

РЕАКЦИЯ КОНДЕНСАЦИИ ХЛОРОФОРМА С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА

Г. С. МАТОСЯН, М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР Ереван

Поступило 9 VI 1982

Изучена реакция конденсации хлороформа с альдегидами и кетонами в присутствии едкого кали в среде жидкого аммиака.

Определены кинетические зависимости процессов от конформационной энергии кетонов.

Рис. 4, табл. 4, библиографических ссылок 7.

Согласно литературным данным, реакция хлороформа с карбонильными соединениями (реакция Вильгеродта) [1] идет через промежуточное образование трихлорметильного карбаниона. Поэтому для успешного проведения реакции обычно применяется эквимолярное количество едкого кали. Повышению выхода способствует также использование различных апротонных растворителей [2].

Как показывает аналитический разбор патентных данных последних лет, существенного прогресса в оптимизации процесса получения трихлорметилкарбинолов по Вильгеродту можно достичь при использовании жидкого аммиака в качестве растворителя [3]. При этом удается не только существенно повысить выходы трихлорметилкарбинолов (см. ниже), но и сократить количества конденсирующего агента вплоть до каталитических. Так, для реакции хлороформа с кетонами в жидком аммиаке требуется значительно меньше едкого кали, чем в обычных условиях проведения реакции Вильгеродта.

Наши исследования показали, что для первых членов ряда алифатических кетонов необходимо 0,1–0,2 моля едкого кали на моль кетона, для высших кетонов—0,25–0,5 моля на моль кетона.

Изучение влияния температуры показало, что ее повышение от—70 до —35° увеличивает начальную скорость процесса, не сказываясь на конечном выходе трихлорметилкарбинолов, в большинстве случаев колеблющемся в пределах 80—95% (табл. 1).

Как видно из таблицы, в указанном ряду кетонов метилизобутилкетон дает относительно низкий выход, а диизопропилкетон вовсе не вступает в реакцию. Циклические кетоны, как показано на примерах циклопентанона и циклогексанона, так же легко вступают в реакцию с хлороформом, как и ацетон. Видимо, стерические затруднения α,β -заместителей относительно карбонильной группы влияют на ход реакции существенным образом. Действительно, известно, что пинаколин и камфора, имеющие стерически затрудненные электрофильные центры, с хлороформом трихлорметилкарбинолов не образуют [4].

Умеренно высокие выходы получаются также из альдегидов (табл. 2), хотя в этом случае выходы вторичных трихлорметилкарби-

нолов значительно уступают выходам третичных карбинолов из-за большей по сравнению с кетонами склонности альдегидов к альдольного типа реакциям.

Таблица 1

Конденсация хлороформа с кетонами в среде жидкого аммиака при -45°

Кетон	Выход карбинола, %
Ацетон	95
Метилэтилкетон	87
Метилпропилкетон	80
Метилізобутилкетон	43
6-Метилгептєн-5-он-2	52
Диізопропилкетон	—
Циклопентанон	92
Циклогексанон	86

Таблица 2

Конденсация хлороформа с альдегидами в среде жидкого аммиака при -45°

Альдегид	Выход карбинола, %
Пропионовый альдегид	45
Масляный альдегид	41
Изомасляный альдегид	45
Бензальдегид	95

Изменение мольного соотношения альдегид: едкое кали от 1 : 1 до 1 : 0,1 приводит к снижению выхода карбинола до 20%. Близким к оптимальному можно принять соотношение альдегид: хлороформ: едкое кали, равное 1 : 1 : 0,3 ÷ 0,5, и время контакта 15—20 мин. Большая длительность процесса приводит к нежелательным побочным продуктам альдольной конденсации.

Сопоставление данных по относительной реакционной способности кетонов показало, что при прочих равных условиях увеличение длины цепи алифатических кетонов приводит к уменьшению скорости реакции. Хотя эта зависимость кажется малоинформативной, возможно, она свидетельствует о существовании некоторой зависимости между строением радикалов кетонов и реакционной способностью их карбонильной группы с хлороформом. Для проверки этого предположения мы провели априорный расчет энергии напряжения (конформационной энергии) кетонов—суммы энергий угловых деформаций и невалентных взаимодействий, представляющих собой аддитивную функцию парных взаимодействий атомов [5]. Выяснилось, что в ряду кетонов (табл. 3) минимальное значение энергии напряжения имеет ацетон (137,08 кдж/моль), а у диізопропилкетона она максимальна (545 кдж/моль).

