из данных табл. 1 видно, что все частные константы передачи мало меняются с изменением температуры реакции, а также сравнительно мало меняются с величиной n . Данные табл. 2 показывают, что во всех случаях теломеризации этилена сравнительно малоэффективными телогенами (метилпропионат, метилхлорацетат), вступающими в реакцию за счет разрыва C—H-связи, полярный эффект сравнительно мало сказывается на величине C_n . Это проявляется в том, что отношение $C_3^{\text{общ}}/C_1$, отражающее полярное влияние заместителя в радикале (¹), в этих случаях лежит в пределах 1,2—2,0. В отличие от этих примеров, для метилтрихлорацетата, являющегося более эффективным переносчиком цепи ($C_\infty = 6,5$ при 90°), отношение $C_3/C_1 = 27,7$, что указывает на значительное влияние полярного фактора (⁶).

Очистка исходных продуктов и методика эксперимента и расчетов не отличались от описанных ранее (⁵). В качестве инициаторов в опытах при 120° использовали перегнанную перекись трет.-бутила, а при 90° — перекись бензола, очищенную перекристаллизацией. Первые пять теломеров T_n и T_n' были идентифицированы методом г.ж.х. по заведомо полученным образцам, остальные — по соблюдению линейной зависимости логарифмов времен удерживания от молекулярного веса. Анализ продуктов вели методом г.ж.х., причем теломеры до $n = 7$ анализировали при 115, 140 и 180° на колонке целит 545 (50—60 меш) — СКТФТ-50 (20%), длина 200 см; теломеры с $n > 7$ анализировали при 230° с предварительной отгонкой исходного телогена, на той же колонке, газ-носитель — гелий, детектирование по теплопроводности.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Терентьев, Ю. П. Чижов, П. Брахме, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 176. ² Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Н. С. Иконников, ДАН, 193, № 3 (1970). ³ Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев и др., ЖВХО, 11, 211 (1966). ⁴ C. Hugget, T. R. Walton, Polymer Preprints, 5, 106 (1964). ⁵ Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Н. С. Иконников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 554. ⁶ А. Б. Терентьев, Н. С. Иконников, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 1. ⁷ Б. А. Энглиц, Б. Н. Осипов, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2223.