

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 281.2+678.6

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

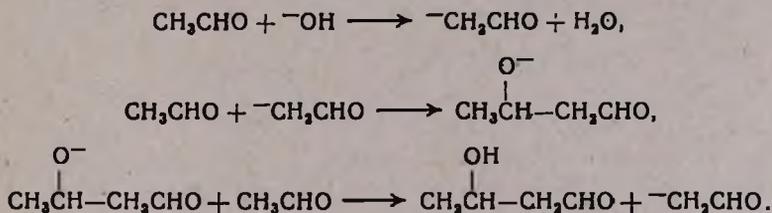
С. М. ВОСКАНЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Поликонденсация ацетальдегида осуществлялась в растворителе в присутствии ацетиленидов щелочных металлов в атмосфере гелия. Эффективным катализатором является ацетиленид лития (3,8—6,5% на мономер) в присутствии *n*-гептана. Поликонденсация проведена при температуре 0° с непрерывным перемешиванием в течение 15—20 часов; в результате получен вязкий продукт желтоватого цвета.

По данным ИК спектроскопии, элементарного анализа и значений молекулярной рефракции элементарного звена сделано предположение, что полученный продукт имеет структуру поливинилового спирта.

Известными методами поливиниловый спирт получается двухстадийно: полимеризацией и дальнейшим гидролизом виниловых эфиров.

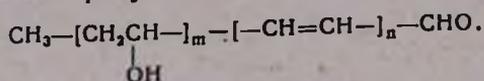
Непосредственное превращение ацетальдегида в поливиниловый спирт в последнее время привлекает внимание исследователей. Известный механизм альдольной конденсации ацетальдегида, катализируемой основаниями, представляется следующей схемой:



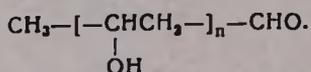
Если бы карбонильная группа ацетальдоля реагировала аналогично карбонильной группе ацетальдегида, то образовался бы поливиниловый спирт. Однако, как показали Шпет и др. [1], реакция между ацетальдом и ацетальдегидом, катализируемая щелочью, приводит к образованию 1,3-диоксана. Кроме того, образуются некоторые сложные продукты [2].

Дегеринг и Стаут [3] в безводной среде проводили реакцию ацетальдоля с ацетальдегидом, применяя в качестве катализатора триэтиламин и выделили α -винилкротоновый и сорбиновый альдегиды, упомянув о возможности получения олигомера типа поливинилового спирта непосредственно из ацетальдегида. При полимеризации ацетальдегида под давлением от 1000 до 1600 кг/см² и температуре 90—140° в присутствии третичных аминов авторы получили продукт, соот-

ветствующий октамеру. Имото, проводя аналогичные работы [4], предложил для этих продуктов следующую структуру:



В дальнейшем Имото и сотрудники использовали амальгамы щелочных металлов [4, 5] для поликонденсации ацетальдегида при 0°. Они получили бесцветное и желтоватое липкое вещество с молекулярным весом от 250 до 800. На основании данных ИК спектроскопии и элементарного анализа для этого продукта была принята структура:



Каргин с сотрудниками получил поливиниловый спирт полимеризацией ацетальдегида при температуре, выше температуры его плавления на поверхности натрия [6]. Данные по молекулярному весу полимера отсутствуют.

Имото с сотрудниками [7] изучили полимеризацию ацетальдегида в присутствии натрия в качестве катализатора и показали, что ацетальдегид, при температуре выше -40° превращается в продукт типа поливинилового спирта, а при более низкой — в полимер полиэфирной структуры.

С целью получения олигомера поливинилового спирта в настоящей работе изучены условия поликонденсации ацетальдегида на различных новых катализаторах и сделаны попытки выяснения структуры полученных продуктов.

Экспериментальная часть

Очистка исходных веществ. Ацетальдегид, предварительно выдержанный над карбонатом натрия, дважды ректифицировался на лабораторной колонке высотой 50 см, заполненной стеклянными трубками и высушивался над молекулярными ситами марки „4 Å“. Последующая ректификация производилась в атмосфере гелия. Растворители очищались обычным путем и ректифицировались над натрием в атмосфере инертного газа. Ацетиленид щелочного металла готовился растворением 10 г металла в 150 мл жидкого аммиака в цилиндрическом реакторе, охлажденном до -78° и продуваемом аргоном.

После растворения щелочного металла в реактор барботировался очищенный и осушенный ацетилен до исчезновения синей окраски. Аммиак выпаривался при комнатной температуре (20°), а следы удалялись в вакууме.

