

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. Акопян, В. С. Асламазян и И. М. Ростомян

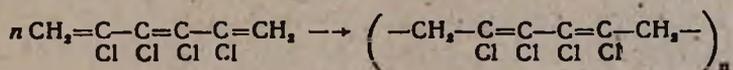
Химия дивинилацетилена и его галоидопроизводных

XVI. О строении политетрахлоргексатриена и некоторых его реакциях

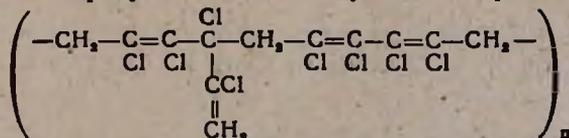
О синтезе геометрических изомеров 2,3,4,5-тетрахлоргексатриена на базе дивинилацетилена [1], об их некоторых реакциях, в частности полимеризации, димеризации и поведении в реакциях диенового синтеза, сообщалось нами ранее [2].

Было показано, что при их синтезе преимущественно (90 и более %) образуется *транс*-модификация, которая, в отличие от *цис*-изомера, более склонна к полимеризации, чем к димеризации.

В результате полимеризации *транс*-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена получается растворяющаяся в обычных органических растворителях (кроме спиртов, ацетона и петролейного эфира) термопластическая пленкообразующая масса—политетрахлоргексатриен (ПТЭ). Вначале, исходя из механизма бромирования *транс*-тетрахлоргексатриена [1], было сделано предположение, что полимеризация этого вещества, подобно его бромированию, также протекает по механизму 1,6, согласно уравнению:

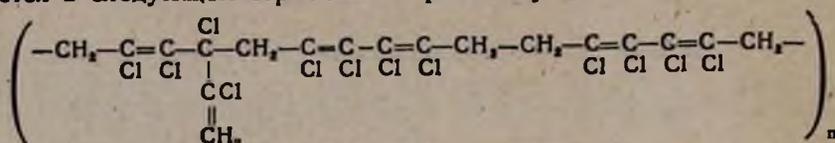


Однако детальное изучение различных реакций полимера показало, что при полимеризации *транс*-тетрахлоргексатриена, кроме механизма 1,6, примерно половина молекул мономера реагирует по механизму 1,4; в результате образуется ПТЭ следующего строения:



который, подобно полимерам диеновых мономеров, в линейной полимерной цепи содержит боковые винильные ответвления. Такое строение ПТЭ подтверждается продуктами его озонлиза, реакциями бромирования, хлорирования и дегидрохлорирования. В продуктах разложения озонида обнаружены формальдегид, щавелевая и янтарная кислоты, а также кислота, соответствующая по элементарному составу и кислотному эквиваленту ожидаемой α -хлор- α -карбоксиантарной кислоты. Окислением остатка от разложения озонида перманганатом калия получается дополнительное количество янтарной кислоты.

Наличие в продуктах озонолиза и окисления янтарной кислоты указывает на то, что в молекуле ПТЭ 1,4- и 1,6-звенья мономера находятся не в строгом чередовании; образование янтарной кислоты указывает на наличие отдельных участков, состоящих из последовательно присоединенных 1,6-звеньев. В итоге структура ПТЭ отображается в следующем строении макромолекулы:

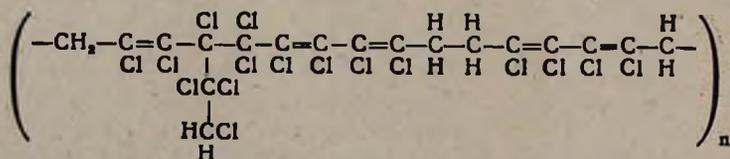


которое подтверждается также реакциями хлорирования и бромирования.

