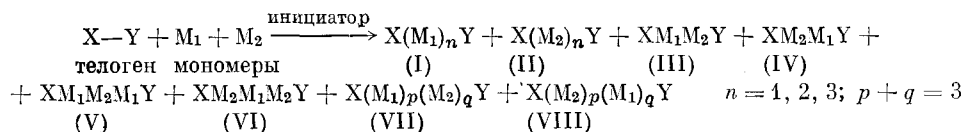


Член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА,
Т. А. ОНИЩЕНКО, Б. Л. ЖУК

ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА И ВИНИЛХЛОРИДА С CCl_4

Под сотеломеризацией понимают реакцию двух мономеров с одним телогеном. Если рассматривать образование соединений, содержащих до трех мономерных единиц в молекуле, то формально сотеломеризация может быть описана схемой:

Схема 1



Соединения I, II мы называем гомотеломерами, а III—VIII — сотеломерами. Исследование реакций этого типа начато лишь в последние годы, но ни в одном случае не были выделены и идентифицированы какие-либо индивидуальные соединения (¹⁻⁴).

Интерес к реакциям сотеломеризации связан с возможностью получения этим путем многофункциональных длинноцепочечных молекул. Сотеломеризация открывает новые пути исследования сравнительной реакционной способности телогенов, мономеров и промежуточных радикалов в конкурентных реакциях. Ряд вопросов радикальной сополимеризации окажется легче изучить на модельных примерах сотеломеризации.

В качестве такого примера мы избрали сотеломеризацию пропилена (II) и винилхлорида (V) с CCl_4 . На основании полярных характеристик избранных мономеров и некоторых радикалов (табл. 1) мы предположили, что в реакции электрофильного телогена с двумя мономерами различной полярности, возможно, реализуются не все варианты, предусмотренные схемой 1.

Опыты проводили в стеклянных, запаянных ампулах при иницировании перекисью бензоила (ПБ). Методика очистки и загрузки реагентов не отличалась от описанной в (^{6, 7}). По окончании опыта реакционную смесь анализировали методом г.ж.х. (ст. колонка 4×2000 мм; 15% карбовакса 20M на хроматоне N-AW, фракция 0,16—0,20 мм; He 2 л/час, катарометр; продолжительность прохода пробы при 180° —48 мин.). Полученные результаты сведены в табл. 2. Продукты гомотеломеризации CCl_4 с пропиленом $CCl_3[CH_2CH(CH_3)]_nCl$ (T_1^n , T_2^n , T_3^n) и винилхлоридом $CCl_3(CH_2CHCl)_nCl$ (T_1^b , T_2^b , T_3^b) описаны в (^{9, 10}). В реакционной смеси, полученной при сотеломеризации, они были идентифицированы по заводским образцам без выделения. Для наработки сотеломеров ставились опыты в препаративном масштабе при соотношениях реагентов (в молях) $CCl_4:C_3H_6:C_2H_3Cl=1:0,5:0,5$. На хроматограмме все пики сотеломеров рас-

Таблица 1

Значения σ для заместителей в мономерах и для радикалов

CH ₂ =СНХ (⁶)	CCl ₃ (СН ₂ СНХ) _n · (^{6,7} *)			CCl ₃ (⁶)
	n=1	n=2	n=3	
X				
CH ₃	-0,17	+0,10	-0,11	-0,15
Cl	+0,23	+0,43	+0,33	+0,23
				+0,454

* Полярность радикалов определена с применением корреляционной схемы Вэмфорда (⁶).

Сотеломеризация пропилена и винилхлорида с CCl_4 (90° , ПВ 0,09 мМ, 4 часа)

