

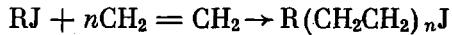
УДК 66.095.26+678.742

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ В РЕАКЦИИ
ЭТИЛЕНА С ЙОДИСТЫМ ЭТИЛОМ *

В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафоненко, И. Б. Афанасьев

Отрывочные сведения о реакции теломеризации этилена с йодистым этилом имеются только в патентной литературе [1, 2]. Никаких кинетических исследований реакций теломеризации с йодистыми алкилами в качестве телогенов в литературе не описано.

Радикальная теломеризация этилена с йодистым этилом и другими йодистыми алкилами



позволяет исследовать реакции передачи и роста цепи алкильных теломерных радикалов, не осложненные полярным влиянием электрофильных заместителей (как в случае реакции с четыреххлористым углеродом, бромхлорметаном и др.). Однако осложняющим фактором является возможность ступенчатого реагирования образующихся теломеров, что необходимо учитывать при расчете констант передачи цепи.

Экспериментальная часть

Йодистый этил и бензол перед применением ректифицировали на насадочной колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок. Для опытов отбирали фракции, выкипавшие в пределах 72–72,6 и 80–80,5° соответственно.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из метилового спирта. Реакцию проводили в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 1 л, снабженном быстроходной мешалкой с экранированным двигателем, образцовым манометром и устройством для отбора проб в процессе реакции. В автоклав загружали 25–100 мл йодистого этила, 275–350 мл бензола и 0,12–0,63 г ДАК; реакцию проводили при 100° в течение 1 часа. Начальное равновесное давление этилена — 30 ати. Максимальное давление реакции $50 \pm 0,3$ ати. Падения давления за время реакции не наблюдалось.

Отбор проб в процессе реакции производили следующим образом. Шток 2 пробоотборника (рис. 1) поднимали вверх до упора. При обратном движении штока реакционная смесь без дросселирования заполняла калиброванную камеру 3. При достижении штоком нижнего положения клапан 4 закрывался и содержимое камеры 3 через запорный вентиль 5 дросселировалось в ловушку, охлажденную до -70° и соединенную с газометром.

* 1-е сообщение из серии «Кинетика теломеризации этилена с йодистыми алкилами».

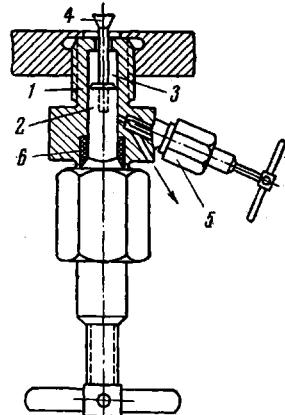


Рис. 1. Устройство для отбора проб:

1 — корпус пробоотборника; 2 — шток; 3 — калиброванная камера; 4 — клапан; 5 — запорный вентиль; 6 — сальниковое уплотнение

Состав продуктов реакции в жидким пробах определяли при помощи газожидкостного хроматографа с детектором по теплопроводности. Разделительная колонка длиной в 1,5 м была заполнена инзенским кирпичом с нанесенным на него силикон-эластомером (10 вес. %). В качестве газа-носителя использовали гелий. Скорость гелия составляла 40 мл/мин; температура анализа 120—175°.

Обсуждение результатов

Результаты опытов представлены в таблице. Для изменения соотношения телоген : олефин (R) при постоянном исходном давлении в качестве растворителя применяли бензол (константа передачи цепи для бензола имеет порядок 10^{-3} , что позволяет пренебречь его участием в реакции).

Как видно из таблицы, ошибка в определении молярного соотношения телоген : олефин не превышала 1,7 %.

Конверсия йодистого этила равнялась 2,2—14 мол. %. Для определения начального соотношения телоген : олефин были проведены холостые опыты без инициатора.

Константы передачи цепи (C_n) вычисляли по обычным формулам [3]

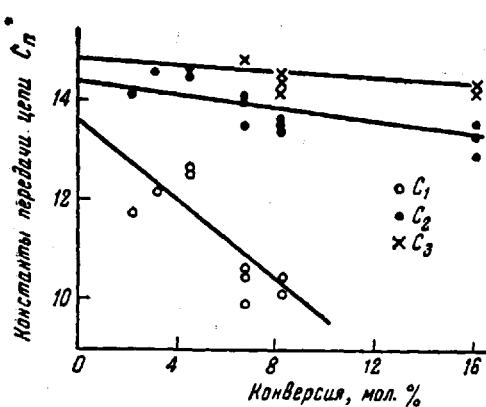


Рис. 2. Зависимость «видимых» значений констант передачи цепи от конверсии йодистого этила (мол. %)

не цепи n ; F_n — молярная доля теломера при длине цепи n ; R — молярное соотношение йодистый этил : этилен.