В отсутствии нагрева и освещения этим реакциям должны подвергаться только боковые винильные группы, остальные же двойные связи, будучи глубоко экранированными, подобно двойным связям 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 [3] или гексахлорбутадиена, недоступны для атакующего галоида. Действительно, количество молей присоединяемого галогена при хлорировании или бромировании в темноте соответствует половине мономерных звеньев.

Продукт галогенирования отличается от исходной макромолекулы тем, что взамен хлорвинильных отростков он содержит тригалогэтильные ответвления. В хлорированном в таких условиях ПТЭ содержание хлора повышается от 65 до 70%.

При термическом хлорировании ПТЭ в растворе четыреххлористого углерода содержание хлора в нем достигает 74%. Это объясняется тем, что при повышенной температуре помимо присоединения хлора к винильным остаткам на участках макромолекулы, содержащих лабильный третичный атом хлора рядом с метиленовой группой, происходит последовательное дегидрохлорирование и хлорирование образующихся двойных связей, в результате чего получается хлорированный политетрахлоргексатриен (ХПТЭ) предположительно следующего строения:



Продукт термохлорирования также является пленкообразующим и отличается от исходного полимера более высокой химической и термической стойкостью.

Подобно тому, как это происходит с раствором поливинилхлорида, вязкость раствора ПТЭ после хлорирования значительно (на 50 и более %) снижается, очевидно, вследствие частичной деструкции макромолекулы в процессе хлорирования. Наличие в ПТЭ лабильного омыляемого хлора подтверждается реакцией дегидрохлорирования.

При дегидрохлорировании действием спиртового раствора едкого натра на бензольный раствор полимера (минимальное количество спирта) получается темно-красного цвета продукт, не растворимый в органических растворителях, вероятно, из-за протекающего одновременно структурирования, тогда как при осуществлении той же реакции с помощью ацетата натрия достигается такой же результат без структурирования и продукт дегидрохлорирования хорошо растворяется в растворителях исходного полимера.

Установленные химическими реакциями детали строения ПТЭ и продукта его хлорирования (ХПТЭ) находят подтверждение также в ИК-спектрах поглощения (рис. 1 и 2). Наличие сильно выраженной, ха-

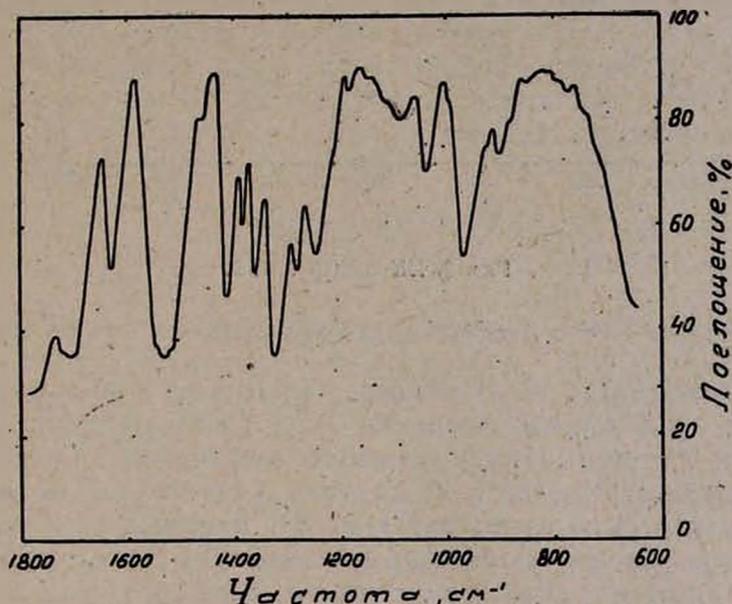


Рис. 1. ИК-спектр ПТЭ:

актерной для сопряженных двойных связей полосы поглощения при 1604 см^{-1} как в спектре ПТЭ, так и в спектре продукта его хлорирования — ХПТЭ показывает, что при хлорировании ПТЭ сопряженные двойные связи вследствие их экранированности не затрагиваются. С другой стороны, характерный для изолированных двойных связей максимум поглощения при 1653 см^{-1} , сильно выраженный в спектре исходного полимера, в спектре продукта его хлорирования проявляется с небольшой интенсивностью, что соответствует наличию только экранированных изолированных двойных связей. Характерный для группы $=\text{CH}_2$ максимум поглощения при 863 см^{-1} в спектре хлорированного продукта, как и следовало ожидать, совершенно отсутствует.