№ опыта	$\left(\frac{B}{\text{CCl}_4}\right)_H^*$	$\left(\frac{II}{\text{CCl}_4}\right)_H^*$	CCl_4 , мол.	Содержание теломеров в реакц. смеси с $n=1-3$, вес. %	Состав продуктов теломеризации и сотеломеризации, вес. %								
					T_1^{II}	T_1^{B}	T_2^{II}	T_2^{B}	$T_2^{\text{II+B}}$	T_3^{II}	T_3^{B}	$T_3^{\text{II+B}}$ **	$T_3^{\text{II+B}}$ ***
1	0,007	0,17	0,212	18,0	71,8	—	16,4	0,1	5,9	—	—	3,1	—
2	0,006	0,52	0,156	11,9	48,9	—	35,3	0,3	1,9	—	—	3,7	—
3	0,006	1,02	0,125	12,0	37,9	—	42,8	0,1	0,8	4,9	—	3,1	—
4	0,033	0,035	0,191	11,0	27,2	1,4	1,4	18,6	25,5	—	10,0	0,9	13,6
5	0,028	0,16	0,200	14,8	55,0	—	11,3	1,3	16,5	—	—	8,5	4,3
6	0,032	0,52	0,158	9,6	37,3	—	33,4	0,1	5,4	—	—	17,2	1,3
7	0,035	1,10	0,120	5,9	31,7	—	43,5	0,5	3,2	—	—	11,8	—
8	0,490	0,14	0,156	6,2	16,6	0,4	6,2	9,8	43,1	—	—	—	23,9
9	0,550	0,46	0,125	5,8	28,3	—	9,6	1,0	24,2	—	—	18,7	17,0
10	0,500	1,00	0,105	14,3	15,2	—	21,0	0,4	19,0	—	—	34,1	9,5
11	0,007	—	0,058	5,8	—	34,9	—	55,1	—	—	10,0	—	—
12	—	1,20	0,048	14,5	37,2	—	53,2	—	—	4,5	—	—	—

* Мольное отношение.

** Суммированы все изомеры с двумя звеньями пропилена и одним звеном винилхлорида.

*** Суммированы все изомеры с двумя звеньями винилхлорида и одним звеном пропилена.

Таблица 3 *

Химические сдвиги (δ , м.д.) групп протонов теломеров и сотеломеров T_2 и T_3 .
(RMN-250, «Самеса», 18° , 20% раствор в CCl_4 , ГМДС)

№№	Соединение	$^2\text{CH}_2$	^3CH	$^4\text{CH}_2$	^5CH	$^6\text{CH}_2$	^7CH	$^3\text{CH}_3$	$^5\text{CH}_3$	$^7\text{CH}_3$
1	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}$ (T_2^{BII})	3,24	4,59	2,31	4,28	—	—	—	1,59	—
2	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}$ (T_2^{BIV})	2,73	2,10	***	5,78	—	—	1,22	—	—
3	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}$ (T_3^{BIII})	2,69	2,04	1,92	4,21	2,28	4,32	1,23	—	1,56
4**		2,69	2,11	1,96	4,19	2,22	4,33	1,20	—	1,56
5	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}$ (T_3^{BIII})	2,69	2,11	1,96	4,19	2,45	4,33	1,20	—	1,55
6		2,69	2,08	2,00	4,06	2,32	4,16	1,18	—	1,56
7	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}$ (T_3^{BIII})	2,70	***	***	***	***	5,78	1,23	1,01	—
8		2,70	***	***	***	***	5,78	1,25	1,03	—
9	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CHCl}$ (T_3^{BIII})	3,25	4,60	2,56	4,31	2,35	4,30	—	—	1,58
10		3,24	4,58	2,37	4,30	2,33	4,31	—	—	1,58
11	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHCl}$ (T_3^{BIII})	3,25	4,45	2,10	2,10	***	5,78	—	1,08	—
12		3,24	4,43	2,10	2,10	***	5,78	—	1,08	—
13	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}$ (T_3^{II}) ^(e)	2,65	Данные отсутствуют				4,04	1,12	0,93	1,52
14	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CHCl}$ (T_3^{B})	3,25	4,60	2,45	4,40	2,59	5,99	—	—	—

* Приведены центры мультиплетов протонов.

