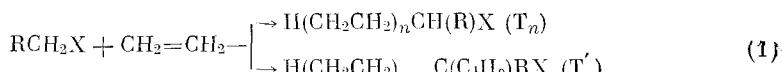


Член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, А. Б. ТЕРЕНТЬЕВ,
Н. С. ИКОНИКОВ, М. А. ЧУРИЛОВА

**ЧАСТНЫЕ КОНСТАНТЫ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ В ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ
ЭТИЛЕНА АЛИФАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ
И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ**

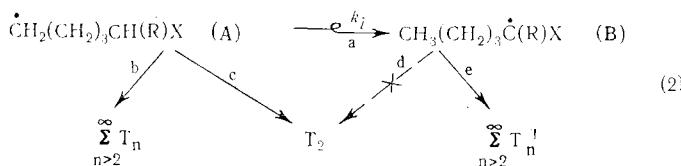
ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

В теломеризации этилена карбоновыми кислотами и их производными, а также спиртами и ацетоном, как мы показали в серии работ, имеет место перегруппировка промежуточных радикалов с 1,5⁽¹⁾ или 1,6⁽²⁾ миграцией водорода. В общем случае это ведет к образованию двух рядов теломеров — перегруппированных (T'_n) и неперегруппированных (T_n), для примеров с 1,5-перегруппировкой по схеме (1)



X = CO₂H, CO₂R, CN, OH; R = H, Cl, Alk.

Перегруппировка радикалов А (схема (2)) в процессе теломеризации (стадия а) конкурирует с двумя другими основными направлениями превращения тех же радикалов — ростом (стадия б) и передачей цепи (стадия с):



Частные константы передачи цепи являются важнейшей характеристикой процесса теломеризации^(3, 4).

Применение метода определения частных констант передачи цепи для исследования теломеризации, осложненной перегруппировкой радикалов, на примерах реакций этилена с кислородсодержащими телогенами представляет особый интерес. Хаггет⁽⁵⁾ предложил определять относительную константу изомеризации по уравнению

$$C_i = \frac{k_i}{k_p} = [M] \sum_{n>2}^{\infty} T'_n \left| \sum_{n>2}^{\infty} T_n \text{ (мол/л)} \right.$$

где k_i и k_p — константы скорости реакций изомеризации и роста радикала с 2 мономерными звеньями, $[M]$ — мольная концентрация этилена.

В данном сообщении мы сопоставляем частные константы передачи цепи и относительные константы изомеризации для теломеризации этилена с рядом телогенов (табл. 1).

Теломеризация осуществлена в условиях, аналогичных методике, разработанной в⁽¹⁰⁾. Анализ теломерных смесей осуществлялся методом г.ж.х. по заведомым образцам и соблюдению линейной зависимости логарифмов времен удерживания от молекулярного веса.

Изученные нами реакции впервые позволили сопоставить константы передачи цепи для ряда неперегруппированных радикалов (C_n) и пере-

Таблица 1

Частные константы передачи цепи и относительные константы изомеризации в теломеризации этилена карбоповыми кислотами и их производными (150° С, перекись трет.-бутила)