Кроме того, расчет показал [6], что расстояние между крайними углеродными атомами диізопропилкетона составляет $\sim 4,5 \text{ \AA}$, а минимальное расстояние концевых метильных групп от атома кислорода карбонильной группы $\sim 2,7 \text{ \AA}$. С учетом того, что ван-дер-ваальсовы радиусы для метильной группы составляют $\sim 2 \text{ \AA}$, можно предположить, что для атаки кислорода остается свободное пространство всего $\sim 0,7 \text{ \AA}$. По-видимому, реакционный центр остается недостижимым для атакующего реагента и реакция хлороформа с диізопропилкетон не идет.

Из табл. 1 и 3 следует, что аналогичная зависимость существует у β -разветвленного кетона—метилізобутилкетона.

Для кетонов с неразветвленной углеводородной цепью показано, что начальная скорость их конденсации с хлороформом уменьшается с ростом боковой цепи и определяется расстоянием наиболее удаленной CH_3 -группы от карбонильного кислорода (рис. 1).

Таблица 3
Величины энергий напряжения
для некоторых кетонов [6]

Кетон	$E_{\text{напр}}$, кДж/моль
Ацетон	137,08
Метилэтилкетон	206,7
Метилпропилкетон	287,16
Метилизобутилкетон	438,3
Диизопропилкетон	545

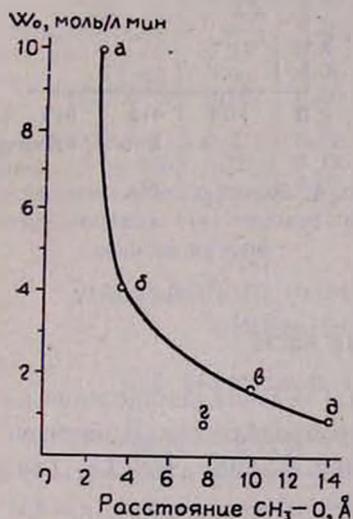


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции от наиболее удаленной от карбонильного атома кислорода CH_3 -группы: а — ацетон, б — метилэтилкетон, в — метилпропилкетон, г — метилизобутилкетон, д — метилгептенон. На остальных рисунках те же обозначения.

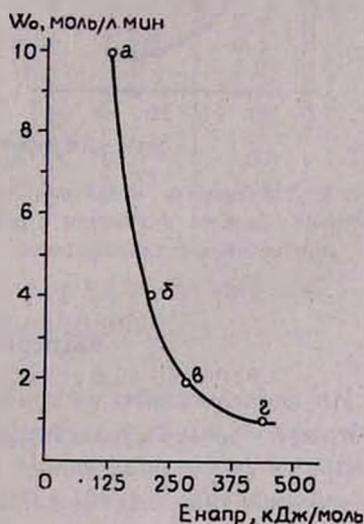


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от величины конформационной энергии.

Кроме того, из рис. 1 следует, что β -разветвленный метилизобутилкетон по своей начальной скорости выпадает из этой кривой, а метилгептенон реагирует как кетон с неразветвленной углеводородной цепью. По-видимому, это говорит о том, что разветвление углеводородной цепи далее γ -положения не влияет на начальную скорость реакции.

Рассмотрение зависимости начальной скорости реакции от конформационной энергии (рис. 2) натолкнуло на мысль о существовании зависимости между начальной скоростью и энергиями активаций реакции

кетонов с хлороформом. Оказалось, что между экспериментально найденными величинами энергии активации реакций и их начальными скоростями существует зависимость (рис. 3), аналогичная приведенной на рис. 2. Это свидетельствует о линейной зависимости между энергией активации реакции и конформационной энергией кетонов [4] (рис. 4).

