

В. В. КОРШАК и Н. Г. МАТВЕЕВА

## ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СКЛОННОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНОВ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 5 VI 1952)

Одним из нас <sup>(1)</sup> было показано, что способность к полимеризации у замещенных этиленов может быть поставлена в зависимость от стереохимических факторов, т. е. от пространственных препятствий, вызываемых заместителями, которые зависят от числа и размера заместителей <sup>(2)</sup>. Вопрос о влиянии стереохимических факторов на способность к полимеризации изучен еще очень мало, а между тем он является одним из случаев проблемы Бутлерова — Марковникова о взаимном влиянии атомов в молекуле.

Для экспериментального изучения влияния заместителей на склонность замещенных этиленов к полимеризации мы получили некоторые соединения этого типа и исследовали их склонность к полимеризации (см. табл. 1).

Способность полимеризоваться определялась различными способами: соединения облучались ультрафиолетовым светом в течение 250 час., нагревались в течение 250 час. при температуре 200° без добавок или с добавлением перекиси бензоила при этой же или более низкой температуре. Такая обработка давала возможность определить наличие способности к радикальной полимеризации. Для выяснения способности к ионной полимеризации образец мономера подвергался действию хлористого алюминия или фтористого бора в хлороформном растворе при —60°.

Исследованные нами соединения принадлежат к четырем различным группам. К первой группе относятся тетрагалогениды этилена, ко второй — несимметричные дизамещенные этилены с простыми заместителями, к третьей — орто-замещенные стиролы и к четвертой — орто-дизамещенные  $\alpha$ -метилстиролы.

В первой группе исследованные нами тетрагалогениды этилена: тетрахлорид, тетрабромид и тетраиодид оказались не способными полимеризоваться ни по радикальному, ни по ионному механизму. Если учесть, что тетрафторэтилен <sup>(3)</sup>, трифторхлорэтилен <sup>(4)</sup> и 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтилен <sup>(5)</sup> довольно легко полимеризуются по радикальному механизму, то совершенно естественно объяснить отсутствие способности к полимеризации у исследованных нами тетрагалогенидов этилена наличием больших пространственных препятствий, обязанных своим возникновением тому, что радиус атома хлора, брома и иода значительно

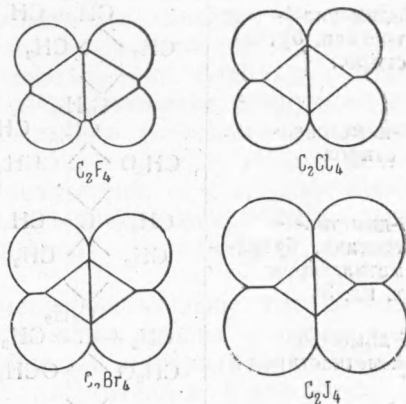


Рис. 1

Вещество	Формула	Физич. свойства соединений, полученных впервые			Способность к полимеризации
		т. кип. в °/мм	уд. вес	коэф. преломл.	
Тетрахлорэтилен	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$	—	—	—	Не полим.
Тетрабромэтилен	$\text{CBr}_2 = \text{CBr}_2$	—	—	—	" "
Тетраиодэтилен	$\text{CJ}_2 = \text{CJ}_2$	—	—	—	" "
Винилиденбромид	$\text{CH}_2 = \text{CBr}_2$	—	—	—	Полим.
Винилидениодид	$\text{CH}_2 = \text{CJ}_2$	—	—	—	Получен в виде полимера
$\alpha$ -циклогексилстирол	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH} = \text{CH}_2$	92—94/3	0,9513	1,5320	Не полим.
Дифениленэтилен	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	—	—	—	Легко полим.
2,4,5-триизопропилстирол	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	165—166/75	0,9018	1,5075	" "
2,6-диметил-4-третичн. бутилстирол	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	74—76/3	0,8959	1,5220	Не полим. с перекисью. Легко полим. с $\text{AlCl}_3$
2,6-диметоксистирол	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	—	—	—	Легко полим., получен в виде полимера
2,6-диметил-4-третичн. бутил- $\alpha$ -метилстирол; т. пл. 36	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	124—125/3	0,9489	1,5050	Не полим.
2,6-диметокси- $\alpha$ -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	92—94/3	1,0430	—	" "
1,1-дифенилэтилен	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH}_2$	—	—	—	Дает только димер

превышает радиус атомов водорода и фтора. Вследствие этого появляется эффект экранирования атомов углерода галоидными атомами, препятствующий их соприкосновению, необходимому для совершения полимеризации. Особенно отчетливо это видно на рис. 1, где изображены стереохимические модели этих соединений.

