

тура, характерная для координационных процессов с менее поляризованной связью Me—C.

Общим для координационных процессов, имеющих место на различного типа центрах в разных условиях, является участие металлической компоненты активного центра в актах роста цепи, обусловленное наличием низко расположенных свободных орбит, способных взаимодействовать с π-электронами мономера. В том случае, когда полимеризация проводится в среде ТГФ (опыт 16) или ДМЭ, поле противоиона экранировано электронами молекул растворителя, связанных с ним в комплекс. В этих условиях при соединение мономера происходит, по-видимому, по месту наибольшей плотности электронов, соответствующему менее гидрогенизированному атому углерода в делокализованном карбанионе (наиболее реакционноспособному при анионном механизме процесса), что приводит к преимущественному образованию 1,2-структур в полибутадиене и 3,4-в полизопрене.

Выводы

1. Установлено, что при полимеризации бутадиена в присутствии калийорганических инициаторов в углеводородной среде понижение температуры, увеличение концентрации инициатора и замена ароматического растворителя на гептан вызывает увеличение относительного содержания 1,2-структур в полимере.

2. Путем сочетания кинетического метода с изучением структур полимеров показано, что в присутствии полярных добавок (тетрагидрофурана и диметоксиэтана) возможно осуществление координационного механизма полимеризации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловых, Н. В. Десятова
А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 149, 1067, 1963.
2. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 158, 876, 1964.
3. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 169, 368, 1966.
4. Н. В. Козлова, Ф. Ф. Сухов, В. П. Базов, Заводск. лаб., 31, 968, 1965.
5. H. L. Sieh, J. Polymer Sci., A3, 181, 1965.
6. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 140, 368, 1962.
7. Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 182, 1965.
8. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 159, 1066, 1964.

УДК 66.095.26

ВЛИЯНИЕ α -АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИИ РОСТА И ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ *

B. Я. Кацобашвили, Р. Я. Черная, И. Б. Афанасьев

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами были представлены результаты теломеризации этилена с йодистыми метилом, этилом и изопропилом, позволившие количественно оценить влияние метильных заместителей в молекуле телогена на значения констант передачи цепи.

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

В настоящей работе исследовалось влияние *n*-алкильных заместителей на скорость передачи цепи (в теломеризации этилена с йодистым бутилом) и на скорость роста (в реакции йодистого этила со смесью этилена и гексен-1).

Экспериментальная часть

Йодистый этил, йодистый бутил, бензол и гексен-1 перед применением ректифицировали на насадочной колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок. Для опытов отбирали фракции, выкипавшие в пределах 72–72,6; 130–131; 80–80,5 и 63–63,5° соответственно. Как показал хроматографический анализ, чистота указанных соединений была не ниже 99,6%.

Перекись бензоила (ПБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перед применением перекристаллизовывали.

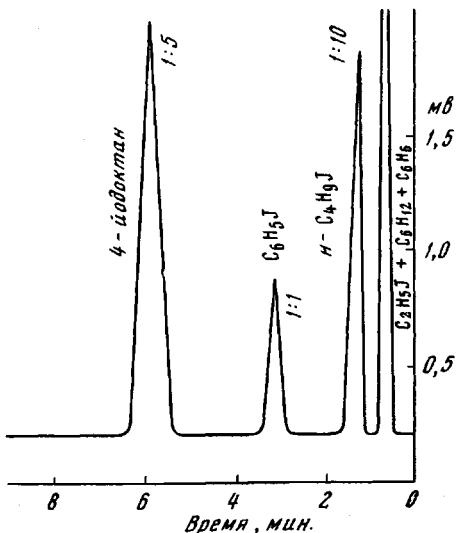
Теломеризацию этилена с йодистым *n*-бутилом и реакцию йодистого этила с этиленом и гексеном-1 проводили в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 1 л, снабженном мешалкой с экранированным ротором и устройством для отбора проб, по методике, описанной ранее [1].

Состав продуктов реакции в обоих случаях определяли с помощью газожидкостного хроматографа с детектором по теплопроводности. Хроматографическая колонка длиной 155 см и диаметром 4 мм была заполнена целиком-45 с нанесенным на него трикрезилфосфатом (7,5 вес. %). Расход гелия составлял 30–60 мл/мин. Температура анализа 150°.

Теломеры йодистого *n*-бутила и этилена ($n = 1–3$) были идентифицированы хроматографически сравнением со временем выхода модельных соединений: йодистыми *n*-гексилом, *n*-октилом и *n*-декилом.

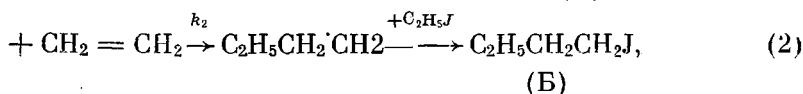
Обсуждение результатов

Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2. Реакцию йодистого этила с этиленом и гексеном-1 проводили в избытке телогена (мольные отношения йодистый этил: этилен и йодистый этил: гексен-1 равнялись соответственно 2,5–1,79 и 4,65–1,55). В этих условиях образование теломеров сводилось к минимуму, так как константы передачи цепи в теломеризации йодистого этила с этиленом и гексеном-1 достаточно велики (C_1 для этилена равна 13,6 [1] и для гексена-1 36,0). Действительно, как показывает хроматографический анализ (см. рисунок), обнаружены про-



Хроматографический анализ продуктов реакции йодистого этила с гексеном-1 и этиленом (температура реакции 100°, инициатор — перекись бензоила)

