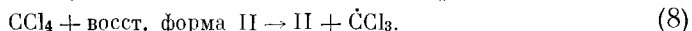
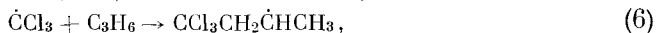
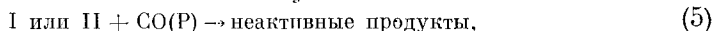
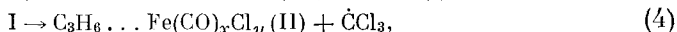
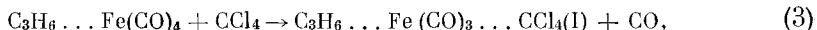
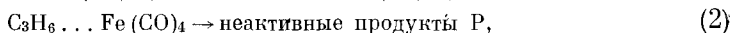
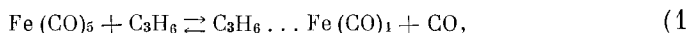


Член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА,
Н. А. ГРИГОРЬЕВ, Т. А. ОНИЩЕНКО, Б. А. ЭНГЛИН

ВЛИЯНИЕ СОКАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ И НАПРАВЛЕНИЕ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С CCl_4 , КАТАЛИЗИРУЕМОЙ $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Возможность инициирования пентакарбонилем железа гомолитической теломеризации с CCl_4 впервые показали авторы (1) на примере этилена. В дальнейшем при изучении теломеризации пропилена с CCl_4 (2) было установлено, что $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в определенных концентрациях не только инициирует свободнорадикальный процесс, но способен и к каталитическому переносу атома хлора от CCl_4 к теломерным радикалам. Предложенный на основании полуколичественных кинетических данных (2) механизм катализа включал стадии внедрения пропилена и CCl_4 в лигандную оболочку железа * с последующим образованием активной хлорсодержащей формы катализатора:



Представляло интерес исследовать кинетику этой реакции более подробно, особенно при катализе теломеризации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в среде донорных растворителей. Характер влияния последних на инициирующую и передающую активность катализатора получил, как известно (4, 5), весьма спорное объяснение, основанное главным образом на качественных результатах. В настоящей работе изучены начальные скорости и распределение продуктов катализируемой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ теломеризации пропилена с CCl_4 при 105° в отсутствие или с добавками следующих растворителей: $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, CH_3OH , CH_3CN , $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Кроме того, рассмотрены некоторые закономерности катализа пентакарбонилем железа теломеризации этилена и винилхлорида с CCl_4 .

Реакцию с пропиленом и винилхлоридом проводили в стеклянных запаянных ампулах, с этиленом — в автоклавах из нержавеющей стали (~10 мл, 500 г), по методике (2, 4). В процессе теломеризации с пропиленом и этиленом происходило образование хлопьевидных осадков различной окраски в количествах, зависевших от продолжительности реакции τ , природы растворителя и начальных концентраций $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_0$ или [растворитель]₀. При теломеризации с винилхлоридом реакционная смесь оставалась гомогенной в течение всего опыта.

На рис. 1 приведены данные по влиянию τ и начальных концентраций катализатора на распределение продуктов теломеризации этилена, пропилена и винилхлорида с CCl_4 . В реакции с этиленом увеличение τ (при по-

* Эти стадии соответствуют схеме, описывающей механизм инициирования полимеризации виниловых мономеров системами карбонилы переходных металлов — CCl_4 (3).

стоянном содержании катализатора) или $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_0$ практически не изменяло состав теломеров. Относительный выход аддукта $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и высших гомологов совпадал с найденным при тех же концентрациях реагентов для перекисноиницируемой теломеризации (см. рис. 1). В реакции с пропиленом распределение зависело и от времени реакции и от концентрации катализатора. В довольно узком промежутке τ выход аддукта $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ проходил через максимум, положение и величина которого определялись концентрацией катализатора. С последующим увеличением τ выход T_1 снижался до значений, характерных для перекисного инициирования и независимых от $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_0$ или τ («самоингибирование» процесса ср. с (3)). При теломеризации винилхлорида пентакарбонил же-

