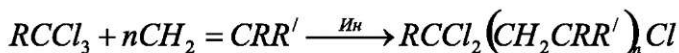


ҚАНЫҚПАҒАН ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ПОЛИХЛОРАЛКАНДАРМЕН РАДИКАЛДЫ ТЕЛОМЕРЛЕНУІ

А.К. Көлпек, С.Б. Бекбауова

С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті

Қалыпты теломеризация – телогенде С-СІ байланысының үзілуімен жүретін теломеризацияның белгілі бір түрі. Трихлорметил туындыларының теломеризациясын келесі сызбанұсқа арқылы көрсетуге болады:

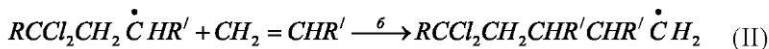
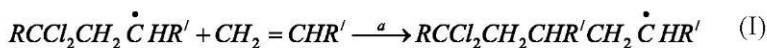
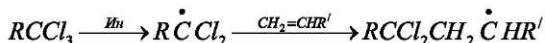


мұнда, $n=1,2,3,\dots$; R және $R' = H$, галоген, алкил, арил, CN, $COOCH_3$, ОСОR және басқа да функционалды топтар.

Телоген және мономер конверсиясы, n мәні, жеке теломерлердің шығу қатынасы телоген (S) : мономер (M) қатынасы реакция жағдайына, мономер және телоген табиғатына, C_n мәніне, инициатор табиғатына тәуелді. Құрамында хлор бар электрофилді телогендердің нуклеофилді мономерлермен теломеризациясы өте оңай жүреді. 1980 жылдың соңына таман ауыспалы металдар қосылыстарының негізінде координациялық инициаторлар қолданып, электрофилді телогендердің электрофилді мономерлермен теломеризациясын іске асырды [1].

Қалыпты теломеризацияға көптеген факторлар жақсы әсер етеді.

Біріншіден, мономерлі буынның өспелі радикалға қосылуы, біріншілік радикалға II қарағанда тұрақтырақ болып келетін, екіншілік радикал I түзілетіндей жүреді:

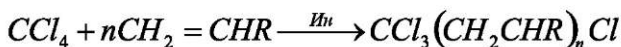


Екіншіден, төменгі өспелі полихлоралкилді радикалдар электрофилді және оның қосылулары қанықпаған топшалардың нуклеофилді метиландік фрагменті бойынша жүреді.

Үшіншіден, метиленді топ бойынша өспелі радикалдың қосылу жылдамдығына жақсы кеңістіктік фактор – орынбасудың аз дәрежесі нәтижелі әсерін тигізеді.

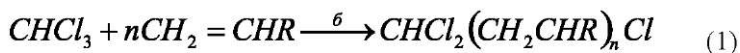
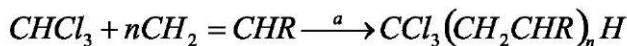
Әртүрлі қанықпаған қосылыстардың теломеризациясында телоген ретінде CCl_4 кең қолданысқа ие, ал ол ондағы C-Cl байланысы гомолизінің оңайлығымен түсіндіріледі. Полихлорметандағы C-Cl байланысы гомолизінің оңайлығы кең көлемде белгілі. Нақты бір металл карбонилимен алынған константаларды салыстырғанда, хлор атомының бөліну оңайлығы келесідей:

$CCl_4 > X(CH_2)_n CCl_3 > HNCI_3 > CH_2Cl_2$. Қанықпаған қосылыстардың CCl_4 -пен теломеризациясында барлық зерттелген инициаторлар және инициирлеуші жүйелер (пероксидтер, азоқосылыстар, металдар карбонилдері және олардың басқа да нуклеофилдермен қосылысы және ауыспалы металдардың комплексті тұздары) нәтижелі болып келеді. Әртүрлі мономерлердің CCl_4 -пен жақсы жүретін теломеризациясы көп жағдайда тізбектің берілу меншікті константасын анықтауға мүмкіндік береді, ал ол мономер құрылысының, реакция жағдайының және инициатор табиғатының теломеризация жүрісіне әсерін терең қарастыруда маңызды болып табылады. CCl_4 -тің телоген ретінде қатысуымен жүретін теломеризацияда жаңа инициаторлармен инициирлеуші жүйелерді зерттеуде және жасауда маңызды рөл атқарады; теломеризация механизмін зерттеуде моделді реакция болып табылады. Олефиндердің CCl_4 -пен теломеризациясы, құрамында хлоры бар екі топты байланыстыратын, көмірсутек тізбегінің ұзындығымен ерекшеленетін α , α , α , ω – тетрахлоралкан жиынтығының бір сатылы синтезі ретінде зерттеушілердің назарын аудартады. Реакция келесі сызбанұсқа арқылы суреттеледі:



