

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)	-	-

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.