

В. В. КОРШАК и К. К. САМПЛАВСКАЯ
**К ВОПРОСУ О РОЛИ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ
В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 1 XII 1947)

Вопрос о роли стереохимических факторов в процессах полимеризации, так же как и вся проблема связи между строением непредельных соединений и их способностью к полимеризации, не является еще достаточно ясным. Известны лишь некоторые эмпирические зависимости, установленные на основе имеющегося экспериментального материала ⁽¹⁾. Так, было отмечено, что при введении заместителя в молекулу этилена способность к полимеризации резко возрастает, а также, что несимметричные соединения типа $\text{CH}_2=\text{CHX}$ и $\text{CH}_2=\text{CX}_2$ значительно более склонны к полимеризации, чем симметричные соединения типа $\text{XCH}=\text{CHX}$ и $\text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2$. Из этого правила наблюдались неоднократные исключения; так например, 1,1-дифенилэтилен неожиданно и вопреки общему правилу оказывался соединением, не склонным к полимеризации. В случае трех и четырех заместителей картина была еще менее ясная — одни из этих соединений легко полимеризовались, другие совсем не были способны к полимеризации.

Поэтому и было предпринято излагаемое ниже исследование, в результате которого оказалось возможным сделать определенный вывод, что стереохимические отношения являются решающим фактором, определяющим возможность полимеризации три-, тетра-, а иногда и дизамещенных этиленов.

Имеющиеся в литературе данные о влиянии числа и природы заместителей на способность к полимеризации различных непредельных веществ, несмотря на то, что они крайне неполны и имеют сугубо качественный характер, все же могут быть использованы как основа для некоторых выводов.

Мы собрали в табл. 1 ряд соединений, являющихся замещенными этиленами, разбив их на две группы в соответствии со способностью к полимеризации.

При рассмотрении табл. 1 бросается в глаза отсутствие соответствия в ряду многозамещенных этиленов между полярностью заместителей и их влиянием на способность соединения к полимеризации. Точно так же симметрия молекулы не находится в явной связи со склонностью к полимеризации. В самом деле, достаточно сравнить такие полимеризующиеся соединения, как, например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{ClCH}=\text{CH}_2$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, и не полимеризующиеся: $\text{CBr}_2=\text{CBr}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, чтобы стало ясно, что в обеих группах мы имеем и симметричные и несимметричные соединения, и что в том и другом случае имеются соединения и с очень полярными и с малополярными заместителями.

Т а б л и ц а 1

| Замести- тель | Полимеризуются | Источ- ник | Не полимеризуются | Источ- ник |
|------------------|---|------------------------------|--|---------------|
| C_6H_5- | $C_6H_5CH=CH_2$ | (2) | $(C_6H_5)_2C=CH_2$ * (3) $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ * (4) $C_6H_5CH=C(C_6H_5)_2$ $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$ | (3) (4) |
| CH_3- | $CH_3CH=CH_2$ $(CH_3)_2C=CH_2$ | (1) (5) | $CH_3CH=CHCH_3$ * (5) $CH_3CH=C(CH_3)_2$ $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ | (5) (5) |
| $Br-$ | $BrCH=CH_2$ $Br_2C=CH_2$ | (6) (7) | $BrCH=CHBr$ $BrCH=CBr_2$ $Br_2C=CBr_2$ | |
| Cl | $ClCH=CH_2$ $Cl_2C=CH_2$ | (8) (9) | $ClCH=CHCl$ * $ClCH=CCl_2$ * $Cl_2C=CCl_2$ | (10) (10) |
| F | $FCH=CH_2$ $F_2C=CH_2$ $F_2C=CF_2$ $FCIC=CF_2$ | (11) (11) (12) (11) | | |

* Дает только димер.

Таким образом, мы приходим к выводу, что в области многозамещенных этиленов должны действовать еще другие факторы, влиянию которых нужно приписать наличие или отсутствие способности к полимеризации. Эти факторы принадлежат к области стереохимии и существенным с этой точки зрения является число и размер тех атомов и групп, которые замещают водороды этилена.

