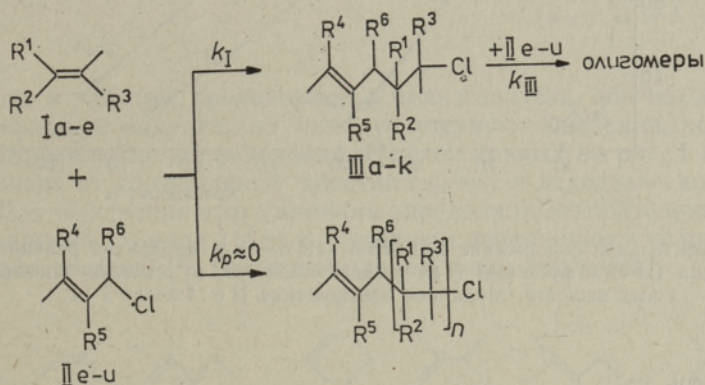


УДК 547.313+547.322

Эльви МУКС*, Маргарита РАЙЛЯН*, Антс ЭРМ*

КАТИОННАЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОАЛКЕНОВ С АЛЛИЛЬНЫМИ ХЛОРИДАМИ. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИЗОАЛКЕНОВ

Ранее показано, что при катионном присоединении аллильных хлоридов к изоалкенам реакция роста цепи (полимеризация изоалкенов) практически не протекает [1]. Высшие (олигомерные) продукты могут образовываться в последовательно-конкурирующей реакции присоединения аллильного хлорпроизводного по двойным связям аддуктов:



I а: $R^1=H$ и $R^2, R^3=CH_3$;

I б: $R^1, R^2, R^3=CH_3$;

I в: $R^1, R^2=H$ и $R^3=n-C_3H_7$;

I г: $R^1, R^2=H$ и $R^3=изо-C_3H_7$;

I д: $R^1=H$ и $R^2, R^3=(CH_2)_4$;

I е=II е: $R^1=H, R^2=CH_2Cl$ и $R^3=CH_3$;

II е: $R^4=CH_3$ и $R^5, R^6=H$;

II ж: $R^4, R^5=CH_3$ и $R^6=H$;

II з: $R^4, R^6=CH_3$ и $R^5=H$;

II и: $R^4, R^5=H$ и $R^6=CH_3$;

Аддукты соответственно:

I а—е+II е→III а—е; I а+II ж—и→III ж—и; I б+II ж→III к.

Нами изучено влияние степени конверсии реагентов, исходного соотношения реагентов и реакционной способности исходных (I а—е) и образующихся (III а—к) алкенов на относительный выход аддуктов (рис. 1—4). Реакции теломеризации проводили в присутствии катализатора

* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut (Институт химии Академии наук Эстонии.) 200 108 Tallinn, Akadeemia tee 15, Estonia.

SnCl_4 при 23°C . Весовое содержание аддуктов (III а—к) в продуктах определяли путем вакуумной перегонки. Данные относительного содержания аддукта в зависимости от степени конверсии приведены на рис. 1 и 2. До умеренных значений конверсии экспериментальные кривые близки к линейным. Представляет интерес оценить относительную реакционную способность двойных связей по наклонам этих кривых. Тем

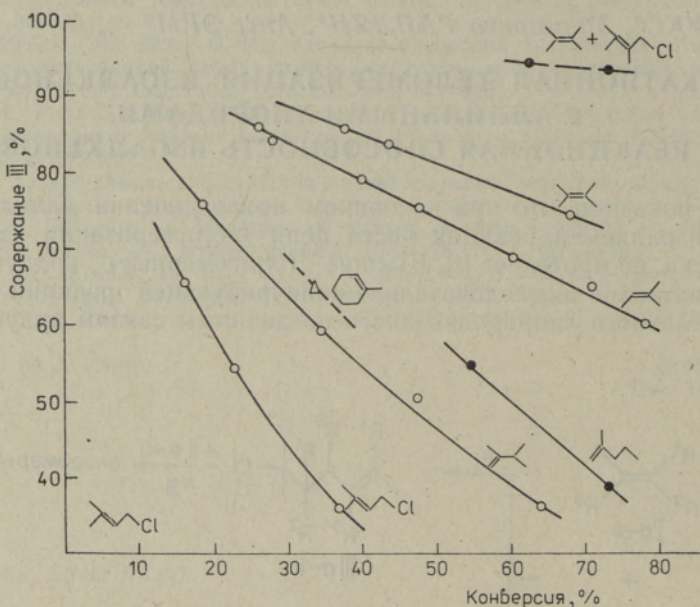


Рис. 1. Относительное содержание аддуктов (III а—е) в продуктах реакции 1-хлор-3-метил-2-бутена (II е) с алкенами (I а—е) в зависимости от степени конверсии исходных веществ. Молярное соотношение II е : I а—д = 1 : 1.