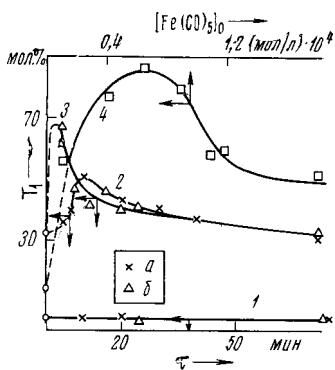


Рис. 1

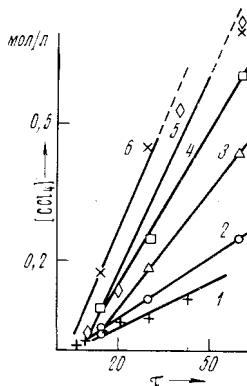


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительного содержания аддукта T_1 ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHXCl}$, $X = \text{H}$, Cl , CH_3) от продолжительности теломеризации и концентрации катализатора. 1 — теломеризация 8,1 мол/л этилена с 2,5 мол/л CCl_4 при 100° и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_0 = 0,008$ (а) или 0,044 (б) мол/л, 2, 3 — теломеризация 7,8 мол/л пропилена с 2,0 мол/л CCl_4 при 105° и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_0 = 0,032$ (2) или 0,065 мол/л (3), 4 — теломеризация 0,026 мол/л винилхлорида с 8,5 мол/л CCl_4 при 105° . Точки на оси ординат соответствуют среднему содержанию аддукта при указанных концентрациях реагентов в перекисноиницируемой теломеризации

Рис. 2. Зависимость глубины превращения телогена от времени и природы растворителя при теломеризации 7,1 мол/л пропилена с 1,8 мол/л CCl_4 в присутствии 0,031 мол/л $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Концентрация ДМФ 0,21 мол/л, остальных растворителей 2,1 мол/л. 1 — $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ или без растворителя, 2 — трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 3 — ДМФ, 4 — $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 5 — CH_3OH , 6 — CH_3CN

леза оказался настолько эффективным в переносе атома хлора от CCl_4 к $\text{CCl}_2(\text{CH}_2\text{CHCl})_n$ -радикалам, что при любых изученных τ и концентрациях катализатора относительное содержание аддукта $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ в 3—7 раз превышало выход T_1 с перекисными инициаторами (см. кривую 4 на рис. 1). Свободнорадикальный характер теломеризации пропилена и винилхлорида с CCl_4 в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ подтверждался ингибированием процесса с гидрохиноном, ускорением реакции добавками диитрила азобисизомасляной кислоты и одинаковой с перекисным инициированием стереонаправленностью (методами п.м.р. и капиллярной г.ж.х. оценивали распределение диастереомерных форм теломеров $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHX})_n\text{Cl}$ с двумя или тремя хиральными центрами, $X = \text{Cl}$, CH_3 , $n = 2, 3$).

Эти результаты служат, по-видимому, доводом в пользу важной роли природы координирующего мономера в активации к переносу лиганда промежуточных соединений железа. Передающая способность катализатора возрастала в той же последовательности, что и термическая стабильность комплексов $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (мономер) $(6-8)$: этилен < пропилен < винилхлорид. По схеме увеличение относительного выхода T_1 в таком ряду могло быть связано с изменением концентраций (и вероятности образования) комплекса II, или с повышением константы скорости реакции переноса ли-