** В спектре имеются два набора сигналов, соответствующих различным диастереомерным парам анаизомеров.

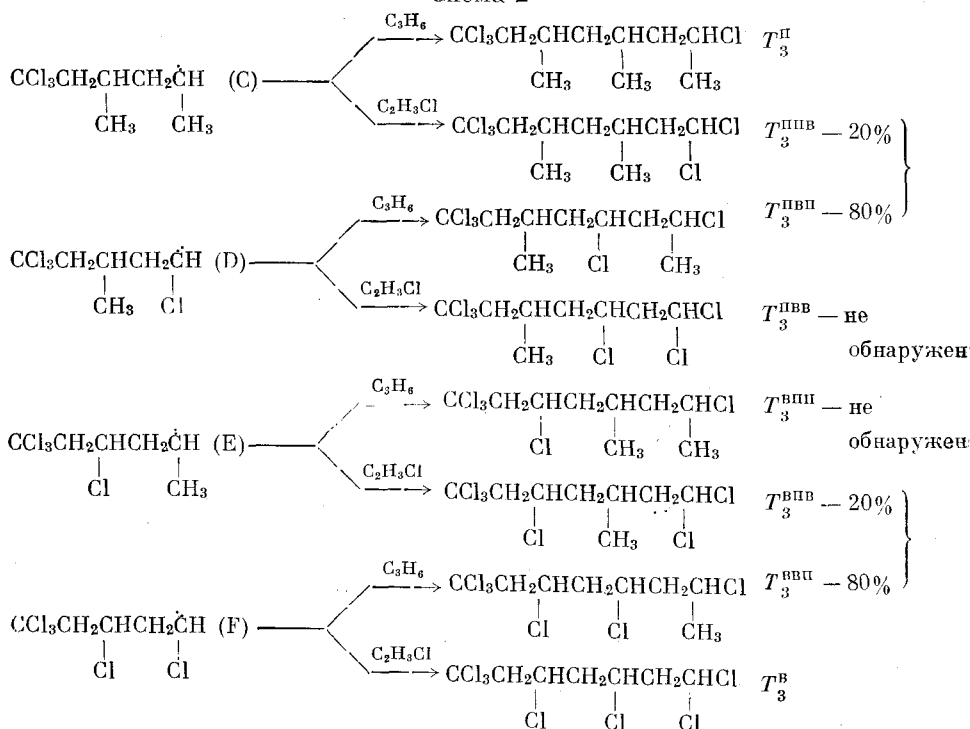
*** Сигнал закрыт мультиплетами протонов других групп.

полагались между пиками гомотеломеров пропилена и винилхлорида с соответствующим n .

Нами установлено образование обоих сотеломеров с двумя мономерными звеньями в молекуле: $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ($T_3^{\text{П}}$) и $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ ($T_3^{\text{ПВ}}$). Смесь этих изомеров была выделена препаративной г.ж.х. в аналитически чистом виде и методом п.м.р. установлено их строение (11). Исследование строения сотеломеров с $n=3$ представляло интерес, в частности, для выяснения вопроса о том, имело ли место альтернирование на стадии роста с образованием сотеломеров типа V и VI (схема 1) или образовывались также и соединения типа VII и VIII, содержащие два непосредственно связанных одноименных звена в молекуле. Анализ г.ж.х. смеси облегчался тем, что пики всех сотеломеров с $n=3$, естественно, делились на хроматограмме на две группы: первая, из трех пиков, отвечающая структурным изомерам, содержащим два звена пропилена и одно звено винилхлорида $T_3(2\text{П}+\text{В})$, общей формулы $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_5$, вторая, из двух пиков — структурным изомерам состава $T_3(2\text{В}+\text{П})$, общей формулы $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_6$. Сотеломеры с $n=3$ были разделены препаративной г.ж.х. на указанные две группы. Каждая группа была затем поделена препаративной г.ж.х. на фракции (всего получено 5 фракций) с более узким составом компонентов. Все фракции были исследованы методом п.м.р. высокого разрешения (табл. 3, № 3, 6; 4, 7; 5; 8, 10; 9, 11) на спектрометре RMN-250, «Самеса», 250 Мгц, 18°, 20% раствор в CCl_4 , ГМДС. Параметры спектров сотеломеров T_3 в табл. 3 приведены в сравнении с данными для сотеломеров T_2 и гомотеломеров $T_3^{\text{П}}$ и $T_3^{\text{В}}$. Совпадение химических сдвигов групп протонов, находящихся в соответствующем окружении, подтверждало предложенные структуры сотеломеров.

В реакционной смеси обнаружены четыре из шести возможных сотеломеров с $n=3$ (схема 2) и определены соотношения их выходов (табл. 2).

Схема 2 *



* В схеме не показана стадия передачи цепи с CCl_4 .

Спектры п.м.р. показали также наличие рацематов диастереомеров, выходы T_3 определены суммированием выходов рацематов диастереомеров данной структуры. Данные табл. 2 находятся в качественном соответствии с полярными свойствами телогена, мономеров и промежуточных радикалов.