Так как хроматографический анализ не позволяет определить количество высших теломеров ($n \geq 6$), то для подсчета их суммы было сделано допущение о постоянстве констант передачи цепи при $n \geq 3$. В этом случае можно показать, что молярные количества теломеров (N_n) при $n \geq 3$ являются членами геометрической прогрессии

$$N_3; \quad \frac{N_3}{RC + 1}; \quad \frac{N_3}{(RC + 1)^2}; \quad \frac{N_3}{(RC + 1)^3} \quad \text{и т. д.}$$

сумма которой (без первого члена) равна N_3 / RC .

Поскольку

$$\frac{N_4}{N_3} = \frac{1}{RC + 1},$$

то

$$C = (N_3 - N_4) / RN_4.$$

Окончательно находим

$$\sum_{n=4}^{\infty} N_n = \frac{N_3 N_4}{N_3 - N_4}.$$

Рассчитанные значения констант передачи цепи приведены в таблице.

Так как реакционная способность теломеров $C_2H_5(CH_2CH_2)_nJ$ примерно равна реакционной способности йодистого этила, «видимые» значения констант передачи цепи должны в некоторой степени зависеть от конвер-

Константы передачи цепи для системы йодистый этил — этилен
(Инициатор — ДАК, температура 100°, начальное давление этилена 30 атм, давление при температуре реакции 50 ± 0,3 атм)

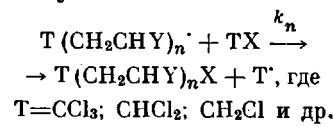
Загрузка автоклава	Йодистый этил, м.л.	ДАК, г	бензил м.л.	Молярное отно- шение телоген : оле- фин	Состав теломерной смеси, мол. %						Константы передачи цепи	
					началь- ное	конеч- ное	среднее	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	
100	0,30	275	3,1	—	0,47	0,43	0,45	84,5 ± 2	13,45 ± 1	1,75 ± 0,2	0,2 ± 0,1	—
75	0,50	300	4,5	—	0,328	0,311	0,32	80,0 ± 2	16,5 ± 1	2,9 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,1 ± 0,1
37,5	0,12	337,5	2,2	—	0,330	0,310	0,32	80,1 ± 2	16,4 ± 1	2,9 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,1 ± 0,1
25	0,15	350	6,7	—	0,190	0,188	0,189	68,9 ± 2	22,7 ± 1	7,4 ± 0,2	0,95 ± 0,3	—
					0,123	0,123	0,123	56,5 ± 2	27,22 ± 1	10,5 ± 0,2	3,68 ± 0,1	0,15 ± 0,1
					0,123	0,123	0,123	55,0 ± 2	28,13 ± 1	10,4 ± 0,2	3,67 ± 0,2	0,175 ± 0,3
					0,123	0,123	0,123	55,0 ± 2	27,7 ± 1	10,4 ± 0,2	3,66 ± 0,2	0,176 ± 0,3
					0,123	0,123	0,123	56,16 ± 2	27,5 ± 1	10,5 ± 0,2	3,74 ± 0,2	0,176 ± 0,3
					0,123	0,123	0,123	56,124	27,5 ± 1	10,5 ± 0,2	3,74 ± 0,2	0,176 ± 0,3
					0,125	0,125	0,125	56,124	27,5 ± 1	10,5 ± 0,2	3,74 ± 0,2	0,176 ± 0,3
					0,125	0,125	0,125	56,125	27,5 ± 1	10,5 ± 0,2	3,74 ± 0,2	0,176 ± 0,3
					0,125	0,125	0,125	56,125	27,5 ± 1	10,5 ± 0,2	3,74 ± 0,2	0,176 ± 0,3
					0,125	0,125	0,125	56,127	27,5 ± 1	10,6 ± 0,2	3,74 ± 0,2	0,176 ± 0,3
					0,125	0,125	0,125	56,127	27,5 ± 1	10,6 ± 0,2	3,74 ± 0,2	0,176 ± 0,3
					0,118	0,118	0,118	53,55 ± 2	28,4 ± 1	11,3 ± 0,2	4,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1
					0,118	0,118	0,118	53,45 ± 2	28,6 ± 1	11,2 ± 0,2	4,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1
					0,121	0,121	0,121	53,65 ± 2	28,3 ± 1	11,3 ± 0,2	4,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1

сии телогена, причем их величина должна уменьшаться с увеличением последней. В приведенных опытах конверсия йодистого этила не превышала 14 мол. % и поэтому изменения в «видимых» значениях констант передачи цепи были незначительны (не более 13,7 % для C_1). Однако для сведения ошибки в определении истинных значений констант передачи цепи к минимуму, их «видимые» значения были экстраполированы к нулевой конверсии телогена (рис. 2).

