

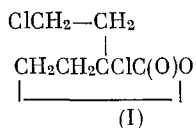
Член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, Ф. К. ВЕЛИЧКО,
Л. В. ВИНОГРАДОВА

СТУПЕНЧАТАЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА МЕТИЛДИБРОМАЦЕТАТОМ

Под «ступенчатой» теломеризацией понимают процесс, в котором теломеры, содержащие $n+1$ мономерных звеньев в молекуле (T_{n+1}), образуются в результате реакции неопредельного соединения с теломерами (T_n), содержащими n мономерных звеньев в молекуле ($n=1, 2, 3 \dots$). При этом возможны два случая.

В первом случае строение теломеров, полученных обычной цепной радикальной теломеризацией и ступенчатой теломеризацией, одинаково и о механизме реакции можно судить лишь по кинетическим данным, например по зависимости частных констант передачи цепи C_n от конверсии мономера в случае ступенчатой схемы (¹). Такой тип ступенчатой теломеризации известен, например, в теломеризации фторолефинов перфторалкилиодидами (²) и в теломеризации этилена n -алкилиодидами (^{1, 3}).

Во втором случае теломеры T_{n+1} , образующиеся при ступенчатой теломеризации, отличаются по строению от T_{n+1} , образующихся по механизму обычной цепной радикальной теломеризации. Так, при теломеризации этилена метилдихлорацетатом, инициированной карбонилами железа и хрома (⁴), имеет место образование продукта ступенчатой теломеризации I наряду с обычными теломерами $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}_2\text{COOR}$.



При теломеризации CCl_4 с $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$, инициированной системой $\text{Fe}(\text{CO})_5 + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, образуются два теломера, включающие две мономерные единицы в молекуле — $\text{CCl}_3[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{Cl}$, образовавшийся по обычной цепной схеме, и $(\text{CH}_3\text{CHClCH}_2)_2\text{CCl}_2$ по ступенчатой схеме присоединением аддукта к пропилену (⁵). Как видно из приведенных примеров, для гем-полихлорпроизводных ступенчатая теломеризация имеет место при инициировании координационными инициаторами (к.и.). К числу таких полигалогенных соединений относятся, в частности, многие теломеры, получающиеся в ходе обычной теломеризации неопредельных соединений трихлорметильными производными (CHCl_3 , CCl_4 , CCl_3COOR). Например, для $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканов, образующихся при теломеризации $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ с CCl_4 , разработан синтетический метод, позволяющий вводить их в реакции присоединения с участием CCl_3 -группы при инициировании к.и. (⁶). Недавно было показано, что при теломеризации неопредельных соединений с CCl_4 , инициируемой к.и., наряду с тетрахлорпроизводными $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHR})_n\text{Cl}$, с небольшими выходами также получают продукты ступенчатой теломеризации $\text{RCHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHRCl}$ (⁷). Следует отметить, что в этих примерах не имеют места дальнейшие реакции с разрывом связи $\text{C}-\text{Cl}$ в группировках $-\text{RCHClCOOCH}_3$ или $-\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2-$.

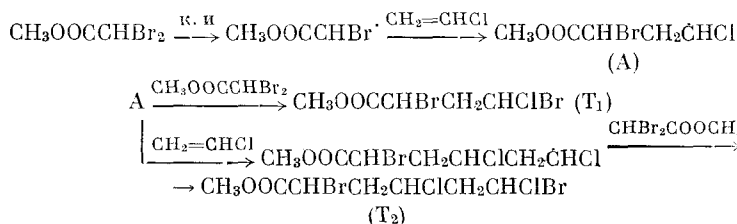
При теломеризации неопредельных соединений метилдибромацетатом, инициируемой к.и., можно было ожидать (в отличие от соответствующих хлорпроизводных), что ступенчатая теломеризация будет иметь место за

Взаимодействие $\text{CHBr}_2\text{COOCH}_3$ (1 моль) и $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (2 моля) при 100 и 150° (4 часа) с образованием $\text{BrClCHCH}_2\text{CHBrCOOCH}_3$ (T_1), $\text{Br}(\text{CHClCH}_2)_2\text{CHBrCOOCH}_3$ (T_2) и $(\text{BrClCHCH}_2)_2\text{CHCOOCH}_3$ (T_2')