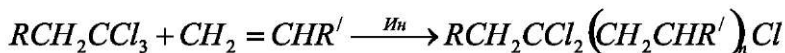
α , α , α , ω – тетрахлоралканның химиялық өзгеруімен белгісіз немесе синтездің басқа әдістермен қиын алынатын көптеген қосылыстар синтезделген, соның ішінде α , ω – бифункционалды қосылыстар – поликонденсацияға арналған бастапқы заттар (ω – орынбасқан карбон қышқылдары). CCl_4 -пен қатар телоген ретінде хлороформді де кең қолданады. Оның молекуласында C-Cl байланысы, CCl_4 -пен салыстырғанда, өте қиын гомолизденеді. Пероксидтердің ыдырауымен генерирленген радикалдар $HNCI_3$ -те C-Cl байланысының гомолитикалық бөлінуін инициирлеуге қабілетсіз, бірақ хлороформ молекуласынан сутек атомын $\dot{C}Cl_3$ радикалының түзілуімен бөліп алады. Пероксидтерге қарағанда, ауыспалы металдар қосылыстары $HNCI_3$ молекуласынан хлор атомын $\dot{C}HCl_2$ радикалының түзілуімен бөліп алады. Бірінші рет бұл Минишимен байқалған болатын.

Ашер мен Вофси [4] 1-гексеннің CHCl_3 -пен теломеризация мысалында, темір немесе мыс галогенидтерінің изопропанол ортасында инициирлеу кезінде, бұл реакцияның бағытын толық зерттеген. Сонымен, хлороформ радикалды теломеризацияда екі түрлі жүреді:



Инициатор табиғатына байланысты реакция а немесе б жолы бойынша, не екі жол (а және б) бойынша жүреді. CHCl_3 -пен теломеризация, CHCl_4 -пен салыстырған, қиынырақ жүреді. а жолы (1 сызбанұсқа) бойынша жүретін реакция, органикалық синтезде кең қолданысқа ие, α , α , α – трихлоралканның синтезі үшін қолайлы болып келеді. б жолы бойынша (1 сызбанұсқа) жүретін реакция, басқа әдістермен қиын синтезделетін, салыстырмалы түрде аз зерттелген, α , α , ω – трихлоралканды алуға өкеледі. Сонымен қатар, ауыспалы металдардың әртүрлі қосылыстарымен инициирленген, CHCl_3 -тің мономерлермен теломеризациясы бір молекуладағы С-Н және С-СІ байланысы гомолизін реакция бәсекелестігін зерттеуге мүмкіндік береді. Хлорлы метилде С-СІ байланысының гомолизі өте қиын жүреді. Металлкарбонилді радикалмен CH_2Cl_2 -ден хлор атомын бөліп алу жылдамдығының константасы CCl_4 -тен хлор атомын бөліп алу жылдамдығының константасынан көп есе төмен.

Бензоил пероксидімен инициирленген этиленнің CH_2Cl_2 -мен реакциясы нәтижесінде С-Н және С-СІ байланысының бәсекелі гомолиздің нәтижесінде түзілген өнімдердің күрделі қоспасы алынған; сонымен бірге изоқұрылысының хлоралкандары түзіледі, ал бұл теломерлерден сутектің ішкі немесе молекулааралық бөлінудің екіншілік реакцияларының болуын растайды. Мономерлердің геминалды трихлоралкандармен теломеризациясы – теломеризацияда инициатордың дұрыс таңдалуы маңыздылығының айқын мысалы. Бұл реакцияны пероксидтермен және азоқосылыстармен инициирлеу кезінде С-СІ байланыстың үзілуімен жүргізу мүмкін емес, бірақ ол ауыспалы металдар қосылыстарының негізінде инициирлеуші жүйені қолдану кезінде жақсы жүреді. Нәтижесінде CCl_2 тобы бар және соңғы атомы хлор болатын қосылыс түзеді:



Бұндай теломеризацияның мысалы, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -ті изопропанол ортада инициирлеу нәтижесінде, трихлорэтанның винилхлоридпен және