№№ п.п.	Телоген	$C \cdot 10^2$	Число мономерных единиц в молекуле				C_i , мол/л	Источник
			1	2	3	4		
1	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	C_n	$2,4 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,2$	1,5	(9)
		C'_n	—	—	$4,5 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,8$		
		$C_n^{\text{общ}}$	2,4	1,4	4,6	$3,3 (C_5=1,5)$		
2	$\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	C_n	$13,5 \pm 0,6$	$12,5 \pm 0,8$	$13,9 \pm 1,2$	$14,0 \pm 1,2$	2,0	Наши дан- ные (табл. 2)
		C'_n	—	—	$16,2 \pm 1,0$	$12,0 \pm 0,8$		
		$C_n^{\text{общ}}$	13,5	5,7	15,1	12,8		
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (120°)	C_n	$7,8 \pm 0,4$	$10,1 \pm 0,7$	$11,2 \pm 0,9$	$11,8 \pm 0,7$	5,2	(8)
		C'_n	—	—	$10,0 \pm 0,6$	$12,4 \pm 0,5$		
		$C_n^{\text{общ}}$	7,8	4,3	10,6	12,2		
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	C_n	$10,0 \pm 0,3$	$12,0 \pm 0,2$	$14,0 \pm 0,4$	$15,0 \pm 0,4$	6,5	(7)
		C'_n	—	—	$16,0 \pm 0,3$	$19,0 \pm 0,4$		
		$C_n^{\text{общ}}$	10,0	2,3	18,0	17,0		
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	C_n	$9,9 \pm 0,6$	$10,1 \pm 0,4$	$9,0 \pm 0,4$	$7,7 \pm 0,7$	2,9	(8)
		C'_n	—	—	$9,5 \pm 0,5$	$11,0 \pm 0,6$		
		$C_n^{\text{общ}}$	9,9	4,0	9,3	9,2		
6	$\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$	C_n	$72,0 \pm 3,0$	$96,0 \pm 4,0$	$111,0 \pm 3,0$	$120,0 \pm 7,0$	0	(9)
		C'_n	$6,3 \pm 0,2$	$11,6 \pm 0,4$	$18,8 \pm 0,8$	$19,6 \pm 1,1$		
		$C_n^{\text{общ}}$	6,3	4,8	12,6	17,3		

Таблица 2

Теломеризация этилена метилкапронатом (150° С, перекись трет.-бутила)

№№ п.п.	$S_{\text{нач.}}$, ммоль	$M_{\text{нач.}}$, ммоль	$[M]_{\text{ср.}}$, мол/л	K_M	$\frac{[M]}{[S]}$ средн.	Содержание теломергомологов с n мономерных единиц, мол.-%				$C_n \cdot 10^2$				
						T ₁	T ₂	$\frac{T'_3}{T_3}$	$\frac{T'_4}{T_4}$	$\frac{\Sigma T'_{>4}}{\Sigma T'_{>4}}$	C ₁	C ₂	$\frac{C'_3}{C_3}$	$\frac{C'_4}{C_4}$
1	120	10,7	0,44	35	0,07	67,0	10,2	$\frac{9,8}{4,9}$	$\frac{3,5}{1,7}$	$\frac{2,0}{0,9}$	15,0	10,0	$\frac{13,0}{13,9}$	$\frac{12,9}{13,9}$
2	120	12,9	0,55	27	0,09	52,9	16,5	$\frac{10,7}{5,5}$	$\frac{4,2}{3,2}$	$\frac{2,7}{4,3}$	10,3	11,6	$\frac{11,3}{6,8}$	$\frac{11,4}{6,7}$
3	54	10,0	0,90	17	0,17	42,1	10,9	$\frac{13,2}{7,8}$	$\frac{5,3}{4,5}$	$\frac{10,2}{6,0}$	12,4	10,2	$\frac{11,6}{12,6}$	$\frac{8,9}{12,6}$
4	52	11,8	1,05	23	0,20	42,1	11,8	$\frac{12,6}{8,4}$	$\frac{5,6}{4,9}$	$\frac{7,6}{4,1}$	11,7	11,8	$\frac{19,2}{11,5}$	$\frac{14,7}{14,5}$
5	51	12,1	1,10	20	0,20	42,1	14,4	$\frac{10,4}{7,4}$	$\frac{4,5}{4,2}$	$\frac{11,3}{6,0}$	14,5	16,7	$\frac{13,2}{13,8}$	$\frac{8,0}{13,8}$
6	52	11,7	1,25	20	0,26	55,8	13,6	$\frac{11,0}{9,0}$	$\frac{5,2}{5,6}$	$\frac{10,7}{8,9}$	14,5	12,3	$\frac{17,9}{16,0}$	$\frac{12,4}{16,2}$
7	52	17,9	1,60	18	0,31	31,4	13,9	$\frac{10,5}{9,7}$	$\frac{4,8}{6,3}$	$\frac{11,6}{11,8}$	11,2	15,5	$\frac{19,7}{16,6}$	$\frac{12,8}{16,7}$
8	51	25,3	2,25	20	0,42	23,0	10,4	$\frac{9,2}{10,7}$	$\frac{4,6}{7,7}$	$\frac{16,0}{18,4}$	12,5	11,8	$\frac{17,8}{17,1}$	$\frac{12,1}{17,1}$

* [S] — концентрация телогена.