ганда (стадия (7)). Рост содержания II в реакционной смеси должен был бы сопровождаться увеличением концентрации первичных CCl_3 -радикалов (см. стадию (4)) и, следовательно, симбатным изменением общей скорости процесса. Однако скорости теломеризации в исследованном диапазоне $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_0$ показывали, скорее, обратную зависимость от природы мономера: $\text{C}_2\text{H}_4 > \text{C}_3\text{H}_6 \approx \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Так, например, при $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_0 \approx 0,01$ мол/л скорость поглощения находящегося в недостатке реагента составляла 0,026; 0,002 и 0,002 мол/л·мин для теломеризации этилена, пропилена и винилхлорида и подчинялась в последних двух реакциях эмпирическим формулам $0,006 [\text{Fe}(\text{CO})_5]^{0,22}$ и $0,12 [\text{Fe}(\text{CO})_5]^{0,88}$. Это позволяет предположить, что увеличение передающей активности катализатора в ряду $\text{C}_2\text{H}_4 < \text{C}_3\text{H}_6 \ll \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ определяется преимущественно изменением константы скорости стадии (7). Поскольку донорные лиганды L способны (9) поляризации связи $\text{Me}^{+\delta} - \text{X}^{-\delta}$ в комплексе MeL_mX_n (ускоряя тем самым и гомолитический разрыв связи $\text{Me} - \text{X}$), вполне вероятно, что более высокая лигандная способность винилхлорида, координационно связанного с атомом железа, облегчает перенос Cl к теломерному радикалу.

Влияние растворителей было изучено главным образом в теломеризации пропилена с CCl_4 . С малыми добавками растворителей ($\leq 0,2$ мол/л) только диметилформамид (ДМФ) оказался достаточно активным сокатализатором (табл. 1). При более высоких концентрациях спирты CH_3OH , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и ДМФ в 2—3 раза увеличивали выход аддукта, но этот эффект слабо проявлялся в начальных стадиях теломеризации (ср. T_1 для 10 и 60 мин. в табл. 1). Кроме того, все растворители, за исключением *н*-гексана, при содержании 1,0—2,5 мол/л существенно ускоряли процесс (рис. 2). В среде метилового спирта, например, обнаружен относительно высокий порядок реакции по концентрации $[\text{CH}_3\text{OH}]_{0,67}^0$ и двукратное

Таблица 1

Относительный выход аддукта (T_1 , мол.%) в теломеризации 6,7 мол/л пропилена с 1,7 мол/л CCl_4 , катализируемой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с добавками 2,0 мол/л растворителей (105°)*

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]_0$, (мол/л)·10 ³	τ , мин.	трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	CH_3CN	CH_3OH	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
3,0	60	38,3	37,1	53,8	72,2	89,4**
15,0	10	37,5	34,8	40,3	40,7	68,0
15,0	60	31,7	36,0	72,1	80,7	94,5

* При перекисном иницировании теломеризации и указанных концентрациях реагентов выход $T_1 = 32 \pm 3$ мол. %.

** Опыт проводили в присутствии 0,21 мол/л ДМФ, введение других растворителей в такой концентрации не изменяло состав продуктов по сравнению с $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

увеличение порядка по катализатору (0,44), что подтверждает участие спирта в образовании первичных CCl_3 -радикалов и каталитическом переносе атома хлора (видимо, за счет взаимодействия с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ или промежуточными комплексами железа). Близкие кинетические закономерности наблюдали и с CH_3CN или *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Особенно высокие скорости процесса и почти полное подавление теломеризации ($\sim 95\%$ аддукта) имело место при добавлении 1—1,5 мол/л ДМФ. Таким образом, по степени увеличения скорости реакции, катализируемой $\text{Fe}(\text{CO})_5$, изученные растворители располагались в ряду $n\text{-C}_6\text{H}_{14} < \text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{OH} < \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} < \text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{CN} < \text{ДМФ}$, симбатном изменению их диэлектрических постоянных (1,89; 12,3; 18,3; 32,6; 37,4; 37,6 соответственно при $20\text{—}25^\circ$, ср. с рис. 2). Возможно, подобная симбатность определяется в какой-то степени ускорением в более полярной среде окислительно-восстановительной стадии (4) образования первичных CCl_3 -радикалов.

