

К. ЛЭЭТС, Эльви МУКС, Лия КРУММ


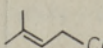
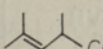
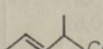
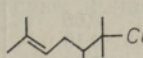
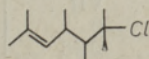
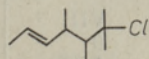
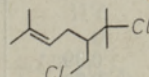
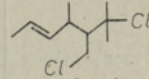
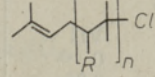
ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА ПРИ КАТИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ С 2-МЕТИЛ-2-БУТЕНОМ

Предыдущими исследованиями систем катионной теломеризации выявлен ряд закономерностей в поведении как телогенов, так и таксогенов [1-10]. Изучением сравнительно сложных систем теломеризации на основе 2-метил-1,3-бутадиена [1-5] установлены некоторые существенные противоречия с известными представлениями о механизме аналогичных процессов электрофильного присоединения, предложены более подходящие кинетические схемы реакции, построены математические модели для простых систем теломеризации [1] и сотеломеризации [2]. В ряде работ данной серии показано, что основные процессы теломеризации сопровождаются протеканием таких побочных реакций, как гомотеломеризация [4], циклизация [4, 6-8], изомеризация телогенов, таксогенов и промежуточных реакционных комплексов [3, 6-8], теломеризация образующихся продуктов реакции [5, 9], перераспределение галогеноводорода между исходными и образующимися продуктами [10]. С помощью построенных математических моделей перечисленные побочные реакции не поддаются удовлетворительному количественному описанию, поскольку механизм их действия пока не раскрыт. Это, в свою очередь, снижает достоверность значений определяемых кинетических констант теломеризации.

В настоящей работе для сведения влияния перечисленных побочных реакций до минимума в качестве эталонного таксогена был избран 2-метил-2-бутен (I). Реакции этого алкена достаточно хорошо изучены, что позволяет предугадать его поведение в системах катионной теломеризации [10-12]. Алкен I обладает высокой таксогенной активностью, малой относительной скоростью роста цепи, в условиях теломеризации не подвергается изомеризации. Чтобы получить правдоподобные количественные данные о реакционной способности аллильных галогенопроизводных, а также о влиянии их химического строения на телогенную активность, нами были использованы в качестве телогенов кинетически равновесные смеси 1-хлор-3-метил-2-бутена с 3-хлор-3-метил-1-бутеном (в соотношении 9:1 [3]) (II), 2-хлор-4-метил-3-пентена с E-2-хлор-2-метил-3-пентеном (3:1 [10]) (III) и E-2-хлор-3-пентен (IV). Указанные аллильные хлорпроизводные обладают достаточной телогенной активностью [10], снижающей влияние побочных процессов, и различаются между собой только расположением и количеством метильных заместителей. Кроме того, к алкену I они присоединяются только в наименее замещенном положении аллильной системы молекулы телогена. В качестве моноаддуктов телоген II дает 2-хлор-2,3,6-триметил-5-гептен (V), телоген III — 2-хлор-2,3,4,6-тетраметил-5-гептен (VI) и телоген IV — E-2-хлор-2,3,4-триметил-5-гептен (VII) [10-12]

Таблица 1

Исходные и образующиеся продукты, а также их относительные кинетические константы

Номер соединения	Формула	Обозначение концентраций	Соответствующие константы
I		x_1	$b_1 = 1,0$ $c_1 = 25$
II		x_2	$a_2 = 1,0$ $b_2 c_2 = 0,9$
III		x_3	$a_3 = 74$
IV		x_4	$a_4 = 4,9$
V		x_5	$b_5 c_5 = 4$
VI		x_6	
VII		x_7	
VIII		x_8	$b_5 c_5 = 4$
IX		x_9	
X	 $R = \text{CH}_3, n = 2, 3, 4, \dots$ или $R = \text{CH}_2\text{Cl}, n = 1, 2, 3, \dots$	x_{10}	$b_5 c_5 = 4$