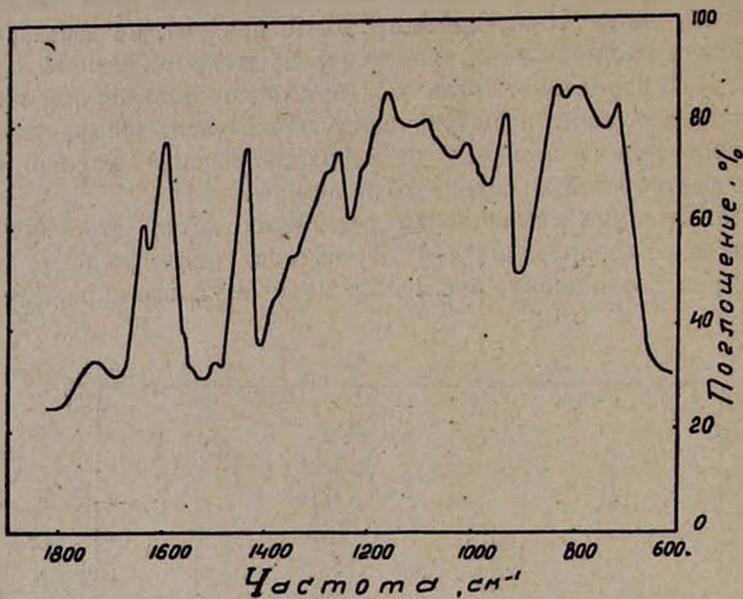


Рис. 2. ИК-спектр ХПТЭ.

Экспериментальная часть

Озонолиз ПТЭ. Через раствор 6 г полимера в 80 г хлороформа при -15 , -20° в продолжение 60 часов пропусклся кислород, содержащий 5% озона. После удаления растворителя озонид (6,5 г) гидролизован нагреванием с 40 мл воды в течение 2,5 часов. В водном слое (28,3 г) по известному методу с помощью сульфата натрия [4] определялось количество формальдегида (0,4 г), которое соответствовало одной винильной группе на два звена мономера в полимере. После удаления перегонкой большей части водного слоя из остатка в холодильнике последовательно выделились кислые продукты озонолиза: вначале желтые игольчатые кристаллы с т. пл. 104° (из воды), которые, по данным элементарного анализа и кислотному эквиваленту, соответствовали ожидаемой α -хлор- α -карбоксиянтарной кислоте.

Найдено %: С 29,97; Н 3,03; Cl 19,00; экв. 64,96
 $C_2H_2ClO_2$. Вычислено %: С 30,50; Н 2,70; Cl 18,70; экв. 65,50.

В дальнейшем выпали чешуйчатые кристаллы (0,38 г), которые после перекристаллизации из диоксана плавилась при $181-182^\circ$ и, по данным элементарного анализа и кислотному эквиваленту, являются янтарной кислотой. Проба смешения с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: С 40,34; Н 5,34; экв. 57,56
 $C_4H_4O_4$. Вычислено %: С 40,67; Н 5,08; экв. 59,00.

Наконец из остатка водного слоя выделились плавящиеся при 99—100° (из воды) длинные палочные кристаллы гидрата щавелевой кислоты (0,28 г). Проба смешения с заведомым образцом последнего депрессии температуры плавления не дала.

Из части (3,5 г) полимера, не перешедшей при гидролизе озонида в воду, окислением перманганатом калия (12 г) при 10° в щелочном ацетоне после обычной обработки (перфорация эфиром) было получено 1,3 г кристаллов янтарной кислоты с т. пл. 181—182° (из диоксана).