Образование гомотеломеров пропилена с CCl_3 , T_1^m и T_2^m имело место во всем диапазоне соотношений компонентов (табл. 2) с выходами, приблизительно соответствующими гомотеломеризации при тех же условиях (ср. опыты №№ 3 и 12). Образование T_3^m имело место лишь при максимальной концентрации пропилена в смеси (опыт № 3). Это, по-видимому, указывает на то, что нуклеофильный радикал $CCl_3[CH_2CH(CH_3)]_2^{\cdot}$ (табл. 1), в отличие от электрофильных радикалов $\dot{C}Cl_3$ и $\dot{C}Cl_3CH_2\dot{C}H(CH_3)$ преимущественно присоединялся к электрофильному винилхлориду. Гомотеломеры винилхлорида с CCl_4 , T_n^b образовывались в заметных количествах лишь в опытах с минимальной концентрацией пропилена (табл. 2, опыты №№ 4, 8). Это указывало на то, что электрофильные радикалы $\dot{C}Cl_3$, $CCl_3CH_2\dot{C}HCl$ и $CCl_3(CH_2CHCl)_2^{\cdot}$ преимущественно реагировали с пропиленом.

Сотеломеры являлись главными продуктами реакции лишь в опытах с достаточной концентрацией винилхлорида, так в опытах №№ 8, 9, 10, в которых П:В изменяется от 0,3 до 2, выход суммы сотеломеров составлял ~65% к сумме всех продуктов. В остальных опытах П:В растет от 5 до 170 (опыт № 5 и № 3) и выход суммы сотеломеров падает от 29 до 4%.

Сотеломеры с $n=2$ (T_2^{mn} и T_2^{mb}) образовывались во всем диапазоне изученных соотношений компонентов реакции (табл. 2), причем преобладал (75%) изомер T_2^{mn} (11). Меньший выход сотеломера T_2^{mb} , по-видимому, был связан с затруднениями на стадии передачи цепи радикалом $CCl_3CH_2CH(CH_3)CH_2\dot{C}HCl$ на CCl_4 и, как видно из схемы 2, этот радикал в основном присоединялся к пропилену с образованием сотеломера T_3^{mnp} . Сотеломеры T_3^{mnp} и T_3^{mbp} образовывались в больших количествах за счет роста электрофильных радикалов D и F (схема 2) взаимодействием с нуклеофильным пропиленом, к тому же передача цепи образовавшимся радикалами с CH_3 -группой у радикального центра на CCl_4 была более эффективна. Радикалы C и E также легко росли при взаимодействии с электрофильным винилхлоридом, но появление в третьем мономерном звене атома хлора затрудняло передачу цепи на CCl_4 . Этим можно объяснить меньшие количества сотеломеров T_3^{mnp} и T_3^{mbp} в реакционной смеси. Не обнаружены сотеломеры T_3^{mnb} и T_3^{mbn} , у которых два последних звена одноименны, что указывало на влияние полярных факторов на стадии роста радикалов D и E (схема 2).

На основании полученных результатов можно сказать, что при конкуренции реакций роста и передачи цепи для данной системы в указанных условиях как стадия роста, так и стадия передачи цепи чувствительны к полярным эффектам.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Rosin, S. L. Daren et al., J. Appl. Polym. Sci., v. 16, 1687 (1972). ² D. Vofsi, M. Asscher, Pat. Germ. West., 1916489 (cl c 08f), 1969; Chem. Abstr., v. 72, 32708g (1970). ³ E. Tsushida, T. Yao, K. Kitamura, J. Shinohara, J. Polym. Sci., v. A10, 3605 (1972). E. Tsushida, K. Mishima et al., J. Polym. Sci., v. A10, 3615 (1972). ⁴ J. Aoyagi, K. Kitamura, J. Shinohara, J. Chem. Soc. Japan, v. 73, 2045 (1970). ⁵ В. А. Пальм, Усп. хим., т. 30, 1069 (1961). ⁶ Б. А. Энглин, Б. Н. Осипов, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2223. ⁷ Т. А. Онищенко, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, 1971. ⁸ С. Н. Ватфорд, А. Д. Jenkins, Trans. Farad. Soc., v. 59, 530 (1963). ⁹ Б. А. Энглин, Б. Н. Осипов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1251; Р. Х. Фрейдлина, Б. Н. Осипов, Б. А. Энглин, там же, 1970, 786. ¹⁰ Е. Н. Зильберман, Л. М. Бобникова, В. Л. Звездин, Журн. орг. хим., т. 3, 2151 (1967). ¹¹ Р. Х. Фрейдлина, Т. А. Онищенко, Б. Л. Жук, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 10, 2250.