(табл. 1). Атомы галогена образующихся аддуктов в данных системах телогенной активностью не обладают [13]. Как показали предварительные исследования, таксогенную активность в изученных условиях реакции проявляет только аддукт V. Это было установлено на основе определения состава продуктов сотеломеризации V и I с IV. По-видимому, 4-метильные группы, находящиеся в β -положении к двойной связи образующихся моноаддуктов VI и VII, блокируют их таксогенную активность. Из исходных непредельных телогенов таксогенной активностью обладает хлорид II, дающий гомоаддукты, в том числе 2-хлор-3-хлорметил-2,6-диметил-5-гептен (VIII), а с телогеном IV —

Таблица 2

Изменение концентрации компонентов при теломеризации

Исходные реагенты		Низшие аддукты			
таксоген	телогены	моноаддукты		гомоаддукты телогенов	
I	II	V		VIII	
2,50	2,46	0		0	
2,31	2,30	0,13		0,004	
2,01	2,00	0,39		0,018	
1,29	1,27	0,86		0,022	
I	II	V		VIII	
1,24	2,41	0		0	
0,86	2,00	0,29		0,018	
0,63	1,74	0,43		0,025	
0,32	1,15	0,58		0,041	
I	II	IV	V	VII	VIII
2,37	1,66	0,83	0	0	IX
1,92	1,52	0,49	0,13	0,29	0,002
1,31	1,27	0,16	0,38	0,57	0,007
0,78	0,84	0,02	0,57	0,69	0,010
I	II	IV	V	VII	VIII*
3,90	0,65	0,32	0	0	IX*
3,75	0,60	0,21	0,04	0,08	0
3,50	0,52	0,10	0,13	0,19	
3,15	0,32	0,01	0,31	0,30	0,001
I		IV		VII	
4,30		4,37		0	
3,79		3,88		0,48	
1,31		1,49		2,73	
I	III	IV	VI	VII	
3,54	1,58	3,43	0	0	
2,22	0,59	3,19	0,98	0,22	
I	III	IV	VI	VII	
2,55	1,16	4,78	0	0	
1,13	0,24	4,41	0,84	0,39	
0,36	0,06	4,06	1,04	0,76	
I	III		VI		
4,19	4,15		0		
3,49	3,52		0,61		
1,14	1,29		2,64		
I	V**	IV		VII	
1,39	2,24	3,39		0	
1,11	2,19	3,14		0,26	
0,78	2,12	2,87		0,48	
0,34	1,87	2,44		0,95	

* Количества димеров телогенов VIII и IX определить не удалось.

** Соединение V реагирует в качестве таксогена. Концентрация образующегося аддукта не определялась.

E-2-хлор-3-хлорметил-2,4-диметил-5-гептен (IX) [10]. Из последних только гомоаддукт VIII обладает таксогенной активностью, моделируемой активностью таксогенной связи моноаддукта V.

Относительные реакционные способности телогенов в подобранной системе повышаются в последовательности III>IV>II, таксогенов — в последовательности I>V (VIII, X)>II. Исходя из приведенных сведений, для определения относительных констант теломеризации был составлен план опытов сотеломеризации (табл. 2). Согласно [2], дан-

ная система теломеризации определяется 9-ю относительными константами (табл. 1): $a_2, a_3, a_4, b_1, b_2, b_5, c_1, c_2, c_5$, где a_i — относительная реакционная способность телогена в реакциях переноса цепи, b_i — относительная реакционная способность таксогена в реакциях переноса цепи и c_i — относительная реакционная способность соответствующего интермедиата таксогена в реакциях переноса цепи. Для определения кинетических констант составлена следующая конверсионная модель кинетики сотеломеризации [2] изученных веществ (a_2 и b_1 приняты за единицу). Если обозначить

$$U_1 = x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4,$$

$$U_2 = x_1 + b_2 x_2 + b_5 x_5 + b_5 x_{10},$$

$$U'_2 = c_1 x_1 + b_2 c_2 x_2 + b_5 c_5 x_5 + b_5 c_5 x_{10},$$

$$U''_2 = x_1/c_1 + b_2 x_2/c_2 + b_5 x_5/c_5 + b_5 x_{10}/c_5,$$

$$U_3 = x_1(c_1 U_1^2 + 2U_1 U_2 + U_2 U''_2) + b_2 x_2(c_2 U_1^2 + 2U_1 U_2 + U_2 U''_2) + (x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4)(U_1 U'_2 + U_2^2),$$