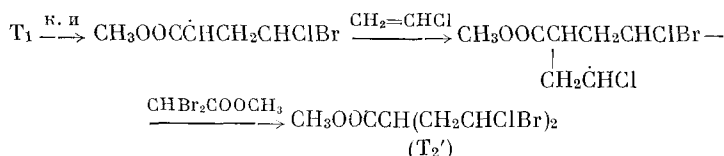
№ опыта	Иницирующая система (ммоли)	Выход в % от теорет. по данным г.ж.х.						$T_1:(T_2+T_2')$		$T_2':T_2$	
		T_1		T_2		T_2'					
		100°	150°	100°	150°	100°	150°	100°	150°	100°	150°
1	Азо-бис-изобутиронитрил (30)	2	2	0,5	0,5	следы		4	4	—	—
2	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (15)	2	*	0,4	*	0,4	*	5	—	1	—
3	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (15) + ДМА (15)	5	12	0,5	1,5	0,5	1,5	5	4	1	1
4	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (15) + ДМА (45)	10	40	0,4	3,3	0,6	6,6	10	4	1,5	2
5	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (15) + ДМА (75)	30	57	0,7	3	1,3	9	15	4,7	1,8	3
6	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (15) + ДМФ (15)	4	44	0,4	0,9	0,6	2,1	4	14,7	1,5	2,3
7	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (15) + ДМФ (45)	10	51	1,2	1,5	1,8	3,5	3,3	10	1,4	2,3
8	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (15) + ДМФ (75)	39	60	2,8	2	4,2	6	5,6	7,5	1,5	3

* Реакционная смесь осмолилась.

счет реакции аддукта по связи $\text{C}-\text{Br}$ в группировке $-\text{RCBrCOOCH}_3$. Мы исследовали реакцию $\text{CHBr}_2\text{COOCH}_3$ с $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Теломер с двумя мономерными единицами (T , $n=2$), образующийся по традиционной цепной схеме теломеризации, должен иметь нормальное строение:



Теломер T , $n=2$, который получается по схеме ступенчатой теломеризации из аддукта, должен иметь разветвленное строение



Мы провели теломеризацию винилхлорида метилдибромацетатом при 100 и 150°, инициированную как обычным радикальным инициатором — азо-бис-изобутиронитрилом, так и инициаторами координационного действия (к.и.) — $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (ДМА), $\text{Fe}(\text{CO})_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (ДМФ) (см. табл. 1). Наиболее эффективными оказались окислительно-восстановительные иницирующие системы $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ДМФ}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ДМА}$ (опыты №№ 5, 8). Во всех исследованных случаях суммарный выход теломеров $T_1 + T$ ($n=2$) при 150° выше, чем при 100°. В опытах с инициированием к.и. (опыты №№ 3—8) наблюдалось образование теломеров T ($n=2$) как по традиционной схеме (T_2), так и по ступенчатой (T_2'). Повышение температуры реакции способствует процессу ступенчатой теломеризации, что видно по соотношению $T_2':T_2$ (табл. 1). В обоих температурных режимах наблюдалось увеличение суммарного выхода теломеров с увеличением количества пуклеофильного сокатализатора (ДФМ, ДМА)

в к.и. Обращает на себя внимание зависимость состава теломерной смеси от характера и относительного количества сокатализатора в к.и. Сравнение соотношения $T_1 : (T_2 + T_2')$ в опытах №№ 3—8 показывает, особенно ясно при 150° , что в присутствии ДМФ доля аддукта T_1 в смеси теломеров значительно выше (опыты №№ 6—8), чем в присутствии ДМА (опыты №№ 3, 5). Вклад ступенчатой теломеризации (T_2') при отношении $Fe(CO)_5$: сокатализатор = 1 в случае ДМА меньше, чем в случае ДМФ (опыты №№ 3—6), а при отношении $Fe(CO)_5$: сокатализатор = 3 он практически одинаков для обоих сокатализаторов (опыты №№ 5, 8). Вклад ступенчатой теломеризации, как и следовало ожидать, увеличивается с ростом выхода аддукта T_1 . На примере системы $Fe(CO)_5$ +ДМА видно (опыты №№ 3—5), что выход T_2' увеличивается по мере увеличения отношения $Fe(CO)_5$: ДМА параллельно увеличению выхода T_1 . В опытах №№ 5, 8, где выход аддукта T_1 практически одинаков при 150° , одинаково и отношение $T_2' : T_2$.

В специальном опыте было показано, что метиловый эфир бис-(β -хлор- β -бромэтил)-уксусной кислоты (T_2') действительно образуется при взаимодействии винилхлорида с аддуктом (T_1) при иницировании к.и. Отсутствие в реакционной смеси метилового эфира γ , ϵ -дихлор- α , ϵ -дибромкапроновой кислоты (T_2) указывает на то, что ступенчатая теломеризация осуществляется селективно только за счет разрыва связи C—Br группы —CHBrCOOCH₃, а не группы —CHClBr.

Опыты, данные которых сведены в табл. 1, проведены в запаянных ампулах (по 2—3 ампулы на каждую точку) емкостью 5 мл с заполнением 1—2 мл по известной методике замораживания — вакуумирования — размораживания. Анализ реакционных смесей проведен методом г.ж.х по известным образцам. Детектирование по теплопроводности, газ-носитель — He. Колонки из нержавеющей стали 1 м 10% силикона — эластомера на хромосорбе W 80—100 меш. и 5% силикона XE 60 на хроматоне N—AW—DMCS 0,20—0,25. Количественные расчеты сделаны методом внутреннего стандарта.