дукты реакции йодистый *n*-бутил и 4-йодоктан:



а также йодбензол, образующийся в результате инициирования реакции перекисью бензоила. Поэтому в данном случае:

$$k_1 / k_2 = [\text{A}] [\text{CH}_2 = \text{CH}_2] / [\text{B}] [\text{CH}_2 = \text{CHC}_4\text{H}_9].$$

Таблица 1

Присоединение йодистого этила к гексену-1 и этилену
 (Растворитель бензол; начальное давление этилена 7,5 ати, максимальное давление реакции 14 ати при 100° и 12 ати при 65°; продолжительность опытов 4 часа; инициатор — ПБ и ДАК; конверсия в опытах не превышала 5% по этилену и 15% по гексену-1)

Йодистый этил, мл	Гексен-1, мл	Бензол, мл	Инициатор, г	Мольное отношение		k_1/k_2
				Этилен*	Гексен	
100°, инициатор ПБ						
75	25	275	0,4	1,91	1,18	1,62
50	50	275	0,4	0,87	0,57	1,53
50	50	275	0,3	0,87	0,54	1,61
50	25	300	0,4	1,76	1,16	1,52
50	25	300	0,4	1,76	1,11	1,59
Среднее				$1,60 \pm 0,04$		
65°, инициатор ДАК						
50	25	300	0,4	1,71	1,01	1,69
50	25	300	0,4	1,71	0,99	1,74
50	25	300	0,4	1,71	1,05	1,63
Среднее				$1,70 \pm 0,06$		

* Определено методом отбора проб [1].

Таблица 2

Константы передачи цепи в теломеризации этилена с йодистым *n*-бутилом
 (Йодистого *n*-бутила 25 мл, бензола 350 мл; начальное давление этилена 30 ати; давление $50 \pm 1,0$ ати при 100°; инициатор ПБ)

Среднее мольное отношение телоген олефин	ПБ, г	Конверсия телогена, мол. %	Состав смеси теломеров, мол. %*					Константы передачи цепи		
			<i>n</i> =1	<i>n</i> =2	<i>n</i> =3	<i>n</i> =4	высшие	<i>C</i> ₁	<i>C</i> ₂	<i>C</i> ₃
0,100	0,2	4,40	47,58	27,30	13,36	6,26	5,50	9,15	10,90	11,35
0,099	0,3	4,90	43,40	27,00	15,12	7,48	7,00	7,78	9,22	10,63
0,097	0,3	9,45	39,20	23,80	14,60	—	22,40	6,60	6,60	—
0,094	0,3	15,40	35,00	23,00	15,00	—	27,00	5,75	5,80	—
0,093	0,4	16,80	36,50	24,45	15,70	9,35	14,00	6,18	6,80	7,20
Значения <i>C</i> при нулевой конверсии телогена **							$9,45 \pm 0,8$	$11,3 \pm 0,9$	$12,6 \pm 0,3$	

* Количество высших теломеров (*n* > 4) определяли по формуле [1,2]:

$$\sum_{i=5}^{\infty} n_i = \frac{n_4^2}{n_3 - n_4}$$

** С целью учета ступенчатого реагирования теломеров и обратимости реакции передачи цепи полученные значения констант передачи цепи экстраполировали к нулевой конверсии телогена [1].

Как видно из табл. 1, введение η -алкильного заместителя (η -бутила) в молекулу этилена увеличивает скорость присоединения этильного радикала в $1,70 \pm 0,06$ раза при 65° и в $1,60 \pm 0,04$ раза при 100° . Следовательно, разность энергий активации реакций (1) и (2) ($E_1 - E_2 \approx -0,5$ ккал/моль). Большую реакционную способность гексена-1 по сравнению с этиленом естественно объяснить образованием в первом случае более стабильного вторичного радикала. В связи с этим вызывает удивление, что отношение констант скоростей присоединения метильного радикала к пропилену и этилену в жидкой фазе при 65° равно 0,6 [3]. Интересно, что это отношение для трифторметильного радикала по данным тех же авторов [3, 4] равно 1,4.

Константы передачи цепи для теломеризации этилена с йодистым η -бутилом больше соответствующих величин для йодистого метила ($C_2 = C_3 = 4,5 \pm 0,6$ [2]) в 2,5—2,8 раза. Это увеличение обусловлено введением в молекулу телогена η -пропильной группы. Предполагая, что стабилизация образующегося в реакции передачи цепи η -бутильного радикала происходит за счет гиперконьюгации неспаренного электрона только с атомами водорода в β -положении, по уравнению Тафта находим [2]: гиперконьюгационный параметр $h = 0,15 - 0,16$, что согласуется с найденным ранее значением 0,11 [2].

Выводы

1. Отношение констант скорости присоединения этильного радикала к гексену-1 и этилену в жидкой фазе равно $1,60 \pm 0,04$ при 100° и $1,70 \pm 0,06$ при 65° , а разность энергий активации этих реакций $\Delta E = -0,5$ ккал/моль.

2. Определены константы передачи цепи для теломеризации этилена с йодистым η -бутилом.

Научно-исследовательский и проектный
институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза

Поступила в редакцию
25 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафоненко, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., 7, 823, 1965.
2. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафоненко, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., 8, 282, 1966.
3. M. Feld, A. P. Stefan i, M. Szwarc, J Amer. Chem. Soc., 84, 2895, 1962.
4. A. P. Stefan i, L. Herk, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4732, 1961.