Поликонденсация ацетальдегида. Реактор продувался инертным газом в течение 30 минут, после чего при помощи шприца вводился растворитель (10 мл) и взвешенное количество (0,5 г) ацетиленид лития. Содержимое реактора охлаждалось до -50° . Затем в реакторе

конденсировался ацетальдегид (10 мл). После медленного повышения температуры реактора до 0°, содержимое перемешивалось в течение 20 часов. При этом получалась густая вязкая масса. После завершения полимеризации, не прекращая перемешивания, в реактор добавлялось 50 мл воды для разрушения катализатора и растворения полученного продукта. Ион щелочного металла извлекался из раствора при помощи ионообменной смолы марки КУ-2. После обработки фильтра активированным углем раствор концентрировался при 80°/10 мм, в результате получался высоковязкий продукт слабожелтого цвета, приблизительно с 50%-ным выходом.

Обсуждение результатов

Как уже было отмечено, основания способствуют альдолизации ацетальдегида. При этом, в основном образуется ацетальдол. Однако, Имото, применяя в качестве катализаторов амальгамы щелочных металлов в растворителе при отсутствии влаги и воздуха, показал [8], что ацетальдегид способен в обычных условиях образовывать продукты, отличные от ацетальдоля. Несмотря на сравнительно невысокий молекулярный вес, этому продукту приписывается структура поливинилового спирта. При подборе новых катализаторов основное внимание было сосредоточено на тех веществах, которые способствуют альдольной конденсации ацетальдегида. Опыты, проведенные в присутствии алкоголятов, алкилметаллов, или их сочетании друг с другом показали, что эти катализаторы неспособны превращать ацетальдегид в поливиниловый спирт. Амид натрия оказался лучшим среди испытанных катализаторов (табл. 1), однако он превращает ацетальдегид в продукт темнокрасного цвета, малорастворимый в воде.

Таблица 1

Каталитическая система	Кол-во, г	Продолжительность реакции, час	Выход, г	Вид и цвет продукта
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ ONa	0,10	50	Незнач. кол-во	Игольчатые кристаллы, красноватого цвета
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ ONa Ti (O <i>изо</i> -C ₃ H ₇) ₄	0,10 0,15	50	0,60	Игольчатые кристаллы из CH ₃ OH
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ ONa Al (O <i>изо</i> -C ₃ H ₇) ₃	0,30 0,15	50	0,40	.
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ ONa Al (O <i>изо</i> -C ₃ H ₇) ₃	0,10 0,25	50	0,15	.
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ ONa Al (O <i>изо</i> -C ₃ H ₇) ₃	0,30 0,25	50	0,10	.
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ ONa Al (<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃	0,10 0,38	50	0,45	.
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ ONa TiCl ₄	0,40 0,26	50	Незнач. кол-во	.
NaNH ₂	0,50	14	2,40	Вязкое масло, красного цвета

Условия полимеризации: ацетальдегид 10 мл, температура реакции 0°, гептан 10 мл.

Испытанные нами ацетилениды щелочных металлов (натрий, калий, литий) оказались эффективными катализаторами, способствующими альдольной конденсации ацетальдегида. Лучшим из этих ацетиленидов оказался ацетиленид лития. Опыты проводились в инертных по отношению к катализатору полярных и неполярных растворителях. В неполярных средах (*n*-гексан, гептан, нонан), как было замечено, продукт поликонденсации ацетальдегида выделяется из реакционной среды в виде густого масла, спустя 1,5 часа после начала полимеризации, а в среде бензола и полярных растворителей вышеуказанный процесс продолжается довольно долго. Было найдено, что оптимальное количество катализатора колеблется в пределах 0,3—0,5 г на 10 мл ацетальдегида. Температуру полимеризации необходимо поддерживать при 0°, так как при повышенных температурах происходит сильная экзотермическая реакция, вследствие чего получается продукт окрашенный в яркокрасный цвет. Выход полученных продуктов в среде неполярных растворителей выше, по сравнению с полярными. Очень важно также удаление следов катализатора, так как оставшиеся после ионного обмена следы иона щелочного металла при концентрировании раствора благоприятствуют частичной дегидратации продукта и появлению окраски. Нам не удалось осуществить двухстадийную поликонденсацию ацетальдегида, т. е. нагревание содержимого реактора после завершения реакции при 0°, в течение 5 минут при 60—70° [5], так как наблюдается сильное окрашивание и осмоление продуктов поликонденсации.