группированных радикалов (C_n') в каждом из приведенных в табл. 1 примеров. Для каждого примера теломеризации, суммируя выходы теломеров с одинаковым молекулярным весом, содержащих одно и то же число мономерных единиц n в молекуле, мы вычислили формальные суммарные константы, обозначив их как $C_n^{\text{общ}}$, а также рассчитали относительные константы изомеризации C_i .

Как видно из данных табл. 1, во всех случаях, когда реакция идет за счет разрыва α -С—Н-связи телогена, все константы передачи цепи меньше 1, что отражает сравнительно малую эффективность кислот и их производных как переносчиков цепи в реакциях с этиленом. Наименьшие константы передачи получены для теломеризации этилена метилацетатом, что соответствует трудности разрыва С—Н-связи в метильной группе и малой стабильности образующегося первичного радикала. Теломеризация этилена метилбромацетатом за счет разрыва С—Br-связи и константы передачи цепи в этом случае (№ 6, табл. 1) приблизительно на порядок больше. Полученные данные подтверждают, что эффективность телогена как переносчика цепи реакции в основном зависит от прочности разрываемой связи в телогене (ср., например, №№ 1, 6 табл. 1) и стабильности образующегося радикала (№№ 1, 3, 7). Сравнение констант передачи в теломеризации этилена пропионовой кислотой, ее нитрилом и эфиром (№№ 3, 4, 5) показывает относительно малое влияние однотипных по полярному характеру групп на величину констант.

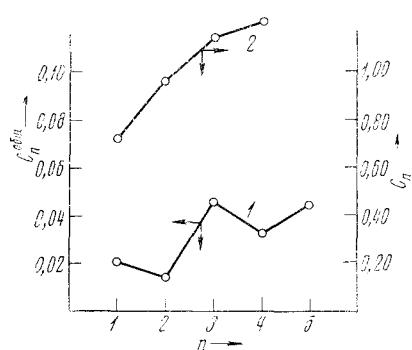


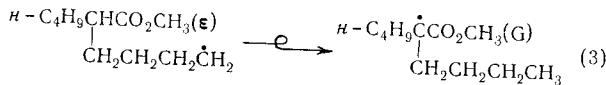
Рис. 1. Зависимость изменения частных констант передачи цепи от числа мономерных единиц в молекуле теломера: 1 — $C_n^{\text{общ}}$ для метилацетата, 2 — C_n для метилбромацетата

нотонно, а имеют минимум при $n = 2$, соответствующий перегруппировывающемуся радикалу. Эта особенность в ходе $C_n^{\text{общ}}$ может быть использована для идентификации перегруппировки в процессе теломеризации. Появление этого минимума, по-видимому, связано с тем, что перегруппировка по схеме (2) ведет к образованию более стабильных и более электрофильных радикалов В, хуже передающих цепь в реакции с электрофильным телогеном, чем неперегруппированные радикалы А, что ведет к уменьшению выхода теломера с $n = 2$, (T_2) и уменьшению константы $C_n^{\text{общ}}$ для этих радикалов.

