

УДК 547.001

Койт ЛЭЭТС

О МЕХАНИЗМЕ КАТИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ. ДОПОЛНЕННАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ

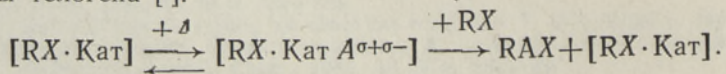
Накопленные количественные данные по химическим закономерностям и кинетике катионной теломеризации непредельных соединений с галогенопроизводными впервые обобщены автором настоящего сообщения в [1] с предложением кинетической схемы и математической модели реакции, на основе которых были рассчитаны кинетические константы теломеризации 2-метил-1,3-бутадиена (I) с его гидрохлоридами аллильного строения (II). Предложенную модель в дальнейшем дополнили для расчета констант селомеризации алкенов и алкадиенов [2]. Недавно с ее помощью определены константы теломеризации (I) с изопропоксиметилхлоридом (III) [3]. Установлены также относительные реакционные способности для хлор-телогенов аллильного и алкоксиметильного строения по образованию моноаддуктов [4].

Установленные значения констант роста цепи теломеризации (I) с (II) и (III) (0,18 и 0,2 соответственно [1, 3]) и относительные активности телогенов ($a_{II} : a_{III} = 1 : 78$ [4]) явно не укладывались в модель кинетики [1], согласно которой относительная константа роста цепи таксогена ($\frac{b_j}{a_i}$) обратно пропорциональна реакционной способности телогена (a_i) в реакциях переноса цепи. Это требует пересмотра теоретических положений, заложенных в основу составленной модели кинетики [1].

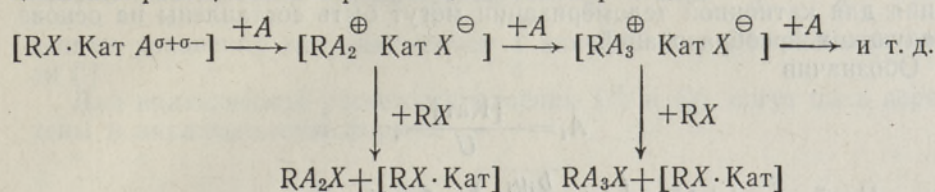
Ниже будут обсуждены возможные механизмы реакции теломеризации, на основе которых кинетические уравнения реакции могут быть приведены в соответствие с обнаруженным явлением формальной независимости скоростей образования полиаддуктов от скоростей получения моноаддукта.

Кинетические схемы моделей [1, 2] включают три основные элементарные реакции: а) образование равновесного тройного активированного комплекса таксогена с катализатором и телогеном, б) рост реакционной цепи последнего с молекулами таксогена с образованием политаксогенных активированных частиц, в) перенос реакционной цепи с молекулами телогена с образованием моноаддуктов и полиаддуктов. При составлении кинетических уравнений моделей [1, 2] относительные константы роста и переноса цепи моно- и политаксогенных активированных интермедиатов были приняты равными, исходя из предположения, что реакционные центры обеих частиц идентичны. Подробное рассмотрение возможного химического строения промежуточных активированных частиц, однако, приводит к выводу о возможной неидентичности реакционных центров в этих соединениях по приведенным ниже соображениям.

Для образования моноаддуктов достаточно поляризации двойной связи таксогена в активированном комплексе с последующим синхронным переходом валентных электронов при координированной атаке молекулы телогена [1]:



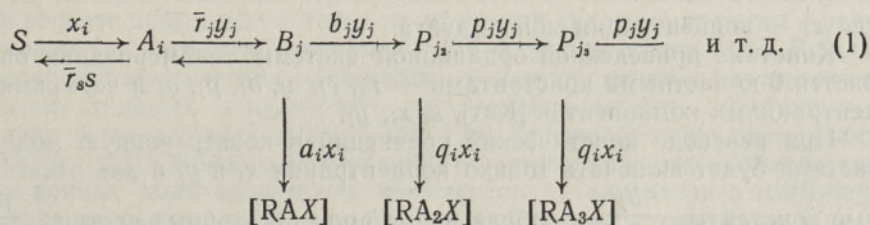
Образование же политакогенной активированной частицы должно сопровождаться необратимой реакцией возникновения ионной пары (карбениевого иона), которая в дальнейшем может подвергаться реакциям как роста, так и переноса цепи теломеризации:



На возможность возникновения вышеприведенных интермедиатов реакции полярного (неионного) и ионного строения указывают также данные о значительном повышении электропроводности реакционной среды в течение реакции при одновременном снижении общей скорости теломеризации [5].

Согласно выдвинутому механизму реакции, реакционная способность моно- и политакогенных интермедиатов к обоим направлениям реакции может значительно различаться, что не учитывалось моделями кинетики [1, 2].