$$x_{1-4} = x_1 + x_2 + x_3 + x_4,$$

то уравнения кинетики конверсии примут следующий вид:

$$\frac{dx_1}{dx_{1-4}} = x_1(c_1 U_1^2 + 2U_1 U_2 + U_2 U''_2)/U_3,$$

$$\frac{dx_2}{dx_{1-4}} = x_2[U_1 U'_2 + U_2^2 + b_2(c_2 U_1^2 + 2U_1 U_2 + U_2 U''_2)]/U_3,$$

$$\frac{dx_3}{dx_{1-4}} = a_3 x_3(U_1 U'_2 + U_2^2)/U_3,$$

$$\frac{dx_4}{dx_{1-4}} = a_4 x_4(U_1 U'_2 + U_2^2)/U_3,$$

$$\frac{dx_5}{dx_{1-4}} = [b_5 x_5(c_5 U_1^2 + 2U_1 U_2 + U_2 U''_2) - c_1 U_1 x_1 x_2]/U_3,$$

$$\frac{dx_6}{dx_{1-4}} = -c_1 a_3 U_1 x_1 x_3/U_3,$$

$$\frac{dx_7}{dx_{1-4}} = -c_1 a_4 U_1 x_1 x_4/U_3,$$

$$\frac{dx_8}{dx_{1-4}} = [b_5 x_8(c_5 U_1^2 + 2U_1 U_2 + U_2 U''_2) - c_2 b_2 U_1 x_2^2]/U_3,$$

$$\frac{dx_9}{dx_{1-4}} = -c_2 b_2 a_4 U_1 x_2 x_4/U_3,$$

$$\frac{dx_{10}}{dx_{1-4}} = [b_5 x_{10}(c_5 U_1^2 + 2U_1 U_2 + U_2 U''_2) - (U_1 U'_2 - c_1 U_1 x_1 + U_2^2) x_2]/U_3.$$

Расчет значений относительных кинетических констант (табл. 1) проводился на ЭВМ ЕС 1052 аппроксимированием экспериментально

установленных изменений концентраций исходных веществ и всех низших аддуктов минимизацией суммы

$$F = \frac{\sum_{i=1}^9 \frac{(x_i - \bar{x}_i)^2}{\left[\sum_{i=1}^4 (x_{i0} - x_i) \right]^2},$$

где x_i — опытные, \bar{x}_i — расчетные и x_{i0} — начальные концентрации. Поиск минимума осуществлялся методом Розенброка.

Поскольку относительная активность алкенов определяется главным образом произведением констант $b_i c_i$ (см. уравнения кинетики), то в случае изучаемой системы теломеризации вычисление констант b_2 , c_2 , b_5 и c_5 по отдельности не дает точных результатов, так как они непосредственно связаны с трудноопределяемой концентрацией димера VIII и с концентрацией высших аддуктов X, которая экспериментально не определялась. Поэтому в табл. 1 приводятся произведения $b_2 c_2$ и $b_5 c_5$.

Полученные значения a_i показывают, что переход метильной группы из положения 1 в положение 3 в молекуле аллильного хлорпроиз-

водного $\left(\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \quad | \quad | \\ 3 \quad 1 \quad \text{Cl} \end{array} \right)$ уменьшает его реакционную способность в каче-

стве телогена в 4,9 раза; введение дополнительной метильной группы в положение 3 увеличивает его реакционную способность в 15 раз, а в положение 1 — в 74 раза. Это показывает, что значительный вклад в телогенную реакционную способность галогена вносит гиперконъюгация атомов водорода метильных заместителей в положениях 1 и 3 аллильной системы, причем вклад заместителей в положении 1 в два раза больше, чем в положении 3.