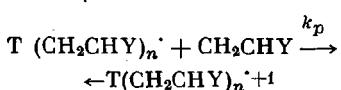
В результате получены следующие величины констант передачи цепи $C_1 = 13,6 \pm 0,7$; $C_2 = 14,3 \pm 0,4$; $C_3 = 14,8 \pm 0,2$.

Как и следовало ожидать, максимум ступенчатого реагирования приходится на йодистый бутил ($n = 1$).

Из литературы известно [4–6], что константы передачи цепи C_n в реакциях теломеризации этилена, стирола и других олефинов с галоидными производными метана возрастают (иногда значительно) при изменении n от 1 до 3. Майо предположил [4], что этот эффект обусловлен уменьшением $k_{\text{передачи}}$. Вследствие полярного влияния группы T в реакции теломерного радикала с молекулой телогена.



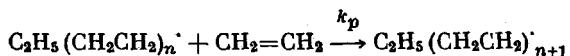
В противоположность этому Роб. Вофси [7] и ряд других авторов [8] считают основной причиной зависимости констант передачи цепи от длины цепи уменьшение константы скорости реакции роста цепи:



вследствие стерических за-

труднений. Роб с сотрудниками в последних работах [9, 10] утверждают, что наряду с уменьшением константы скорости роста происходит также изменение константы скорости передачи цепи. Хотя обсуждение весьма дискуссионных выводов данных авторов выходит за рамки настоящей работы, следует отметить, что их предположение о существовании циклических конформаций радикалов с $n = 2$ или 3 не объясняет причин увеличения $k_{\text{передачи}}$ или уменьшения $k_{\text{роста}}$ и не подтверждается реакциями этилена с четыреххлористым углеродом [11] и бромхлорметаном [12]. Найденные нами значения констант передачи цепи для реакции этилена с йодистым этилом в пределах ошибки опыта не зависят от длины цепи (среднее значение равно $14,2 \pm 0,7$).

Изменение константы скорости роста в реакции алкильного радикала с молекулой этилена.



с изменением n , обусловленное стерическими затруднениями, не должно отличаться от изменения $k_{\text{роста}}$ в реакциях теломеризации этилена с галоидными производными метана.

Следовательно, основной причиной зависимости C_n от длины цепи в ранее изученных примерах является отсутствующее в теломеризации йодистого этила полярное влияние заместителей на стадии передачи и, возможно, в меньшей степени на стадии роста цепи.

Выводы

1. Определены константы передачи цепи для теломеризации этилена с йодистым этилом.
2. Сделано предположение о главенствующей роли полярного эффекта в зависимости констант передачи цепи от длины цепи при $n = 1-3$.
3. Предложен новый метод определения соотношения телоген: олефин непосредственно в процессе реакции.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза

Поступила в редакцию
7 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Hanford, R. M. Joyce, пат. США 2440800, 1948; Chem. Abstrs., 42, 6373, 1948.
2. Франц. пат. 938984, 1948.
3. Ч. Уолинг, Свободные радикалы в растворе, Изд. ин. лит., 1960, стр. 194.
4. F. M. Lewis, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 76, 457, 1954.
5. R. A. Gregg, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3689, 1948.
6. Ч. Уолинг, Свободные радикалы в растворе, Изд. ин. лит., 1960, стр. 205.
7. J. C. Robb, D. Vofsi, Trans. Faraday Soc., 55, 558, 1959.
8. C. David, A. A. Gosselain, Tetrahedron Letters, 18, 639, 1963.
9. W. Kirkham, J. Robb, Trans. Faraday Soc., 57, 1757, 1961.
10. J. C. Robb, E. Senoglius, Trans. Faraday Soc., 58, 708, 1962.
11. Ш. А. Карапетян, Б. А. Энглин, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, серия хим., 1963, 1346.
12. И. Б. Афанасьев, А. А. Бэр, Нефтехимия, 2, 611, 1962.

DETERMINATION OF THE CHAIN TRANSFER CONSTANTS IN THE REACTION
OF ETHYLENE WITH ETHYL IODIDE

V. Ya. Katsobashvili, E. D. Satsronenko, I. B. Afanasev

Summary

It has been found that the chain transfer constants C_1 , C_2 and C_3 in the telomerization of ethylene with ethyl iodide at 100° equal $13,6 \pm 0,7$, $14,3 \pm 0,4$ and $14,8 \pm 0,2$, respectively. This suggests that the principal reason for the dependence of the chain transfer constants on the chain length is the polar influence of the substituent. To determine the reactant ratio a setup has been devised for sampling under pressure.