Таблица 2

Заместитель	Ван-дер-ваальс. радиус в А	Формула соединения	Способность к полимеризации
H	1,2	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Полимеризуется
F	1,4	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ $\text{CF}_2 = \text{CFCI}$ $\text{CF}_2 = \text{CCl}_2$	"
Cl	1,7	$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$	Не полимериз.
Br	1,9	$\text{CBr}_2 = \text{CBr}_2$	"
J	2,1	$\text{CJ}_2 = \text{CJ}_2$	"

В табл. 2 приведены значения ван-дер-ваальсовских радиусов заместителей и указана способность к полимеризации этих соединений.

Как видно из табл. 2, атом хлора имеет размер, являющийся пограничным, так как все атомы, имеющие больший радиус, образуют неспособные к полимеризации тетразамещенные. Следовательно, «предель-

ный стерический радиус заместителя», при котором еще возможна полимеризация, лежит около 1,7 Å.

У дизамещенных этиленов эффект экранирования проявляется в случае заместителей с еще большими размерами. Так, все винилиденгалогениды оказались способными к полимеризации, в чем мы убедились на примере винилиденбромиды и винилидениодида. У  $\alpha$ -метилстирола пространственные препятствия достигают заметного значения и приводят к потере им способности к радикальной полимеризации, однако сохраняется способность к ионной полимеризации. 1,1-дифенилэтилен может давать лишь димер, по причинам стереохимического порядка, как это было объяснено ранее (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Замена одного из фенильных ядер на циклогексильное приводит к  $\alpha$ -циклогексилстиролу, который оказался не способным к полимеризации ввиду большого размера заместителей. Что причины лежат в стереохимии, видно на примере дифениленэтилена, который, в отличие от 1,1-дифенилэтилена, очень легко полимеризуется, хотя размеры заместителей у обоих одинаковы. Причина этого на первый взгляд непонятного различия заключается в различном пространственном расположении фенильных групп, как это отчетливо видно на рис. 2 и 3. В дифенилэтилене, ввиду компактного взаимного расположения фенильных ядер, не возникает пространственных препятствий, а у 1,1-дифенилэтилена ядра расположены очень рыхло и занимают значительно больший объем.

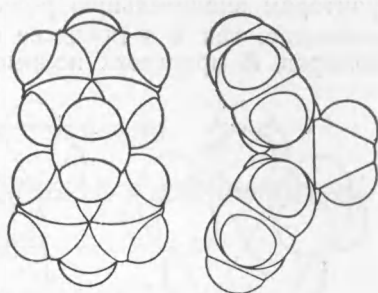


Рис. 2

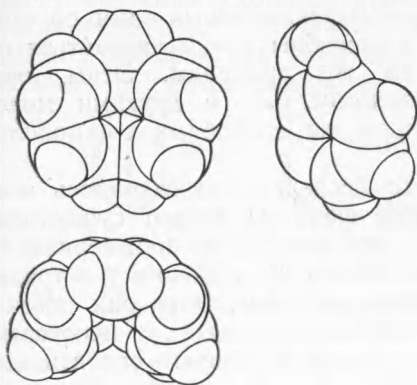


Рис. 3

Замещенные этилены третьей исследованной нами группы являются *o*-дизамещенными стиrolами. Наличие одного заместителя в *o*-положении не приводит к возникновению пространственных препятствий, как это можно видеть на примере 2,4,5-триизопропилстирола, который весьма легко полимеризуется при нагревании. Два заместителя в *o*-положении, если они соединены с ядром через атом небольшого размера и достаточно подвижны, как это имеет место в случае 2,6-диметоксистирола, не препятствуют полимеризации, так как атом кислорода мало отличается по своим размерам от атома водорода; поэтому 2,6-диметоксистиrol легко полимеризуется (рис. 4). Введение в *o*-положение метильных групп, как это мы наблюдали на примере 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола, создает большие пространственные затруднения, и становится понятным, почему этот стиrol почти совсем потерял способность к радикальной полимеризации, но сохранил еще способность к ионной полимеризации, которая менее чувствительна к пространственным препятствиям, как это было нами показано ранее (<sup>6</sup>). Увеличение размера заместителей приводит к полной потере способности полимеризоваться, что видно на примере 2,4,6-три(трифторметил)стирола (<sup>7</sup>).