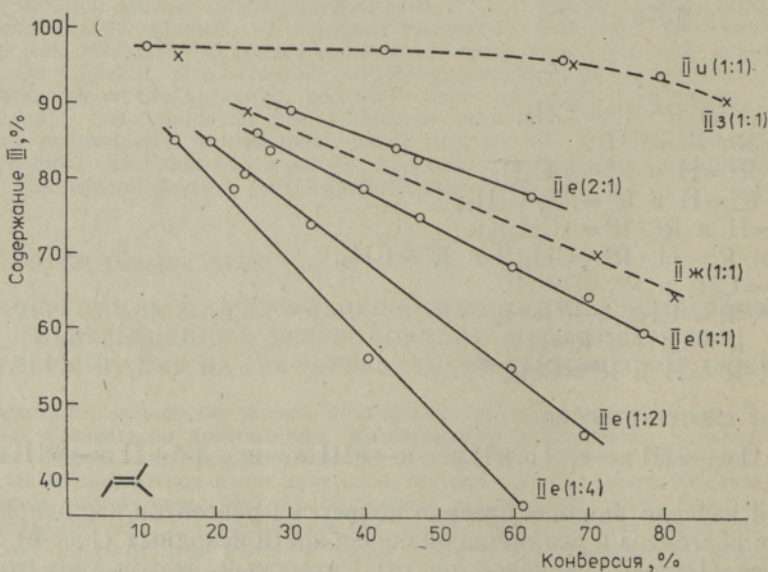


Рис. 2. Относительное содержание аддуктов (III а, III ж—и) в продуктах реакции 2-метил-2-бутена (I а) с аллильными хлоридами (II е—и) в зависимости от степени конверсии и молярного соотношения I а : II е—и в исходной смеси (в скобках).

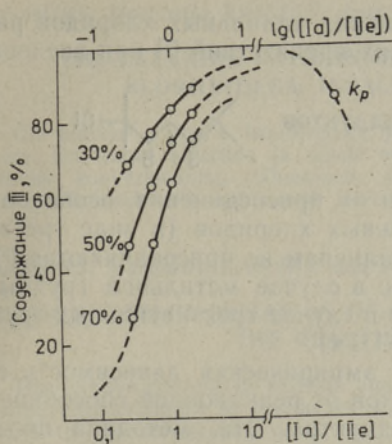


Рис. 3. Зависимость относительного содержания аддукта (IIIa) от молярного соотношения исходных реагентов Ia и IIe при степени конверсии 30, 50 и 70%.

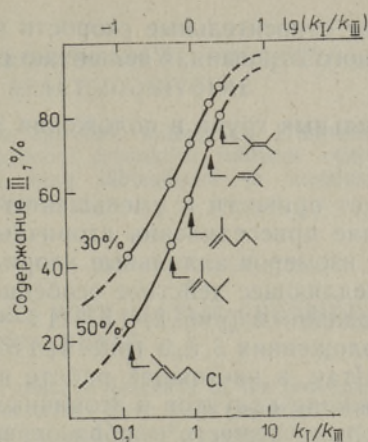
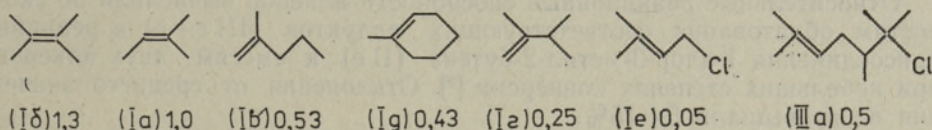


Рис. 4. Зависимость относительного содержания аддуктов (IIIa—e) от соотношения констант k_I/k_{III} в реакции 1-хлор-3-метил-2-бутена (IIe) с изоалкенами (Ia—г, e) для степеней конверсии 30 и 50%. Молярное исходное соотношение Ia—г: IIe = 1:1.

более, что в работах, проведенных в целях синтеза, обычно дается весовое содержание аддукта, но часто отсутствуют сведения, позволяющие вычислить молярные концентрации. Наклон кривых на рис. 1 и 2 в основном зависит от соотношения констант k_I/k_{III} и исходных концентраций $[I]/[II]$. Для выяснения этого влияния определяли относительные скорости присоединения хлорида (IIe) к изученным изоалкенам в условиях конкурирующих реакций [2]. Получились следующие значения:



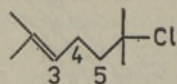
Специально поставленные опыты показали, что относительные скорости присоединения первичного хлорида (IIe) к аддуктам (IIIa—ж) различаются между собой не более чем в 1,1 раза.

На рис. 3 и 4 для определенных значений конверсии показаны зависимости относительного содержания аддуктов (III) от $\log k_I/k_{III}$ и $\log [I]/[II]$. Пунктирной линией изображено предполагаемое продолжение кривых, а также показана возможность полимеризации (k_p) некоторых изоалкенов (2-метилпропена, 2,3-диметил-1-бутена) под действием сильных катализаторов в присутствии небольших количеств аллильных хлоридов, которые в таком случае выступают в роли инициаторов-переносчиков (inifers) [3].

