

ISSN 1811-184X

ҒЫЛЫМИ ЖУРНАЛ



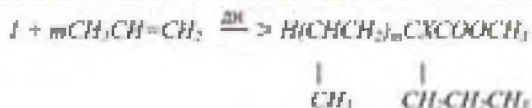
С. ТҰРАЙҒЫРОВ АТЫНДАҒЫ
ПАВЛОДАР МЕМЛЕКЕТТІК
УНИВЕРСИТЕТІ

ХИМИЯ-БИОЛОГИЯЛЫҚ СЕРИЯ

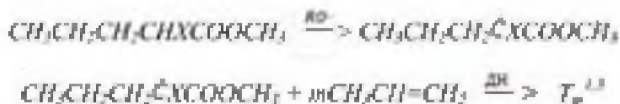


4' 2011

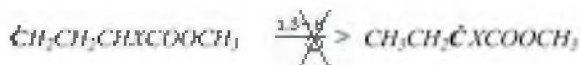
ПМУ ХАБАРШЫСЫ
ВЕСТНИК ПГУ



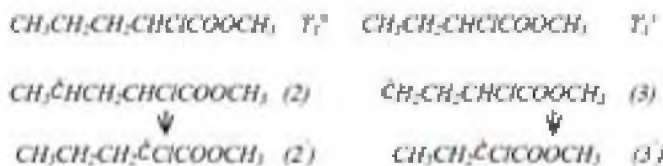
Во внимание был принят и другой возможный путь образования соединения $T_2^{1,3}$ – вторичная реакция уже образовавшегося первого теломера T_1 с пропиленом [4]:



В реакциях с этиленом было показано, что первый растущий радикал не изомеризуется с 1,3-миграцией водорода и в реакционной смеси нет разветвленных соединений – «сателлитов» первого теломера:



С точки зрения возможного участия во вторичной реакции по α -С–Н-связи теломеры T_1^p (из реакции метилхлорацетата с этиленом) и T_1^m (в реакции с пропиленом) практически идентичны, однако теломеры типа $T_2^{1,3}$ образуются только в случае пропилена, но не этилена



В связи с этим возникает вопрос, почему 1,3-миграция водорода не происходит в реакциях с этиленом, в чем принципиальная разница между радикалами $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (3) и $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (2), образующимися в случае использования в качестве мономера этилена или пропилена.

По-видимому, разница между этиленом и пропиленом обусловлена различной способностью радикалов (2) и (3) к перегруппировке с 1,3-миграцией атома водорода [3-6].

Наличие у радикального центра CH_3 – электронодонорного заместителя способствует увеличению нуклеофильности радикала (2), что облегчает его атаку на электрофильную часть радикала $-\text{CHXCOOCH}_3$ на стадии

внутримолекулярной передачи цепи, чего не наблюдается у радикала (3), т.е. полярные факторы в первом случае более благоприятны для 1,3-перехода водорода. Радикал (2) также более стабилен $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CHClCOOCH}_3$ – вторичный, менее реакционноспособный, чем первичный радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CHClCOOCH}_3$, что снижает скорость конкурирующих с перегруппировкой бимолекулярных реакций передачи и роста цепи и соответственно увеличивает среднюю продолжительность жизни радикала (2).

С увеличением средней продолжительности жизни радикала (2) возможно образование благоприятной для перегруппировки конформации в переходном состоянии. Пользуясь известными данными по теломеризации пропилена телогенами $\text{XCH}_2\text{COOCH}_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$), можно выявить влияние эффективности телогена как переносчика цепи реакции и полярных характеристик заместителя (X) на протекание теломеризации, сопровождающейся 1,3-миграцией водорода в промежуточно образующихся радикалах; оценить относительную степень 1,3-миграции водорода.

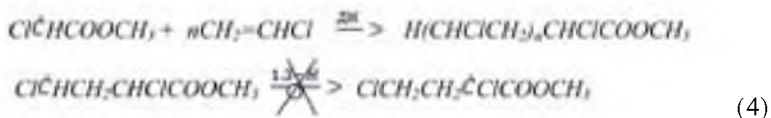
Данные о влиянии природы телогена на степень 1,3-перегруппировки $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CHClCOOCH}_3 \xrightarrow{1,3-\text{H}} \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCHCOOCH}_3$ приведены ниже:

X	=	H	Cl	CH ₃
$\frac{T_2^{1,3}}{T_2^{1,3} + T_2}$, %	=	11	54	53

Сопоставление данных [4] для теломеризации пропилена метилацетатом ($\text{X}=\text{H}$), метилпропионатом ($\text{X}=\text{CH}_3$) метилхлорацетатом ($\text{X}=\text{Cl}$) показало, что как электронодонорный CH_3 , так и электроноакцепторный Cl заместители в α -положении к карбоксильной группе действуют примерно одинаково, увеличивая относительную степень перегруппировки ($T_2^{1,3}/T_2^{1,3} + T_2$) по сравнению с незамещенным радикалом ($\text{X}=\text{H}$). Таким образом, в данных системах роль заместителя связана, по-видимому с повышением стабильности перегруппированных радикалов (2'), что определяется, как правило, наличием заместителя, независимо от его полярной природы. Следует отметить, что чем менее выгодна перегруппировка (например, 1,3-Н по сравнению с 1,5-Н), тем она чувствительнее к изменению условий процесса и к особенностям структуры радикалов. Так, при снижении температуры в реакционной смеси продукты 1,3-Н-миграции не образуются

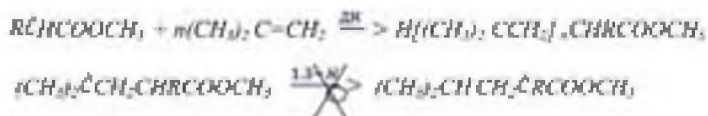
T, °C	=	150	70	50	25
$\frac{T_2^{1,3}}{T_2^{1,3} + T_2}$, %	=	63	18	4	0.5

Известно, что теломеризация винилхлорида с эфирами карбоновых кислот также протекает без перегруппировки радикалов с 1,3-миграцией атома водорода [7].