Как мы покажем далее, стереохимические влияния могут проявляться двояко: во-первых, как фактор, определяющий принципиальную возможность полимеризации данного соединения, и, во-вторых, препятствуя реакции полимеризации, даже если она и смогла начаться и пройти первые стадии, путем обрыва реакционных цепей на стадии димера. Стереохимические влияния на первом этапе реакции полимеризации, зависящие от объема заместителей и их числа, определяют возможность соприкосновения реагирующих молекул теми атомами, стоящими у двойной связи, соприкосновение которых друг с другом необходимо для образования новой связи между этими молекулами. Ясно, что возможность соприкосновения этих атомов зависит от размеров заместителей и от их числа.

Т а б л и ц а 2

| Название заместителя | Радиус заместителя | Способность к полимеризации при наличии у этилена | | | | |
|----------------------|--------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|
| | | 1 заместителя | 2 заместителей в положении 1,1 | 2 заместителей в положении 1,2 | 3 заместителей | 4 заместителей |
| H | 0,32 | | | | | + |
| F | 0,72 | + | + | + | + | + |
| Cl | 0,99 | + | + | -(димер) | -(димер) | - |
| Br | 1,14 | + | + | - | - | - |
| CH_3 | 1,09 | + | + | -(димер) | -(димер) | - |
| C_6H_5 | 2,32 | + | -(димер) | -(димер) | - | - |

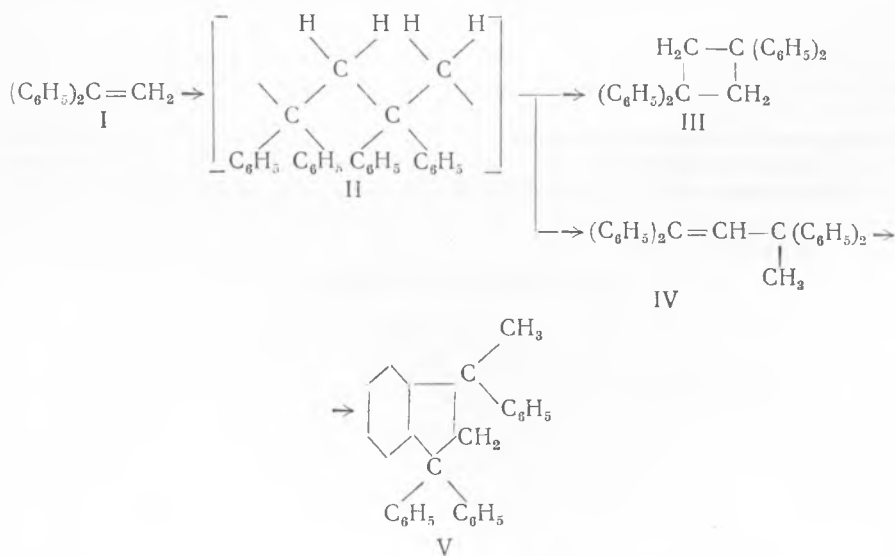
В табл. 2 приведены радиусы заместителей (¹³) в ангстремах и характеристика способности соответствующих соединений к полимеризации (+ означает полимеризацию, — отсутствие ее).

Как видно из табл. 2, действительно, с увеличением размеров заместителя имеет место возрастание пространственных затруднений при полимеризации. Вследствие этого в случае водорода и фтора, имеющих малые радиусы, продукты любой степени замещения способны к полимеризации. В случае хлора и брома полимеризуются только моно- и несимметричные дизамещенные. Близкая по величине к атому хлора метильная группа также не отличается от него по своему влиянию. Фенильный радикал, превышающий по своим размерам все остальные, дает способный к полимеризации только монозамещенный этилен-стирол.

Что в этом случае влияние заместителей — чисто пространственного порядка, можно видеть на примере полифенилированных бутадиенов, у которых отрицательное влияние фенильной группы особенно сильно проявляется, если она находится в положении 1 и 4, т. е. у тех атомов углерода, которые являются активными в процессе полимеризации. Если же фенильные группы находятся у 2 и 3 углеродных атомов, то они нисколько не препятствуют полимеризации, так как между этими атомами связь уже имеется. Примеры таких соединений приведены в табл. 3.