С учетом предполагаемого выше механизма реакции, а также равновесных реакций образования исходного активированного монотаксогенного интермедиата и частичной дезактивации катализатора в виде комплексов с лигандами реакционной среды [1], общую кинетическую схему катионной теломеризации можно изобразить в виде

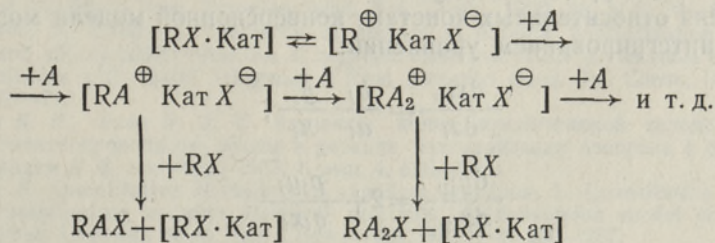


где s, x_i, y_i — концентрации лигандов, телогенов и таксогенов среды; S, A_i — концентрации комплексов катализатора с лигандами и телогеном; B_j, P_j — концентрации активированных моно- и политакогенных комплексов;

\bar{r}_s, \bar{r}_j — константы равновесия катализатора с лигандами среды и образования активированного монотаксогенного комплекса;

a_i, b_j, p_j, q_j — скорости реакций образования моноаддукта и политакогенного интермедиата, роста цепи последнего с таксогеном и переноса цепи с телогеном соответственно.

В качестве альтернативного варианта рассматривался также возможный механизм реакции с активацией теломеризации через образование карбениевого иона исходного телогена:



Из приведенной схемы явствует, что реакционные центры интермедиатов, приводящих к образованию моно- и полиаддуктов, идентичны,

и на этой основе не могут быть объяснены обнаруженные явления формальной независимости относительной скорости роста цепи от реакционной способности исходного телогена [3].

На основе предложенной кинетической схемы (1) кинетические уравнения для катионной теломеризации могут быть составлены на основе следующих преобразований.

Обозначив

$$A_i = \frac{[\text{Кат}]}{U};$$

$$\text{где } U = \bar{r}_s \frac{s}{x_i} + 1 + \bar{r}_j y_j \left(1 + \frac{b_j y_j}{q_i x_i} \right), \quad B_j = \bar{r}_j y_j A_i,$$

$$P_j = B_j \frac{b_j y_j}{q_i x_i} = \bar{r}_j y_j \frac{b_j y_j}{q_i x_i} A_i,$$

получим кинетические уравнения компонентов:

$$\frac{dx_i}{dt} = - \frac{[\text{Кат}]}{U} [\bar{r}_j y_j (a_i x_i + b_j y_j)], \quad (2)$$

$$\frac{dy_j}{dt} = - \frac{[\text{Кат}]}{U} \left[\bar{r}_j y_j \left(a_i x_i + 2b_j y_j + b_j y_j \frac{p_j y_j}{q_i x_i} \right) \right], \quad (3)$$

$$\frac{dz_i}{dt} = \frac{[\text{Кат}]}{U} \bar{r}_j y_j a_i x_i, \quad (4)$$

где z_i — концентрация моноаддукта.

Кинетика приведенной ординарной системы теломеризации определяется 6-ю частными константами — \bar{r}_s , \bar{r}_j , a_i , b_j , p_j , q_i и четырьмя концентрациями компонентов $[\text{Кат}]$, s , x_i , y_j .

При переводе кинетических уравнений в конверсионную модель [6] система будет включать только концентрации x_i и y_j и две относительные константы:

$\frac{b_j}{a_i}$ — образования политаксогенных частиц, $\frac{p_j}{q_i}$ —

роста цепи политаксогенных частиц.

В целях упрощения методов расчета констант конверсионной модели уравнения (2) и (3) могут быть преобразованы:

$$\frac{dx_{ip}}{dt} = \frac{[\text{Кат}]}{U} \bar{r}_j y_j b_j y_j, \quad (5)$$

$$\frac{dy_{jp}}{dt} = \frac{[\text{Кат}]}{U} \bar{r}_j y_j b_j y_j \left(2 + \frac{p_j y_j}{q_i x_i} \right), \quad (6)$$

где $x_{ip} = x_{i0} - x_i - z_i$ и $y_{jp} = y_{j0} - y_j - z_i$, определяемые через молекулярные содержания x_i и y_j в полиаддуктах.

Значения относительных констант конверсионной модели могут быть найдены интегрированием уравнений:

$$\frac{dx_{ip}}{dz_i} = \frac{b_j}{a_i} \frac{y_j}{x_i}, \quad (7)$$

$$\frac{dy_{jp}}{dx_{ip}} = 2 + \frac{p_j y_j}{q_i x_i}. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) явствует, что скорость образования высших теломеров определяется относительной активностью монотаксогенного

интермедиата $\frac{b_j}{a_i}$, а состав полиаддуктов — относительной активностью политаксогенного интермедиата $\frac{p_j}{q_i}$. При $\frac{b_j}{a_i} = \frac{p_j}{q_i}$ приведенные уравнения приравниваются к кинетическим уравнением модели [1].