Из сопоставления структуры первых растущих радикалов, образующихся в реакциях метилхлорацетата с пропиленом и винилхлоридом следует, что наиболее существенная разница заключается в неодинаковой полярной природе этих радикалов: $R\dot{C}HCH_2CHClCOOCH_3$ (4) ($R=CH_3, Cl$). В случае винилхлорида ($R=Cl$) радикалы имеют ярко выраженный электрофильный характер, что не благоприятствует внутримолекулярной атаке на электрофильную часть радикала - $CHClCOOCH_3$. Что касается стабильности радикалов (4), то как известно [4], заместители Cl и CH_3 стабилизируют радикальный центр на соседнем атоме углерода примерно одинаково.

При изучении реакций с изобутиленом выявлено большее своеобразие этого олефина в теломеризации. Наличие двух метильных групп у одного углеродного атома должно способствовать повышению как стабильности, так и нуклеофильности растущих радикалов, и, следовательно, активизировать процессы перегруппировки. При теломеризации изобутилена метилхлорацетатом и метилпропионатом [4,5] оказалось, что перегруппировка радикалов с 1,3-миграцией водорода отсутствует, хотя полярные факторы благоприятствуют этому в большей степени, чем в случае теломеризации пропилена:



На стадии 1,3-миграции, которая протекает относительно трудно (по сравнению с 1,5-Н) сыграли свою роль, по-видимому, пространственные эффекты при образовании менее выгодного четырехчленного переходного состояния.

Таким образом, выявлены два наиболее вероятных фактора, объясняющих наблюдаемые редкие явления 1,3-Н-перехода: разница в реакционной способности (отражающей среднюю продолжительность жизни радикала) и полярные характеристики радикалов. Наличие нуклеофильного центра, например, $CH_3\dot{C}HCH_2CHRCOOCH_3$; $C_4H_8\dot{C}HCH_2CHRCOOCH_3$;

$C_6H_{13} \dot{C}HCH_2CHR COOCH_3$; $CH_3COO\dot{C}HCH_2CHR COOCH_3$ способствует в таких радикалах миграцию 1,3-Н-атома, кроме $(CH_3)_2\dot{C}HCH_2CHR COOCH_3$, который хотя и имеет ярко выраженный нуклеофильный центр, но протекание 1,3-Н- перегруппировки пространственно не благоприятно; в случае же электрофильного реакционного центра $Cl\dot{C}HCH_2CHR COOCH_3$; $CH_2CH_2CHR COOCH_3$; $CH_3COO\dot{C}HCH_2CHR COOCH_3$ 1,3-переход атома водорода не осуществим, т.к. это не благоприятно для внутримолекулярной атаки электрофильной части $-CHR COOCH_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Нонхинбел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. – М.: Мир, 1977. гл. 13.
- 2 Прайер У. Свободные радикалы. – М.: Атомиздат, 1970. гл. 17.
- 3 Величко Ф.К., Васильева Т.Т., Петрова Р.Г., Терентьев А.Б. Радикальная теломеризация с участием галогенсодержащих соединений. Перегруппировки короткоживущих радикалов // ЖВХО имени Д.И. Менделеева. - 1979. - Т.24. - №2. - С. 181-187
- 4 Фрейдлина Р.Х., Величко Ф.К., Злотский С.С. и др. Радикальная теломеризация. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
- 5 Беэр А.А., Загорец П.А., Шостенко А.Г. Радиационная теломеризация и присоединение // ЖВХО им.Д.И. Менделеева. - 1973. - Т.18. - №3. - С. 255-261.
- 6 Фрейдлина Р.Х. и др. Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения. М.: Наука, 1973. гл. 5.
- 7 Иконников Н.С., Терентьев А.Б. // Изв. АН ССР. - Сер. хим. - 1976. - №11. - С. 2813.

Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова, г. Павлодар. Материал поступил в редакцию 02.12.2011.

Р.А. АМРИЕВ, А.К. АБЕЛЬДИНОВА
 РАДИКАЛДЫ ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯДАҒЫ 1,3-Н - ӨТУ - СИРЕК
 КЕЗДЕСЕТІН ҚҰБЫЛЫС
 R.A. AMRIEV, A.K. ABELDINOVA
 THE RARE EFFECT OF 1,3-H-MIGRATION IN THE RADICAL TEL-
 OMERIZATION

Түйіндеме

Бұл мақалада радикалдық химиядағы сирек кездесетін құбылыс - гомолитикалық теломерленуімен қатар жүретін сутек атомының 1,3-миграциясы қарастырылған. 1,3-қайта топтасуының мотивациясын түсіндіретін ең ықтималды факторлар анықталған.

Resume

In this article a rare effect in radical chemistry – homolitical telomerization followed by 1,3-migration of hydrogenium's atom was considered. The most probable factors explaining the 1,3-H-migration's motivation have been revealed.