Второй вид стереохимического влияния заключается в том, что в некоторых случаях при небольшом числе заместителей последние, не оказывая существенного влияния на протекание первого этапа полимеризации, вызывают далее возникновение напряжения в этой системе, в результате чего имеет место стабилизация активного промежуточного продукта в устойчивый димер или тример. Примерами таких соединений являются 1,1-дифенилэтилен, 1,2-дихлорэтилен, 1,1,2-трихлорэтилен, 1,2-диметилэтилен, 1,1,2-триметилэтилен и др.

Реакция димеризации 1,1-дифенилэтилена под влиянием диметилсульфата была подробно исследована В. Н. Беловым (³). Механизм ее, по нашему мнению, можно изобразить следующей предложенной им схемой, дополнив ее промежуточным продуктом (II):



В этом случае 1,1-дифенилэтилен (I) дает сначала промежуточный продукт (II); последний, не успев прореагировать далее со следующей молекулой 1,1-дифенилэтилена, вследствие больших напряжений в

Таблица 3

| Заместитель | Полимеризуются | Источник | Не полимеризуются | Источник |
|---------------------------------|--|----------|--|----------|
| C ₆ H ₅ — | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | (1) | $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2^*$ | (1) |
| | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | (1) | $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | (1) |
| | | | $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | (1) |
| | | | $\begin{array}{c} \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \\ \quad \quad \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$ | (1) |

* Дает только димер.

молекуле, возникающих в результате отталкивания больших фенильных групп друг от друга, изомеризуется, образуя в зависимости от условий опыта либо 1,1,3,3-тетрафенилциклобутан (III), либо 1,1,3,3-тетрафенил-1-бутилен (IV), далее легко изомеризующийся в 1,1,3-трифенил-3-метилгидринден (V).

Таким образом, в этом случае нормальный процесс полимеризации обрывается под воздействием стереохимических влияний. Не будет невероятным предположение, что ими могут быть объяснены те многочисленные случаи димеризации, циклизации или иных превращений, которые происходят на низших стадиях полимеризации. Не исключена возможность протекания аналогичных процессов на конце молекулы полимера и поэтому в перечень причин, приводящих к обрыву растущей цепи полимера, следует включить стереохимические влияния.

Несомненно, что стереохимические влияния в полной мере будут проявляться также и в процессах совместной полимеризации различных мономерных веществ, и, очевидно, этим могут быть объяснены многие из таких случаев, когда сами по себе неполимеризующиеся соединения с другими веществами легко дают сополимеры.

Институт органической химии
Академии Наук СССР
и Московский химико-технологический
институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
1 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1946, стр. 23—26. ² П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина, ЖОХ, 5, 555 (1935). ³ В. Н. Белов и Б. М. Лебедев, ЖОХ, 11, 746 (1941). ⁴ G. Ciamiciani и P. Silber, Ber., 35, 4129 (1902). ⁵ S. V. Lebedev and E. P. Filonenko, Ber., 58, 163 (1925); H. L. Fischer, Ind. Eng. Chem., 34, 202 (1942); Rubb. Age, 51, 408 (1942). ⁶ М. Львов, Ber., 11, 1258 (1878); М. Кучеров, Ber., 14, 1533 (1881); И. И. Остромысленский, ЖРФХО, 44, 213 (1912); 47, 1915 (1915). ⁷ Савич, ЖРФХО, 431 (1860); Demole, Ber., 11, 1307 (1878). ⁸ И. И. Остромысленский, ЖРФХО, 48, 1142 (1916). ⁹ А. Е. Фаворский и И. Иоцич, ЖРФХО, 30, 998 (1898); И. И. Остромысленский, ЖРФХО, 48, 1136, 1150 (1916). ¹⁰ Франц. пат. 840867; Chem. Abstr., 34, 1781 (1940); Франц. пат. 841728; Chem. Abstr., 39, 4395 (1940). ¹¹ Ам. пат. 2396713; Chem. Abstr., 40, 3936 (1946). ¹² E. V. Yelton, Plastics and Resins, 5, № 5, 14 (1946). ¹³ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, М., 1946, стр. 228.