

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
*Краткие сообщения*

Том (Б) IX

1967

№ 11

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

УДК 66.095.26:678.743

**КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ  
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА СО СПИРТАМИ**

*И. Б. Афанасьев, Е. Д. Сафроненко, А. А. Беэр*

Основными кинетическими параметрами реакции теломеризации, определяющими состав образующихся теломеров, являются частные константы передачи цепи [1]. К настоящему времени они определены, главным образом, для теломеризации этилена с галоидными производными метана [2, 3], спиртами [4] и альдегидами [5], а также в единичных случаях — в теломеризации стирола [6], 1-алкенов [7] и некоторых других олефинов. Данная работа посвящена определению частных констант передачи цепи в теломеризации тетрафторэтилена с метиловым, этиловым и изопропиоловым спиртами.

**Экспериментальная часть**

Метиловый, этиловый и изопропиловый спирты ректифицировали на колонке с насадкой. Для реакции применяли фракции с т. кип. 64,0—64,2°, 78,5—78,6° и 82,2—82,5° соответственно. Хроматографический анализ показал отсутствие примесей. Перекись бензоила перекристаллизовывали из смеси метилового спирта с хлороформом.

Реакцию проводили в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 1 л с быстroredной мешалкой и устройством для отбора проб при 100°, начальном давлении тетрафторэтилена 10—20 атм в течение четырех часов. В качестве инициатора применяли перекись бензоила. Конверсия телогена не превышала 2%. Состав теломеров определяли с помощью газо-жидкостной хроматографии (жидкая фаза — силикон-эластомер). Анализ теломерной смеси проводили после обработки ее раствором щелочи для удаления бензойной кислоты. Продукты реакции идентифицировали сравнением времени выходов компонентов теломерной смеси и соответствующих им модельных фторированных спиртов\*. Методика проведения опытов, отбора проб (для определения соотношения телоген:олефин) и анализа теломеров описана ранее [3]. Результаты опытов приведены в табл. 1.

**Обсуждение результатов**

Строение теломеров тетрафторэтилена с метиловым, этиловым и изопропиловым спиртами известно из литературы [8]. Продукты реакции являются фторированными спиртами общей формулы  $H(CF_2CF_2)_nCR_1R_2OH$ , где  $R_1 = R_2 = H$  для теломеров метилового спирта,  $R_1 = H$ ,  $R_2 = CH_3$  для этилового и  $R_1 = R_2 = CH_3$  для изопропилового. Кроме того, в реакции с метиловым спиртом отмечено образование вторичных спиртов

\* Авторы выражают глубокую благодарность Е. И. Алиповой за любезно предоставленные ею образцы фторированных спиртов.

$[H(CF_2CF_2)_n]_2CHON$  [9]. Однако эти продукты образуются лишь при значительной конверсии телогена, когда возможно ступенчатое реагирование теломеров. Действительно, хроматографический анализ полученных в данной работе теломерных смесей показал отсутствие заметных количеств каких-либо примесей, соответствующих изомерным спиртам. Однако вследствие малой конверсии телогена, продукты реакции содержали продукты распада инициатора, в основном бензойную кислоту.

В отличие от обычных спиртов, фторированные спирты чрезвычайно легко разделялись хроматографически при использовании в качестве жидкой

Таблица 1  
Теломеризация тетрафторэтилена со спиртами

(Телоген — 350 мл, инициатор — перекись бензоила (1,2 вес. %), температура реакции 100°, начальное давление тетрафторэтилена 10—20 атм)

Среднее мольное отношение телоген : олефин	Состав теломерной смеси, мол. % *							Константы передачи цепи			
	$\Pi_2$	$\Pi_3$	$\Pi_4$	$\Pi_5$	$\Pi_6$	$\Pi_7$	выс. <sup>*</sup> цинк	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
М е т и л о в ы й с п и р т											
22,0	29,3	26,7	18,1	9,9	—	—	16,6	0,028	0,032	—	—
29,2	43,6	31,2	14,4	5,6	—	—	5,2	0,042	0,046	—	—
							Среднее	0,035±0,007	0,039±0,007		
Э т и л о в ы й с п и р т											
15,2	42,5	30,5	14,5	6,8	3,15	1,14	1,15	0,074	0,075	0,080	0,082
37,4	***	79,2	16,3	3,5	—	—	1,0	0,102	0,096	0,080	0,082
							Среднее	0,088±0,014	0,086±0,011		
И з о п р о п и л о в ы й с п и р т											
12,2	53,2	31,4	10,75	3,28	0,94	—	0,43	0,167	0,190	0,196	—
12,2	51,7	30,5	11,3	4,13	1,54	—	0,33	0,140	0,143	0,143	—
							Среднее	0,154±0,014	0,166±0,024	0,170±0,027	

\* Количество  $\Pi_i$  не определили. \*\* Количество высших теломеров определяли расчетным путем [3]. \*\*\*  $\Pi_2$  не определили.