Для практических расчетов уравнения (7) и (8) могут быть переведены в аналитическую форму:

$$\frac{b_j}{a_i} = \frac{x_{ip}}{z_i} \sqrt{\frac{x_{i0}x_i}{y_{j0}y_j}} (1 \pm 0,03), \quad (9)$$

$$\frac{p_j}{q_i} = \left(\frac{y_{jp}}{x_{ip}} - 2 \right) \sqrt{\frac{x_{i0}x_i}{y_{j0}y_j}} (1 \pm 0,06). \quad (10)$$

Доверительные пределы (9) и (10) вычислены интегрированием уравнений (7) и (8) на ЭВМ при диапазонах соотношений ингредиентов 0,2—5,0, степеней конверсии 0,2—0,7, значений относительных констант 0,1—3,0.

Выводы

Обсуждены возможные механизмы реакции катионной теломеризации в аспекте новых результатов по изучению кинетики реакции и реакционной способности телогенов различных классов и активностей. В целях приведения теоретических представлений в соответствие с результатами экспериментальных определений предложена модель механизма и кинетики теломеризации, предполагающая образование двух интермедиатов различного химического строения — поляризованных монотаксогенных и ионных политаксогенных комплексов катализатора с телогеном. Различие их реакционной способности к телогену и таксогену определяет скорости образования моно- и полиаддуктов, а также состав и среднюю молекулярную массу последнего. Составлены кинетические и конверсионные уравнения катионной теломеризации с учетом предложенного механизма реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. X. Математическая модель катионной теломеризации // Ж. орг. хим., 1978, 14, вып. 4, 686—694.
2. Лээтс К. В. О реакционной способности активированных интермедиатов. Модель кинетики сотеломеризации // Ж. орг. хим., 1982, 18, вып. 10, 2033—2036.
3. Schmidt, M., Kaal, T., Bitter, L., Tammeraid, L., Kirjanen, I., Lääts, K. Cationic telomerization of 2-methyl-1,3-butadiene with isopropoxymenthyl chloride. A model of kinetics // Proc. Estonian Acad. Sci., Chem., 1990, 39, N 2, 78—83.
4. Salnikov, N., Lääts, K. Reactivity of alkenes in cationic telomerization with allylic and alkoxymethyl chlorides. A negative electronic effect in reactions of conjugated alkenes with "hard" telogenes // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 1990, 39, N 2, 73—77.
5. Лээтс К. В., Лийв Э. Х. К изучению ионно-каталитической теломеризации. IV. Электропроводность среды в реакции теломеризации изопрена с его гидрохлоридом // Ж. орг. хим., 1965, 1, вып. 4, 626—630.
6. Lääts, K. Quantitative modelling of chemical reactions. 1. Quantitative approach to investigating complex chemical reactions. A conversion model of reaction // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 1989, 38, N 4, 230—237.

**KATIOONSE TELOMERISATSIiooni MEHHAANISMIST.
TAIENDATUD KINEETIKAMUDEL**

On käsitletud katioonse telomerisatsiooni võimalikke reaktsioonimehhanisme erineva aktiivsusega telogeenide reaktsioonivõime ja kineetika uute uurimistulemuste põhjendamiseks. On esitatud täiendatud reaktsioonimudel, mis eeldab kahe eri reaktsiooniintermediaadi — polariseeritud monotaksogeense ja ioonse polütaksogeense aktiveeritud kompleksi moodustumist katalüsaatori ning telogeeni molekulidega. Kummagi vahekompleksi erisugune reaktsioonivõime telogeeni ja taksogeeni suhtes määrab ära mono- ning polüaduktide tekkekiiruse, samuti viimaste koostise ja moolmassi. Toodud reaktsioonimehhanismi alusel on koostatud katioonsele telomerisatsioonile täiendatud kineetika- ja konversioonivõrrandid.

**ON THE MECHANISM OF CATIONIC TELOMERIZATION.
AN IMPROVED MODEL OF KINETICS**

Possible mechanisms of cationic telomerization are dealt with substantiating new results of investigating the reactivity of different telogens and kinetics. An improved reaction model assuming the formation of two different reaction intermediates — polarized monotaxogenic and ionic polytaxogenic activated complexes with a catalyst and the telogen molecules is presented. The different reactivities of the above intermediate complexes relative to telogen and taxogen determine the rate of formation of mono and molar weight of the latter. On the basis of the reaction mechanism proposed the improved rate and conversion equations for cationic telomerization have been formulated.