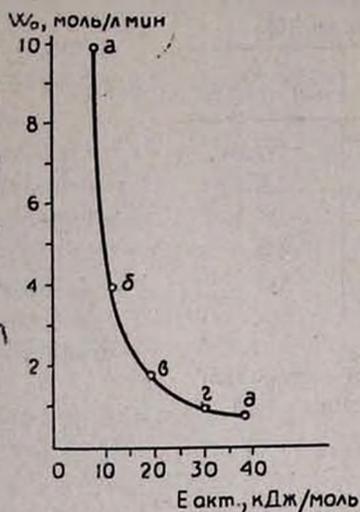


Рис. 3. Зависимость начальной скорости от энергии активации в реакции кетонов с хлороформом.

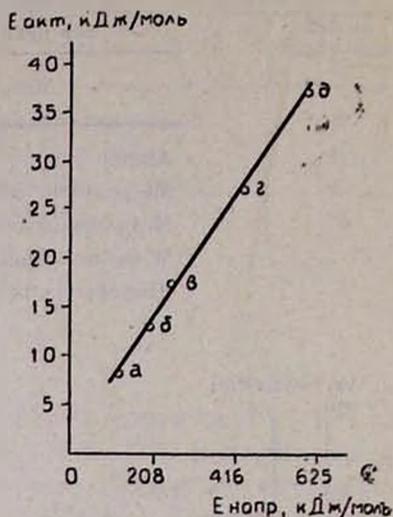


Рис. 4. Зависимость энергии активации реакции от конформационной энергии кетонов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10. ГЖХ анализ проведен на хроматографе «Хром-4» с детектором по теплопроводности. В качестве стационарных фаз использованы 15% алиезон Л, 20% ПЭГС. Газ-носитель—гелий (расход 40 мл/мин).

Определение начальных скоростей реакций кетонов с хлороформом проводили методом графического дифференцирования кинетических кривых накопления трихлорметилкарбинолов. Для построения кинетических кривых из реакционной среды через определенные промежутки времени (табл. 4) отбирали пробы в пробоотборники с охлажденной разбавленной серной кислотой.

Каждую пробу экстрагировали эфиром и вводили в испаритель хроматографа. Процентное содержание карбинола в реакционной среде рассчитывали по площади хроматографического пика и сравнением с калибровочными данными.

Для определения энергии активации реакций кетонов с хлороформом процесс проводили при фиксированных температурах: —45—55—65—70°. Температуру реакционной среды поддерживали с помощью ацетон-СО₂-бани. Энергию активации каждой реакции определяли по наклону прямой в координатах $\lg W_1 - 1/T$ (логарифм начальной скорости—обратная величина температуры) [7].

Сводная таблица опытов

Кетон	t, °C	Содержание карбинола в реакционной среде, моль/л				Начальная скорость, моль/л·мин	lg W ₀	Энергия активации, E _{акт} , кДж/моль
		15 с	30 с	45 с	60 с			
Ацетон	-45	1,34	1,72	1,81	1,96	10	1	8,33
	-65	0,67	1,87	1,5	1,52	4,29	0,63	
	-70	0,56	0,87	1,05	1,14	3,16	0,499	
		0,5 мин	1 мин	2 мин	3 мин			
Метилэтилкетон	-45	1,12	1,32	1,45	1,6	4	0,6	12,9
	-55	0,6	1,03	1,3	1,5	1,8	0,28	
	-65	0,51	0,76	1,2	1,35	1,03	0,013	
	-70	0,25	0,55	0,9	1,1	0,66	-0,18	
Метилпропилкетон	-45	0,61	1,05	1,21	1,32	1,77	0,25	17,5
	-55	0,38	0,57	0,81	1,13	0,8	-0,1	
	-65	0,11	0,26	0,38	0,51	0,3	-0,52	
	-70	0,08	0,15	0,25	0,3	0,16	-0,8	
Метилізобутилкетон	-45	—	0,56	0,76	0,81	1,2	0,18	27,9
	-55	0,15	0,3	0,48	0,6	0,25	-0,6	
	-65	0,0	0,07	0,14	0,18	0,07	-1,2	
	-70	0,03	0,05	0,07	0,1	0,03	-1,6	
Метилгептенол	-45	0,37	0,58	0,8	0,89	0,8	-0,1	37,9
	-55	0,08	0,13	0,22	0,3	0,09	-1,05	
	-65	—	0,03	0,04	0,08	0,015	-1,83	

ՔԼՈՐՈՖՈՐՄԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱԼԴԵԶԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ
ՀԵՂՈՒԿ ԱՄՈՆՅԱԿԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Գ. Ս. ՄԱՏՈՍՅԱՆ, Մ. Ա. ՋՐԱՂԱՑՊԱՆՅԱՆ, և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորոֆորմի ռեակցիան ալդեհիդների և կետոնների հետ կծու կալիումի ներկայությամբ հեղուկ ամոնյակի միջավայրում: Որոշված են այն պայմանները, որոնք ապահովում են նյութերի համեմատաբար բարձր ելքերը՝ 45—95% երկրորդային և 80—95% երրորդային կարբինոլների համար: Որոշված են պրոցեսի որոշ կինետիկական կախվածությունները:

THE REACTION OF CHLOROFORM WITH ALDEHYDES AND
KETONES IN LIQUID AMMONIA

G. S. MATOSSIAN, M. A. JRAGATSPANIAN and A. A. GUEVORKIAN

The condensation of chloroform with aldehydes and ketones in the presence of potassium hydroxide in liquid ammonia has been studied. Conditions were found providing comparatively high yields of secondary (45—95%) and tertiary (80—95%) carbinols. Certain kinetic dependencies have been determined.

1. C. Willgerodt, Ber., 14, 245 (1881).
2. C. H. Welzmann, E. Bergmann, M. Sultzbacher, J. Am. Chem. Soc., 70, 1189 (1948).
3. V. H. Künter, V. Paul, Chem. Ber., 96, 420 (1963).
4. R. Lombard, R. Boesch, Bull. Soc. Chim. Fr., 10, 23 (1953).
5. В. Г. Дашевский, Конформации органических молекул, Изд. Химия, М., 1974.
6. М. А. Джрагацпакян, Канд. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1977.
7. В. Я. Яковлев, Кинетика ферментативного катализа Изд. «Наука», М., 1965.

Армянский химический журнал, т. 36, № 5, стр. 332—335 (1983 г.)

УДК 541(61+126)

ГОРЮЧЕСТЬ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г. Б. АЙВАЗЯН, Н. А. ХАЛТУРИНСКИЙ, А. А. АКОПЯН,
Л. Г. РАШИДЯН, М. Б. ОРДЯН и Ал. Ал. БЕРЛИН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 22 I 1982

Изучены закономерности воспламенения и горения частиц эпоксидных материалов в натекающем потоке воздуха. Показано, что снижение горючести полимера связано с интенсификацией коксообразования при горении (материал с добавкой ацетата хрома). Подавление коксообразования (материал с добавкой ацетата никеля) приводит к улучшению горючести эпоксидного материала.

Рис. 3, библиографические ссылки 3.

В патентной и периодической литературе можно найти много рецептов для создания пожаробезопасных полимерных материалов. Однако лишь небольшое число из них нашло практическое применение. Это обусловлено ухудшением основных эксплуатационных характеристик материалов при введении антипиренов, увеличением токсичности газов, выделяющихся при горении и т. д. Поиск новых эффективных добавок, выбор оптимальных рецептур композиций производится в основном эмпирически, наугад. В литературе пока мало работ, посвященных изучению механизма снижения горючести полимеров теми или иными классами добавок.

Введение в эпоксидные смолы металлосодержащих соединений, в том числе ацетатов металлов переменной валентности, является новым эффективным способом снижения горючести эпоксидных материалов. Эти добавки обладают существенными преимуществами в сравнении с традиционными фосфор- или галогенсодержащими антипиренами—они не ухудшают физико-механических характеристик материалов [1], что обусловлено низким содержанием антипирена в композиции.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей воспламенения и горения эпоксидной смолы в присутствии добавки—ацетата металла. Представлялось интересным исследовать композиции как с повышенным, так и с пониженным кислородным индексом в сравнении с чистой эпоксидной смолой.