Полученные данные указывают на высокую чувствительность наклона кривых «содержание III—конверсия» от соотношения констант в области $0,1 < k_I/k_{III} < 10$ (рис. 1—4). Небольшое влияние оказывают также различия в молекулярных весах исходных веществ и возможная гомотеломеризация некоторых аллильных хлоридов [4]. Сопоставляя кривые, полученные в результате реакции одного и того же алкена с различными хлоридами (рис. 2), надо учитывать, что их наклоны отра-

жают относительные скорости присоединения аллильных хлоридов различного строения. Увеличение стерических препятствий [1] при введении

метильных групп в положения 3, 4 и 5 аддуктов



может привести к уменьшению скорости их присоединения, особенно в случае присоединения вторичных аллильных хлоридов (в виде третичных изомеров аллильные хлориды к изоалкенам не присоединяются [5]). Замедляющее действие особенно заметно в случае метильной группы в положении 4 (рис. 2, $Ia + II з \rightarrow III з$) и в случае трех метильных групп в положениях 3, 5, 5 (рис. 1, $I б + II ж \rightarrow III к$).

Итак, в настоящей работе выведена эмпирическая зависимость содержания аддуктов и вторичных продуктов от реакционной способности исходных веществ и образовавшихся аддуктов. Эта методика позволяет на основе нескольких опытов оценить относительную реакционную способность участвующих в реакции веществ, а также оптимальные условия синтеза аддуктов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества получали и готовили по ранее описанной методике [1, 4, 5]. Согласно ГЖХ, чистота 2-метил-1-пентена (Iв) (реактив фирмы FERAK) была не менее 99%.

Методика опытов по теломеризации описана в [4]. Аддукты (III а—к) выделяли фракционированием в вакууме (данные на рис. 1 и 2). Химическое строение аддуктов установлено ранее [1, 5]. ^{13}C ЯМР-спектр 6-хлор-2,6-диметил-2-нонена (III в) характеризуется следующими значениями химических сдвигов, м. д. относительно ТМС: C^1 25,66, C^2 132,03, C^3 123,66, C^4 23,57, C^5 44,05, C^6 74,62, C^7 46,45, C^8 18,05, C^9 14,27, для CH_3 -групп в положениях 2 и 6 соответственно 17,62 и 29,78.

Относительные реакционные способности алкенов вычисляли по скоростям образования соответствующих аддуктов (III а—е) в реакции присоединения 1-хлор-3-метил-2-бутена (II е) к смесям двух алкенов при небольших степенях конверсии [2]. Отклонения от среднего значения не превышали 5—15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мукс Э. А., Эрм А. Ю., Лыйвеке И. А., Тенг С. Э., Крум Л. Л., Лээтс К. В. К изучению нонно-каталитической теломеризации. XXV. Стерический эффект алкильных заместителей. — Ж. орг. хим., 1988, 24, № 9, 1838—1842.
2. Мукс Э. А., Эрм А. Ю., Лээтс К. В. К изучению нонно-каталитической теломеризации. XXIII. Метод определения относительной реакционной способности галогенопроизводных. — Ж. орг. хим., 1986, 22, № 7, 1386—1388.
3. Kennedy, J. P., Marechal, E. Carbocationic Polymerization. New York, 1982.
4. Мукс Э., Райлян М., Тенг С., Эрм А., Лээтс К. Аллильные хлориды в качестве таксонов при катионной теломеризации. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 4, 255—258.
5. Мукс Э. А., Лээтс К. В. К изучению нонно-каталитической теломеризации. XXII. О перераспределении галогеноводорода при теломеризации изоалкенов. — Ж. орг. хим., 1985, 21, № 6, 1172—1180.

Представил К. Лээтс

Поступила в редакцию
19/XII 1990

ISOALKEENIDE KATIOONNE TELOMERISATSIOON ALLÜÜLSETE KLORIIDIDEGA. ISOALKEENIDE REAKTSIOONIVÕIME

On uuritud mitmete isoalkeenide ja allüülsete kloriidide katioonseid liitumisreaktsioone. On antud aduktide ja nende edasise reaktsiooni produktide suhtelise sisalduse sõltuvus konversioonist, lähteainete moolsuhtest ning lähtealkeeni ja moodustuva adukti kaksiksidemete suhtelisest reaktsioonivõimest.

Elvi MUKS, Margarita RAILJAN and Ants ERM

CATIONIC TELOMERIZATION OF ISOALKENES WITH ALLYLIC CHLORIDES. THE REACTIVITY OF ISOALKENES

The relative content of adducts and sequential reaction products of the processes of cationic telomerization of isoalkenes with allylic chlorides have been investigated with respect to the conversion, molar ratio of reactants, and relative reactivities of the double bonds in the starting alkenes and adducts.