1,1,1,3-тетрахлорпропанның этиленмен және винилхлоридпен реакциясы болып табылады. Мономерлердің CH_3CCl_3 және $Cl(CH_2)_nCCl_3$ -пен теломеризациясы, ауыспалы металдар қосылыстарымен инициирлөетін, C-H байланыстарын және хлордың бір атомын қозғамай, трихлорметилді топтың C-Cl байланысының гомолизімен селективті өтеді. Түрлі инициирлөуші жүйе қолданылуы арқылы жүретін әртүрлі мономерлерді $ClCH_2CH_2CCl_3$ -пен теломеризациясы толық зерттелген. Ол этиленнің CCl_4 -пен реакциясы нәтижесінде алынатын, теломергомоликалық қатардың бірінші мүшесі – тетрачлорпропанның арзандылығымен және қол жеткізерлігімен түсіндіріледі, сонымен қатар үшкөміртекті фрагментті $ClCH_2CH_2CCl_2$ молекуласының тізбегіне енгізу нәтижесінде ұзын тізбекті қосылыстармен сылыстырмалы түрде жоғары хлорланған қосылыстардың бір сатылы синтездің мүмкіндігімен де түсіндіріледі [2]. Теломеризацияға, сонымен қатар, жоғары хлорланған $CCl_3CH_2CCl_3$ -мен ұзын тізбекті $CCl_3(CH_2CCl_2)_nCl$ -де түсуге қабілетті. Бұл реакцияның әмбебаптығын геминалды трихлоралканмен теломеризациясында қолданатын қанықпаған қосылыстардың әртүрлі кластардың кең жиынтығымен дәлелдейді.

CCl_4 теломеризациясында мономерлердің көп түрі қолданылған – 2,3,5 көміртегі атомы бар олефиндер, 1,3-бутadiен, хлоролефиндер (винилхлоридтер, дейтеровинилхлорид, винилиден хлорид, 2-хлорпропан), акрилді қосылыстар, стирол. Теломеризацияға құрамында кремний және фосфоры бар элементорганикалық қанықпаған қосылыстарды, сонымен қатар, гетероциклді мономерлер–винилиденкарбонаттарды және N-ацетил-N-бензоилоксазолондарды енгізу мүмкін болды. Соңғы екі мысал теломеризацияға соңына емес орналасқан белсендірілген қос байланысы бар қанықпаған қосылыстардың енгізілу мүмкіндігін растайды. Винилкарбонаттарымен реакцияны орынбасқан гексоздың синтезіне әкелетін жол деп қарастыруға болады, ал оксазолондармен реакцияны аминоканттардың синтезіне әкеледі [3]. Қалыпты теломеризация үшін, мономерлердің басқа да радикалды реакцияларына сияқты, заңдылықтар сипатты болып келеді. осылай, инициирлөу сатысында телогеннен түзілетін радикалдар α -олефиндердің қанықпаған топшасының метилденді буынына қосылады.

Теломеризацияда басты рөлді мономерлердің полярлы қасиеттері атқарады. Полихлор туындыларымен теломеризациясы кезінде түзілетін телогендер мен өспелі радикалдар электрофилді сипатқа ие, сол себепті, электрофилді хлоролефиндер мен акрил қосылыстарына қарағанда, нуклеофилді олефиндермен реакция оңай жүреді. Хлоролефиндер мен акрил қосылыстарының полихлор туындыларымен, пероксидті инициирлөу кезінде, теломеризациясы іске асырылмайды, себебі мономерлердің бәсекелестікті гомополимеризациясы

басым. Электрофилді мономерлердің электрофилді телогандермен көптеген реакциясын іске асыру үшін ауыспалы металдар қосылыстарының негізінде координациялық инициаторларды қолдану керек.

$n=1$ -мен теломер, изобутиленнің CCl_4 -пен $[(CH_3)_2CClCH_2CCl_3]$ теломеризациясы нәтижесінде алынған, β -орнында орналасқан екі метил тобының болуына байланысты CCl_3 –топқа, 1,1,1,3-тетрахлорпропанға қарағанда, электрофилдірек болып келеді. сол себепті реакцияға қабілетті болып табылады, ал ол сатылы теломеризацияға әкеледі.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Фрейдлина Р.Х., Величко Ф.К., Злотский С.С. Радикальная теломеризация. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
2. Фрейдлина Р.Х., Чуковская Е.П., Камышова А.А. Успехи химии. - М.: Химия, 1982. – С. 646.
3. Нонжибель Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов: Пер. С англ. - М.: Мир.1977. – 606 с.
4. Vofsi D., Asscher M. Org.Synth.N.Y.: London; Sydney: J. Wiley and Sons, 1965.V.45. P. 104.

Резюме

Теломеризация позволяет осуществлять синтез трудно доступных другими путями сравнительно низкомолекулярных длинноцепочечных молекул с различными функциональными группами, которые представляют наибольший интерес для практического применения.

Resume

Telomerization allows the synthesis of difficultly accessible by other means relatively low molecular weight long chain molecules with different functional groups that are of greatest interest for practical application.