Найдено %: С 40,65; Н 5,13; экв. 58,63
C₄H₆O₄. Вычислено %: С 40,67; Н 5,08; экв. 59,00.

Хлорирование ПТЭ в темноте без нагревания. Раствор 49 г полимера в 490 г четыреххлористого углерода при охлаждении ледяной водой насыщают хлором (привес 42 г) и оставляют в темноте на 24 часа. После удаления растворителя получают 54,9 г (96%) хлорированного продукта. Пробу для анализа очищают осаждением из бензольного раствора метиловым спиртом.

Найдено %: С 29,60; Н 1,55; Cl 69,52
Для сегмента C₁₂H₆Cl₁₀. Вычислено %: С 28,40; Н 1,59; Cl 70,00.

Бромирование ПТЭ в растворе четыреххлористого углерода. К раствору 0,5 г полимера в 5 г растворителя по каплям добавляют бром до появления окраски, не исчезающей в течение некоторого времени. Присоединяется 0,16 г брома, что соответствует одной винильной группе на два звена мономера в полимере.

Хлорирование ПТЭ при нагревании. В цилиндрическом реакторе с обратным холодильником и барботером из фильтра Шотта через раствор 260 г полимера в 3000 г четыреххлористого углерода при 75° в продолжение 12 часов пропускают хлор со скоростью 7—8 л/ч. После выдувания растворенного хлора воздухом растворитель удаляют выливанием раствора в кипящую воду. Выход 370 г (100%). Для анализа образец очищают осаждением из бензольного раствора метиловым спиртом.

Найдено %: С 25,37; Н 1,15; Cl 74,05
Для сегмента C₁₂H₆Cl₁₂. Вычислено %: С 24,90; Н 1,03; Cl 73,70.

Дегидрохлорирование ПТЭ. В трехтубусной колбе с механической мешалкой, термометром и обратным холодильником к раствору 1 г полимера в 10 г бензола добавляют раствор 1 г ацетата натрия в 10 г ледяной уксусной кислоты. Смесь при интенсивном перемешивании нагревают (75°) в течение 22 часов, после чего полимер осаждают метиловым спиртом, промывают водой, затем еще раз спиртом. После повторного осаждения из бензольного раствора метиловым спиртом получают 0,9 г (98,8%) продукта дегидрохлорирования.

Найдено %: С 34,59; Н 1,84; Cl 62,60
 Для сегмента C₁₂H₇Cl₇. Вычислено %: С 36,00; Н 1,75; Cl 62,20.

В тех же условиях при применении для дегидрохлорирования едкого натра с минимальным количеством спирта получается темно-красный продукт такого же элементарного состава, не растворимый в органических растворителях.

В ы в о д ы

Озонолизом, хлорированием, бромированием и дегидрохлорированием политетрахлоргексатриена показано, что в нем звенья *транс*-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена соединены не только по механизму 1,6; примерно на 50% звенья мономера входят в макромолекулу по механизму 1,4, вследствие чего линейная цепь полимера содержит боковые винильные ответвления.

Эти заключения подтверждаются и данными ИК спектроскопии.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 26 VII 1963

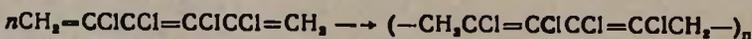
Ս. Մ. Հակոբյան, Վ. Ս. Ասլամազյան և Ի. Մ. Ռոստոմյան

ԳԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

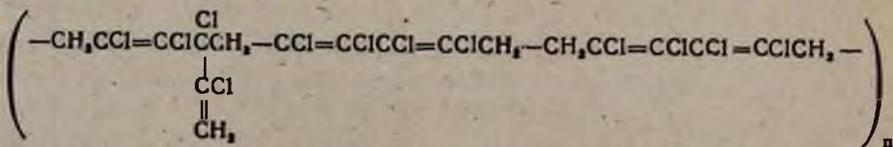
XVI: Գոլիտեթրաքլորճեքսատրիենի կառուցվածքի և Նրա մի քանի ածանցյալների մասին.