Методики проведения реакции теломеризации, определения состава продуктов и идентификации низших аддуктов описаны в [3–5, 10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. X. Математическая модель катионной теломеризации. — Ж. орган. хим., 1978, 14, № 4, 686—694.
2. Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XXI. О реакционной способности и химическом строении активированных интермедиатов. Модель кинетики сотеломеризации. — Ж. орган. хим., 1982, 18, № 10, 2033—2036.
3. Лээтс К. В., Мукс Э. А. К изучению ионно-каталитической теломеризации. VI. О влиянии строения аллильных изомеров на кинетику и направление реакции. — Ж. орган. хим., 1974, 10, № 2, 162—164.
4. Лээтс К. В., Мукс Э. А. К изучению ионно-каталитической теломеризации. VIII. О влиянии условий реакции на кинетику теломеризации. — Ж. орган. хим., 1974, 10, № 4, 683—687.
5. Лээтс К. В., Мукс Э. А. К изучению ионно-каталитической теломеризации. IX. О влиянии природы катализатора на состав продуктов и кинетику теломеризации. — Ж. орган. хим., 1974, 10, № 9, 1857—1860.
6. Ранг Х. А., Чернышев В. О., Пехк Т. И., Эрм А. Ю., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XVI. Теломеризация 2-хлор-транс-3-пентена с 2,3-диметил-1-бутеном. — Ж. орган. хим., 1979, 15, № 4, 686—691.
7. Лээтс К. В., Чернышев В. О., Пехк Т. И., Ранг Х. А., Эрм А. Ю. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XV. Теломеризация гем-диалкил- и β-алкилзамещенных 1-алкенов. — Ж. орган. хим., 1978, 14, № 5, 913—919.

8. Чернышев В. О., Пехк Т. И., Ранг Х. А., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XIV. Теломеризация 2-хлор-транс-3-пентена с 1-пентеном. — Ж. орган. хим., 1977, 13, № 11, 2300—2304.
9. Mayr, H., Striepe, W. Scope and limitations of aliphatic Friedel—Crafts alkylations. Lewis acid catalyzed addition reactions of alkyl chlorides to carbon-carbon double bonds. — J. Org. Chem., 1983, 48, N 8, 1159—1165.
10. Мукс Э. А., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XXII. О перераспределении галогеноводорода при теломеризации изоалкенов. — Ж. орган. хим., 1985, 21, № 6, 1177—1180.
11. Лээтс К. В., Чернышев В. О., Ранг Х. А., Эрм А. Ю., Козль М. Н. О составе продукта теломеризации 1-хлор-3-метил-2-бутена с 2-метил-2-бутеном. — Ж. орган. хим., 1975, 11, № 11, 2437.
12. Лээтс К. В., Чернышев В. О., Ранг Х. А., Эрм А. Ю. О составе аддукта 2-хлор-3-пентена и 2-метил-2-бутена. — Ж. орган. хим., 1977, 13, № 8, 1788.
13. Мукс Э. А., Лээтс К. В. О влиянии присутствия 2-хлор-2-метилбутана на теломеризацию 2-метил-1,3-бутадиена с 1-хлор-3-метил-2-бутеном. — Ж. орган. хим., 1980, 16, № 5, 1088—1089.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/XII 1984

K. LAATS, Elvi MUKS, Lia KRUMM

METUÜLASENDATUD ALLÜÜLSETE KLORIIDIDE SUHTELINE REAKTSIOONIVÕIME KATIOONSE TELOMERISATSIOONI REAKTSIOONIS 2-METUÜL-2-BUTEENIGA

On uuritud metüülasendatud allüülsete kloriidide telomerisatsiooni ja kotelomerisatsiooni kineetikat 2-metüül-2-buteeniga SnCl_4 juuresolekul ning koostatud komponentide suhtelise konversiooni mudel, mille põhjal on arvutatud metüülasendatud allüülsete kloriidide suhtelised aktiivsused antud reaktsioonis.

K. LAATS, Elvi MUKS, Lia KRUMM

RELATIVE REACTIVITIES OF METHYL-SUBSTITUTED ALLYLIC CHLORIDES IN THE CATIONIC TELOMERIZATION REACTION WITH 2-METHYL-2-BUTENE

The kinetics of telomerization and cotelomerization of methyl-substituted allylic chlorides with 2-methyl-2-butene in the presence of SnCl_4 was studied. A model of the relative kinetics of components was elaborated and the relative rates of methyl-substituted allylic chlorides were calculated.