Для выделения индивидуальных соединений проведены опыты в препаративном масштабе.

Теломеризация винилхлорида метилдибромацетатом. Опыт проведен в условиях, исключающих образование T_2' (см. оп. 1 табл. 1). В качающийся автоклав емкостью 0,25 л при -30° загрузили 19 г $CH_2=CHCl$, 69 г $CHBr_2COOCH_3$ и 1 г азо-бис-изобутиронитрила. После нагревания (100° , 4 часа) из реакционной смеси отогнали при $88^\circ/22$ мм 56 г непрореагировавшего $CHBr_2COOCH_3$. Из остатка дробной перегонкой выделили: а) 9 г (10% от теорет.) T_1 — метилового эфира γ -хлор- α , γ -диброммасляной кислоты, т. кип. $70^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5202, d_4^{20} 1,8789

	Найдено	%: C 20,72; H 2,40; галонд 66,16
$C_5H_7ClBr_2O_2$	Вычислено	%: C 20,37; H 2,38; галонд 66,38

MR найдено 47,62, MR вычислено 47,34.

Спектр п.м.р. (здесь и далее в м.д. δ -шкалы для растворов в CCl_4): синглет $COOCH_3$ 3,83; мультиплеты CH_2 2,6—3,4, $CHBr$ 4,3—4,6, $CHClBr$ 5,7—6,1. Характер этих мультиплетов свидетельствует о том, что вещество представляет собой смесь диастереомеров с магнитно неэквивалентными протонами CH_2 -групп; б) 6 г (6% от теорет.) T_2 — метилового эфира γ , ϵ -дихлор- α , ϵ -дибромкапроновой кислоты т. кип. $112^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5232, d_4^{20} 1,7616

	Найдено	%: C 23,70; H 2,94; галонд 64,60
$C_7H_{10}Cl_2Br_2O_2$	Вычислено	%: C 23,56; H 2,82; галонд 64,65

MR найдено 61,93, MR вычислено 61,45.

Спектр п.м.р.: синглет $COOCH_3$ 3,81, мультиплеты CH_2 2,0—3,0, $CHCl$ + $CHBr$ 4,0—4,8, $CHClBr$ 5,8—6,2.

Аналогично, при взаимодействии в автоклаве (140° , 4 часа) 35 г $CHBr_2COOCH_3$, 10 г $CH_2=CHCl$ в присутствии 0,4 мл $Fe(CO)_5$ и 1 мл ДМА

выделено 25 г исходного $\text{CHBr}_2\text{COOCH}_3$, 6,7 г аддукта T_1 и 0,3 г смеси теломеров T_2 и T_2' (метилового эфира бис-(β -хлор- β -бромэтил)-уксусной кислоты) с отношением $\text{T}_2 : \text{T}_2'$ (по данным г.ж.х.) 1 : 3.

Метилловый эфир бис-(β -хлор- β -бромэтил)-уксусной кислоты (теломер T_2'). Смесь 4,4 г $\text{BrCHClCH}_2\text{CHBrCOOCH}_3$, 0,9 г $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, 0,22 г $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и 0,72 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ нагревали в запаянной ампуле 4 часа при 150° . Г.ж.х. анализ показал, что реакционная смесь содержит 20% T_2' , 40% непрореагировавшего T_1 , и еще три неидентифицированных соединения с содержанием от 1 до 4%. Теломер T_2 в реакционной массе отсутствовал. Содержимое ампулы экстрагировали кипящим петролейным эфиром, нерастворившаяся полимерная часть составила 1,3 г, т. е. 30% веса реакционной смеси. Из экстракта перегонкой выделили 0,7 г (13% от теорет.) теломера T_2' т. кип. $110\text{--}112^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5232, d_4^{20} 1,7708.

Найдено %: С 23,92; Н 2,90; галогид 64,60
 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 23,56; Н 2,82; галогид 64,65

Спектр п.м.р.: синглет COOCH_3 3,77, мультиплет фрагмента CH_2CHCH_2 ($\text{CH}+\text{CH}_2$ -группы) 2,2–3,2, мультиплет CHClBr 5,7–6,1. В спектре п.м.р. T_2' отсутствует мультиплет $\text{CHCl}+\text{CHBr}$ в области 4,0–4,8, характерный для структуры T_2 .

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР
 Москва

Поступило
 18 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафроненко, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед. т. 7, 823 (1965). ² Th. J. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 460 (1964). ³ E. F. Magoon, L. H. Slaugh, U.S. Pat. 3 739 029, 1973. Chem. Abstr., v. 79, 65775 (1973). ⁴ Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская, А. Б. Терентьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2474. ⁵ Б. А. Энглин, И. А. Григорьев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2224. ⁶ R. Kh. Freidlina, E. C. Chukovskaya, Synthesis, 1974, p. 477. ⁷ L. O. Moore, J. Org. Chem., v. 37, 2633 (1972).