Ա մ փ ն փ ու մ

Օգոնացման, քլորացման, բրոմացման և դեհլորոքլորացման ուսուցիչաներով ցույց է տրված, որ պոլիտետրաքլորճեքսատրիենի մեջ, որը դատրաստված է մեր սինթեզած տրանս-2,3,4,5-տետրաքլորճեքսատրիեն-1,3,5-ի պոլիմերացումով, մոնոմերի մոլեկուլներն իրար են միացած ոչ միայն 1,6-մեխանիզմով, ինչպես սկզբում ենթադրվում էր, կազմելով ուղիղ գծային շղթա՝

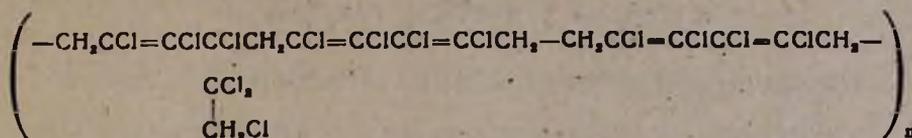


այլև միաժամանակ 1,4-մեխանիզմով (մոտ 50%-ը), որի հետևանքով պոլիմերի մեջ առաջանում են վինիլային ճյուղեր. 1,4 և 1,6-մեխանիզմներով իրար միացած մոլեկուլները կանոնավոր կերպով չեն հաջորդում միմյանց. առանձին հատվածներում գոյություն ունեն իրար հաջորդող 1,6-մեխանիզմով միացած մոլեկուլներ, որը պատկերացվում է այսպես՝

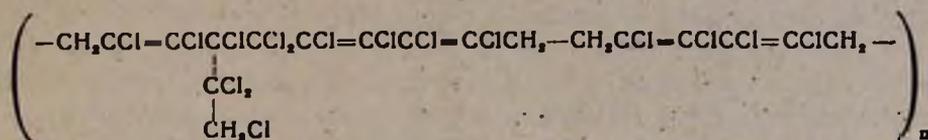


Այսպիսի կառուցվածքի պատճառով պոլիմերը CCl₄-ի լուծույթում քլորացնելիս, նախած պայմաններին, ստացվում են տարբեր քլորածանցյալներ:

Այսպես առանց լուսի առկալության, սենյակի ճերմաստիճանում քլորացնելիս, ինչպես և կարելի էր սպասել, քլորացման ենթարկվում են միայն վինիլային ճյուղավորությունների կրկնակի կապերը, տալով հետևյալ կառուցվածքի քլորածանցյալ՝



այնինչ պոլիմերի լուծույթը 75°-ում քլորացնելիս քլորը միանում է ոչ միայն վինիլային ճյուղերի կրկնակի կապերին, այլև անկալուն երրորդային քլորների առկալության պատճառով տեղի է ունենում քլորի և հարևան մեթիլենային խմբի ջրածնի անջատումը և գոյացած կրկնակի կապի քլորացում, որի հետևանքով ստացվում է քլորածանցյալ հետևյալ կառուցվածքով՝



Ինչպես պոլիտետրաքլորհեքսատրիենի, այնպես էլ նրա քլորածանցյալի կառուցվածքը հաստատվում է նրանց ինֆրակարմիր սպեկտրներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акоюн, В. С. Асламазян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 155 (1960).
2. А. Н. Акоюн, В. С. Асламазян, ЖОХ 31, 1190 (1961); 32, 2443 (1962); 33, 1160 (1963).
3. D. D. Coffman, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 55, 2040 (1933).
4. J. Frederic Walker, Formaldehyd, New York, 1953, 362.