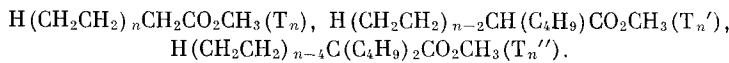
Особый интерес представляет сравнение C_n и C_n' в теломеризации этилена с метилацетатом и метилбромацетатом (табл. 1 №№ 1, 6). В этих реакциях растущие радикалы имеют одно и то же строение: $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$ (D), поэтому сравнение констант передачи цепи непосредственно показывает, что константы скорости реакции передачи цепи в случае метилбромацетата приблизительно на порядок больше, чем в случае метилацетата. Именно на этих примерах четко видна связь между частными константами передачи цепи и относительной константой изомеризации. В то время как для метилацетата $C_i = 1,5$ мол/л, теломеризация метилбромацетата течет практически без перегруппировки, $C_i \approx 0$. Очевидно, что это соответствует большей скорости реакции передачи цепи радикалом (D) с $n = 2$ на метилбромацетат по сравнению со скоростью изомеризации того же радикала.

Теломеризация этилена метилацетатом представляет интерес и в том

отношении, что кроме перегруппировки радикалов с $n = 2$, растущий разветвленный радикал с $n = 4$ (ε) (схема 3) в принципе также может изомеризоваться в радикал G с 1,5 миграцией водорода.

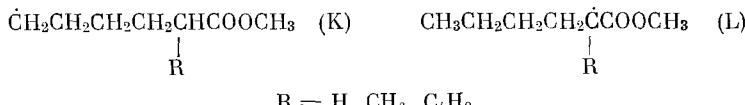


Действительно, детальный г.ж.х. анализ реакционных смесей показал, что в этом случае образуются три ряда теломеров:



Как видно из табл. 1 и рис. 1, на кривой $C_n^{общ} - n$ для метилацетата имеются два минимума при $n = 2$ и $n = 4$. На том же рисунке кривая 2, изображающая изменение $C_n - n$ для метилбромоацетата, имеет монотонный ход, отражающий практическое отсутствие изомеризации радикалов в этой реакции.

По-видимому, относительные константы изомеризации более чувствительны к особенностям строения исходных телогенов, чем константы передачи. Так, например, C_i для теломеризации этилена пропионитрилом существенно меньше, чем для метилпропионата и пропионовой кислоты. Сравнивая C_i в ряду метилацетат, метилпропионат, метилкапронат (табл. 1), можно предположить, что на эту величину влияют и разница в стабильности неперегруппированных (К) и перегруппированных (L) радикалов



$$R = H, CH_3, C_4H_9,$$

и, возможно, пространственные факторы. Так, увеличение C_i для метилпропионата ($R=CH_3$) по сравнению с метилацетатом ($R=H$) может быть связано с тем, что в первом случае первичный радикал изомеризуется в третичный, а во втором случае — во вторичный и что это сказывается на константе скорости изомеризации (K_i). Уменьшение C_i для метилкапроната по сравнению с метилпропионатом (табл. 1, №№ 2, 3) связано, по-видимому, с увеличением длины цепи заместителя R (радикал K) у внутримолекулярно атакуемого α -углеродного атома. Следует, однако, учитывать, что относительные константы изомеризации определяются с меньшей точностью и воспроизводимостью, чем константы передачи цепи.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило,
11 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев и др. Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, **11**, 211 (1966). ² И. Н. Брянцев, П. А. Загорец и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 169. ³ F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3689 (1948).
- ⁴ Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева и др., В сборн. Успехи химии полимеров, М., 1966, стр. 173. ⁵ C. Higgett, T. R. Walton, Polymer Preprints, **5**, 106 (1964).
- ⁶ А. Б. Терентьев, Н. С. Иконников, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, **196**, 1373 (1971). ⁷ Р. Х. Фрейдлина, П. А. Загорец и др., ДАН, **197**, 105 (1971). ⁸ А. Б. Терентьев, М. А. Чурилова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 3 (1973). ⁹ Н. С. Иконников, А. Б. Терентьев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, № 11, 2479.
- ¹⁰ Ш. А. Карапетян, Б. А. Эпглип, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН. 1963, 1346. ¹¹ Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Н. С. Иконников, ДАН. **193**, 605 (1970).