Эффективность действия растворителей на перенос лиганда подчинялась другой закономерности (см. T_1 в табл. 1): $n\text{-C}_6\text{H}_{14} < \text{CH}_3\text{CN} \approx \approx \text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{OH} \ll \text{CH}_3\text{OH} < \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} < \text{ДМФ}$, где высокополярный CH_3CN или малополярный $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ одинаково инертны, а $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ с умеренной диэлектрической постоянной лишь немногим менее активен, чем ДМФ. Отсутствие чувствительности передающей активности катализатора к диэлектрической постоянной среды можно объяснить, если предположить, что растворитель, подобно мономеру, играет роль лиганда, координирующая способность или донорные свойства которого и определяют наблюдаемый ряд. По Гутману ⁽⁹⁾ способность растворителя служить донором электронной пары оценивается параметром DN . Чем выше DN , тем больше вероятность замещения лиганда в MeL_n на молекулу растворителя. При низком DN растворителя замещение им более сильного донора L в MeL_n маловероятно.

Именно такие растворители с $DN \leq 14,1$ ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, CH_3CN) оказались неэффективными в активации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ к переносу атома хлора. Спирты CH_3OH , $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ занимают промежуточное положение по степени активации катализатора и, видимо, обладают DN , близким к значению этого параметра для H_2O (18,0) и эфиров (~ 19). Наиболее активный сокатализатор ДМФ характеризуется высоким донорным числом (26,6) и легко внедряется, как известно ⁽¹⁰⁾, в лигандную оболочку $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с образованием в присутствии полихлорметанов комплекса $\text{FeCl}_2(\text{ДМФ})_2$. Отсюда вполне вероятно, что не полярные, а донорные свойства растворителя определяют в основном его эффективность в качестве сокатализатора с $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Так, например, активация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на первой стадии должна ускориться в среде растворителей с высоким DN (поскольку пропилен имеет ^(7, 8) низкую координационную способность). Важную роль играет донорность растворителя в окислительно-восстановительной реакции (4), скорость которой возрастает при поляризации связи с акцептором X в направлении $X \leftarrow \text{Me}(\text{CO})_k(\text{растворитель})_m$. Подобная поляризация существенно зависит ⁽⁹⁾ от n -донорных свойств растворителя и облегчает, вероятно, гомолитический разрыв связи $\text{Fe}-\text{Cl}$ при взаимодействии комплекса $\text{II} = (\text{Cl})\text{Fe}(\text{CO})_k(\text{растворитель})_m$ с теломерными радикалами (стадия (7)). Необходимость накопления активной формы II в реакционной смеси может объяснить увеличение относительного содержания T_1 в процессе реакции (табл. 1).

Таким образом, для катализируемой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ теломеризации с CCl_4 при введении растворителей с высоким DN следует ожидать роста общей скорости, увеличения вероятности каталитического переноса атома хлора через промежуточные соединения железа (пропорционально количеству растворителя и времени реакции) и подавления «самоингибирования» процесса в широком диапазоне $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_0$. Чем больше DN , тем ниже концентрация сокатализатора, необходимая для проявления всех этих эффектов. Малый вклад трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ в инициирование и перенос лиганда с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ связан, по-видимому, со стерическими трудностями координации этого громоздкого растворителя на атом металла.

Институт элементорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Х. Фрейдлипа, А. Б. Белявский, ДАН, **127**, 1027 (1959). ² Р. Х. Фрейдлипа, Б. Н. Осипов, Б. А. Энглин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2511.
- ³ С. Н. Bamford, G. C. Eastmond, Pure Appl. Chem., **12**, 183 (1966). ⁴ Р. Х. Фрейдлипа, Е. П. Чуковская, Б. А. Энглин, ДАН, **159**, 1346 (1964); Журн. орг. хим., **2**, 378 (1966). ⁵ М. Ашер, Д. Вофси, Журн. орг. хим., **2**, 377 (1966).
- ⁶ E. K. Gustorf, M. C. Henry, D. J. McAdoo, Ann. Chem., **707**, 190 (1967).
- ⁷ E. K. Gustorf, M. C. Henry, C. D. Pietro, Zs. Naturforsch., **B21**, 42 (1966).
- ⁸ H. D. Murdoch, E. Weiss, Helv. chim. acta, **46**, 1588 (1963). ⁹ V. Gutman, Chemistry in Britain, **7**, 102 (1971). ¹⁰ P. P. Singh, R. Rivest, Canad. J. Chem., **46**, 1773 (1968).