фазы силикон-эластомера, причем даже высококипящие теломеры (до  $C_{17}$ ) давали строго симметричные пики. Эта особенность анализа позволила с достаточной точностью рассчитать константы передачи цепи  $C_n$  до  $\Pi = 6$ , несмотря на сравнительно малое содержание в смеси соответствующих теломеров (табл. 1).

Хотя мольное соотношение телоген : олефин во всех опытах было большим (10—40), оно, вследствие малой конверсии и наличия значительной газовой фазы в автоклаве, оставалось в течение реакции практически постоянным. (Интенсивное перемешивание в процессе реакции обеспечивало поступление тетрафторэтилена в жидкую фазу по мере его исчерпывания.) Действительно, давление во время опытов оставалось практически постоянным, а состав проб в начале и конце опыта — неизменным.

Константы передачи цепи ( $C_n$ ) рассчитывали обычным способом [1]. При малой конверсии телоген не удавалось отснать от продуктов реакции без потерь  $\Pi_4$  и в некоторой степени  $\Pi_2$ . Поэтому  $C_1$  и  $C_2$  не могли быть определены.

Как видно из табл. 1, константы передачи цепи  $C_n$  для реакции тетрафторэтилена с метиловым, этиловым и изопропиловым спиртами при  $n \geq 3$  практически не зависят от длины цепи  $n$ . Этот результат совпадает

Таблица 2  
Константы передачи цепи  $C_{\geq 3}$  спиртов с этиленом и тетрафторэтиленом

Телоген	Олефин	
	этилен	тетрафторэтилен
Метиловый спирт	—	0,035 *
Этиловый спирт	0,019 [12]	0,088 *
Изопропиловый спирт	0,057 [12]	0,154 *
	0,07 [4]	

\* Данная работа.

с данными для теломеризации этилена с хлорбромметаном [10]. В настоящее время ничего нельзя сказать о зависимости  $C_n$  от длины цепи при  $1 < n < 3$ .

Введение метильной группы в молекулу спирта увеличивает  $C_n$  в 2,2—2,5 для пары метиловый — этиловый спирт и в 1,8—2,1 раза для пары этиловый — изопропиловый спирт. Это является несколько неожиданным, так как ранее было показано [11], что в радикальной теломеризации этилена с алкилиодидами введение метильной группы увеличивает константу передачи цепи телогена в 3,3 раза (при 100°). Поскольку влияние метильной группы является в основном резонансным [11], оно не должно зависеть от природы свободного радикала. Возможно, что обнаруженное в данной работе отклонение объясняется влиянием гидроксильной группы телогена на теломерный фторалкильный радикал в процессе реакции передачи цепи.

Интересно сопоставить значения констант передачи цепи для теломеризации спиртов с этиленом и тетрафторэтиленом (табл. 2). Сопоставление показывает, что константы передачи цепи в 3—4 раза выше при теломеризации тетрафторэтилена. Отсутствие исследований о кинетике реакций тетрафторэтилена с другими телогенами не позволяет количественно сравнить реакционные способности алкильного и фторалкильного радикалов. Можно лишь отметить, что высокая активность теломерного фторалкильного радикала в реакциях со спиртами находится в соответствии с указанным ранее [13] увеличением его реакционной способности при взаимодействии с RX, когда X изменяется в ряду I, Br, H.

## Выводы

1. Впервые определены константы передачи цепи при теломеризации тетрафторэтилена с метиловым, этиловым и изопропиловым спиртами.
2. Показано, что найденные значения констант передачи цепи не зависят от длины цепи при  $n \geq 3$ .

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

Поступила в редакцию  
9 IX 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 192.
2. Там же, стр. 205; С. David, P. A. Gosselain, Tetrahedron, 18, 639, 1962; И. Б. Афанасьев, А. А. Безэр, Нефтехимия, 2, 644, 1962; F. W. Mellows, M. Burton, J. Phys. Chem., 66, 2164, 1962; Б. А. Энглин, Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР, 158, 922, 1964.
3. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафоненко, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., 7, 823, 1965.
4. K. Hirota, M. Natada, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1644, 1961.
5. K. Hirota, S. Iizuki, H. Ochi, M. Natada, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 416, 1963.
6. R. A. Gregg, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3689, 1948.
7. F. M. Lewis, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 76, 457, 1954.
8. R. M. Joyce, пат. США 2559628, 1951; Chem. Abstrs., 46, 3063, 1952; D. Baer, Industr. and Engng Chem., 7, 107, 1959.
9. C. D. V. Noog, пат. США 3022356, 1958; Chem. Abstrs., 57, 3291, 1962.
10. И. Б. Афанасьев, Т. Н. Еремина, Е. Д. Сафоненко, Ж. органич. химии, 1, 844, 1965.
11. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафоненко, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., 8, 282, 1966.
12. W. H. Uggu, F. W. Stacey, E. S. Huyser, O. O. Juveland, J. Amer. Chem. Soc., 76, 450, 1954.
13. И. Б. Афанасьев, Е. Д. Сафоненко, В. Я. Кацобашвили, Ж. органич. химии, 2, 423, 1966.