Полученные продукты имели молекулярный вес в пределах 250—500 (табл. 2) и по растворимости несколько отличались от продуктов, описанных Имото, например, хорошо растворяясь в воде, спирте и

Таблица 2

Поликонденсация ацетальдегида при 0°

CH ₃ CHO, мл	Растворитель гептан, мл	Катализатор, г	Продолжительность, час	Мол. вес	Выход, г
20	20	NaHg 3,43 (5%-ный)	20	158	7,0
20	35	NaC≡CH 1,0	20	348	7,2
20	30	NaC≡CH 1,0	12	340	6,5
15	15	NaC≡CH 1,0	20	325	5,7
20	30	NaC≡CH 1,0	20	365	6,7
20	30	LiC≡CH 0,5	20	407	8,0
15	20	LiC≡CH 0,5	20	485	7,6
15	20	LiC≡CH 0,5	20	452	6,7
15	20	LiC≡CH 0,4	20	420	6,3
15	20	KC≡CH 0,3	20	350	6,0

ацетоне, они ограничено растворяются в бензоле. Поэтому молекулярные веса продуктов мы определяли методом криоскопии в воде или эбулиоскопии в ацетоне.

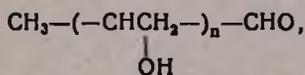
ИК спектры продукта конденсации ацетальдегида в присутствии $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ в гептане обнаруживают полосы поглощения, характерные для групп $\text{OH} - 3400 \text{ см}^{-1}$ и $\text{C}=\text{O} - 1720 \text{ см}^{-1}$ (наличие карбонильной группы подтверждено также реакцией с 2,4-динитрофенилгидразином). Заметна также полоса поглощения, соответствующая $\text{C}=\text{C}$ связи — 1660 см^{-1} , появляющаяся в спектре вследствие реакции типа:



По данным элементарного анализа, процентное содержание углерода и водорода в продукте в среднем составляет 54, 48 и 9,89 соответственно.

Была определена молекулярная рефракция элементарного звена продукта путем измерения плотности и коэффициента преломления при $+30^\circ$; она оказалась равной 10,65, что согласуется с теоретически рассчитанным значением 10,45.

Эффективный дипольный момент при $+20^\circ$ равен 0,83. На основании данных спектров, элементарного анализа и значения молекулярной рефракции мономерных звеньев можно предполагать, что полученный продукт имеет структуру типа поливинилового спирта



а уменьшенное значение эффективного дипольного момента, по всей вероятности, присуще синдиотактическому строению макромолекул.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
полимерных продуктов

Поступило 24 X 1967

ԱՅԵՏԱԿՆԵԶԻԿԻ ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻԱՆ

Ս. Մ. ԱՍԿԱՆՅԱՆ, Ե. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ ԵՎ Գ. Ս. ՉՈՒՆԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ացետալդեհիդի պոլիկոնդենսացիան իրագործվել է լուծիչում հիմնային մետաղների ացետիլենիդների ներկայությամբ, հեղուկի միջավայրում: էֆեկտիվ կատալիզատոր է հանդիսանում լիթիումի ացետիլենիդը (3,8—5,6% ըստ մոնոմերի, Ե-հեպտանի ներկայությամբ: Պոլիկոնդենսացիան իրագործվել է 0° -ում 15—20 ժամ անընդհատ խառնելով. արդյունքում ստացվել է դեղնավուն գույնի մածուցիկ պրոդուկտ:

Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիական տվյալներից, էլեմենտար անալիզի և էլեմենտար օդակի մոլեկուլյար ռեֆրակցիայի արժեքից հլնհլով, արված է հնթադրութլուն, որ ստացված պրոդուկտը ունի պոլիվինիլսպիրտի տիպի սը-տրուկտուրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. F. Spath, H. Schmid, Ber., 74, 859 (1941).
2. E. Pfell, G. Schroth, Ber., 85, 293 (1952); A. Euler, H. Euler, Ber., 39, 50 (1906); L. Orthner, E. Gerlsch, Biochem. Z., 259, 30 (1933).
3. E. F. Degering, T. Stout, J. Pol. Sci., 7, 653 (1951).
4. T. Imoto, Lith. Annual. Meeting of Japan Chem. Soc., Tokyo, April, 1958; Дж. Фуркова, Т. Сагзуса, Полимеризация альдегидов и оксеей, Изд. „Мир“ Москва, 1965.
5. T. Imoto, T. J. Matsubara, J. Pol. Sci., Part. A Vol., 2, 4573 (1964).
6. И. М. Папусов, Т. А. Писаренко, А. А. Панасенко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, ДАН, 156, 662 (1964).
7. T. Imoto, T. J. Matsubara, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sec., 86, № 4, 378—381, A-24, 1965.
8. T. Imoto, T. J. Matsubara, J. Pol. Sci., 56, № 163, S4—S7 (1962).