Таким образом, даже один заместитель в молекуле этилена способен создавать столь значительные пространственные препятствия, что они приводят к полной потере способности к полимеризации.

Четвертая группа исследованных нами веществ включает *o*-дизаме-

ценные  $\alpha$ -метилстиролы. В этих соединениях, наряду с экранированием двойной связи, имеет место блокирование ее *o*-заместителями. Возникающие в результате этого пространственные препятствия столь велики, что их не в состоянии преодолеть не только радикал, но и ион в ионной полимеризации; поэтому становится понятным полное отсутствие способности полимеризоваться у этих соединений, как это мы наблюдали на опыте.

Установленное нами большое влияние пространственных факторов в процессах полимеризации позволяет отнести стереохимическим факторам значительную роль как в процессах полимеризации одного мономера, так и в процессе совместной полимеризации нескольких мономеров. В процессах полимеризации они определяют правильное чередование остатков мономера в молекуле полимера, так как, например, в случае винилиденхлорида, нерегулярное сочетание звеньев

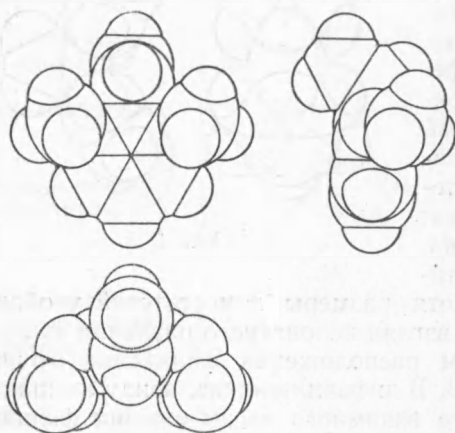
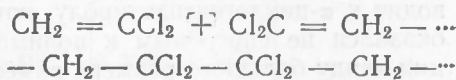


Рис. 4



невозможно по той же самой причине, как и полимеризация тетрахлорэтилена, рассмотренная нами ранее. В сополимеризации, благодаря устранению пространственных препятствий, становится возможной сополимеризация таких мономеров, которые сами по себе не способны полимеризоваться по тем же причинам. Этим, оче-

видно объясняется способность сополимеризоваться с другими мономерами у малеиновой кислоты и ее эфиров, не способных к самополимеризации.

Таким образом, в результате данного исследования оказалось возможным установить, что стереохимические факторы играют существенную роль, определяя возможность или невозможность полимеризации у ряда замещенных этиленов. Особенно велико их значение у тетразамещенных этиленов. Однако нам удалось показать, что они имеют существенное значение также у дизамещенных и даже у некоторых монозамещенных этиленов. Результаты работы позволяют сделать вывод, что заместители в молекуле этилена влияют на ее способность к полимеризации не только путем изменения активности и поляризации двойной связи, но и вследствие чисто пространственных влияний, затрудняя и даже полностью препятствуя полимеризации.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
13 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Коршак и К. К. Самплавская, ДАН, 59, 497 (1948). <sup>2</sup> В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 269 (1949). <sup>3</sup> С. В. Jelton, *Plastics and Resins*, No. 5, 14 (1946). <sup>4</sup> W. T. Miller, A. L. Dittman, R. D. Ehrenfeld and M. Prober, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 333 (1947). <sup>5</sup> E. T. McBee, H. M. Neill and C. V. Bachman, *ibid.*, 41, 70 (1949). <sup>6</sup> В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, ДАН, 78, 1145 (1951). <sup>7</sup> E. T. McBee and R. A. Sandford, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5574 (1951).