

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.322+547.71+547.466.5

СТЕРЕОХИМИЯ ОКИСЛЕНИЯ *цис*- И *транс*-1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, Б. Э. БАЯТЯН и Р. С. АВОЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 16 II 1983

В настоящее время достаточно обстоятельно исследован механизм фотохимического и радиационно-химического окисления три- и тетрахлорэтиленов [1—4]. Однако подход к решению этого вопроса несколько односторонен, поскольку выводы целиком базируются на кинетических данных. Между тем, всесторонняя оценка механизма невозможна без изучения стереохимии реакции и учета влияния структурных факторов. Данные по стереохимии окисления галоидвиниловых соединений молекулярным кислородом в литературе отсутствуют.

В данной работе нами изучена стереохимия жидкофазного окисления (ЖФО) *цис* и *транс*-1,3-дихлор-2-бутенов при 50—90°.

Установлено, что из обоих геометрических изомеров хлоролефина образуется смесь продуктов, состоящая из *цис*- и *транс*-хлороксиранов и изомерного им α -хлоркарбонильного соединения.

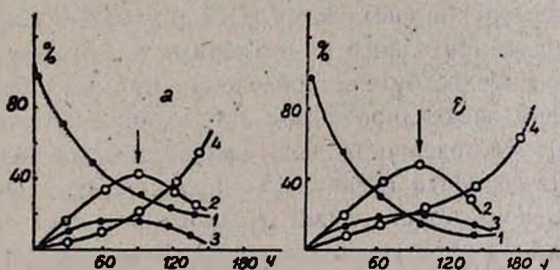


Рис. Кинетические кривые расходования: а. *цис*-1,3-дихлор-2-бутена (1) б. *транс*-1,3-дихлор-2-бутена (1) и накопления продуктов окисления: окиси *транс*-1,3-дихлор-2-бутена (2); окиси *цис*-1,3-дихлор-2-бутена (3); 3,4-дихлор-2-бутанона (4). Концентрация *цис*-1,3-дихлор-2-бутена — 9,28 моль/л; O_2 — 10 л/час, при 70°. Стрелкой указано время прекращения подачи O_2 .

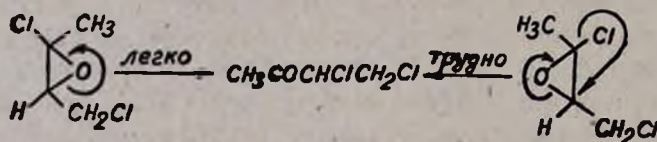
Заслуживает внимания тот факт, что как из *цис*-, так и из *транс*-1,3-дихлор-2-бутенов образуется одна и та же смесь хлороксиранов в соотношении ~ 1 : 3 (рис. а и б), причем это соотношение мало зависит от температуры реакции.

Применение ГЖХ метода позволило провести точный анализ смесей изомеров—*цис*-, *транс*- окисей 1,3-дихлор-2-бутена и 3,4-дихлор-2-бутанона без их разделения из оксидата. Идентификация *цис*- и *транс*- окисей 1,3-дихлор-2-бутена проведена путем добавки заведомой смеси, по-

лученной эпоксициклизацией 1,3-дихлор-2-бутена (*цис* : *транс* = 1 : 4) надбензойной кислотой по [5], при котором соотношение *цис*- и *транс*-оксиранов мало отличается от соотношения *цис*- и *транс*-1,3-дихлор-2-бутенов в исходной смеси. Достоверность идентификации была подтверждена методом изменения сорбента (целит 545 и порapak Q).

Полученные данные указывают на то, что при автоокислении хлорвиниловых соединений происходит изменение конфигурации с преимущественным образованием одного геометрического изомера (в нашем случае, по-видимому, *транс*-оксирана). При этом принимается, что olefinу с большим временем удерживания должен соответствовать оксиран также с большим временем удерживания на хроматограмме.

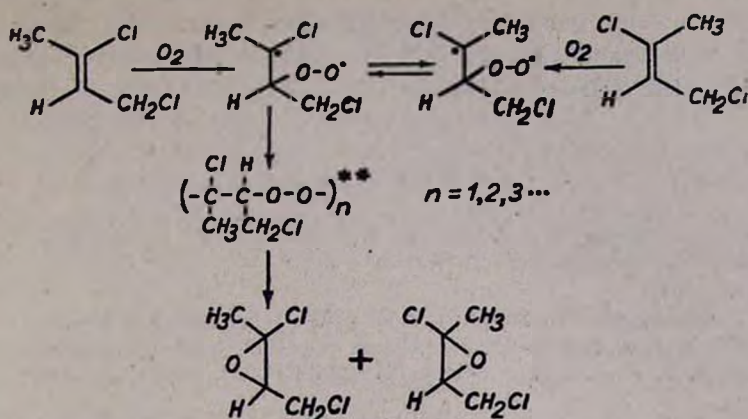
Следует отметить, что *транс*-окись 1,3-дихлор-2-бутена, получающаяся в большем количестве, перегруппировывается в 3,4-дихлор-2-бутанон легче *цис*-изомера. Так, например, смесь, состоящая из *цис*-, *транс*-окисей и 3,4-дихлор-2-бутанона в соотношении 15 : 48 : 37 (ГЖХ) после 5-дневного стояния (при комнатной температуре) превратилась в смесь с соотношением 14 : 15 : 71, т. е. *цис*-окись осталась почти неизменной. Этот факт можно объяснить тем, что к перегруппировке хлорокисанов предъявляются определенные стерические требования.



При температурах выше 120° *цис*- и *транс*-окиси 1,3-дихлор-2-бутена полностью перегруппировываются в 3,4-дихлор-2-бутанон.

Факт преобладания одного из изомерных хлорокисанов при *цис*- и *транс*-окиси 1,3-дихлор-2-бутена проведена путем добавки заведомой смеси, полученной эпоксициклизацией 1,3-дихлор-2-бутена надбензойной кислотой по [5]. Достоверность идентификации была подтверждена методом изменения сорбента (целит 545 и порapak Q). ЖФО *цис* и *транс*-1,3-дихлор-2-бутенов может служить основанием для предположения, что в первоначально образующемся пероксидном триплетном бирадикале* происходит свободное вращение вокруг C_2-C_3 связи со скоростью, превышающей скорость рекомбинации радикалов, и достаточной для достижения конформационного равновесия между β -пероксихлоралкильными радикалами. Состав смеси *цис*- и *транс*-хлорокисанов зависит от положения этого равновесия, а не от конфигурации исходного хлоролефина. Эти предположения можно представить следующей упрощенной схемой:

* Бирадикальный механизм заимствован из работ по автоокислению стирола [6].



Промежуточные пероксиды определяли йодометрически по ходу реакции. Оказалось, что их максимальное содержание в оксидате не превышает 10—12% и значительно ниже по сравнению с пероксидами гсм-дихлоролефинов [7].

Экспериментальная часть

ГЖХ анализы проведены на приборе ЛХМ-7А, детектор по теплопроводности, колесика 3 мх4 мм, носитель порapak Q, температура колонки 50—110°, газ-носитель (He) 60 мл/мин.

Разделение *цис*- и *транс*-1,3-дихлор-2-бutenов осуществлено на препаративном хроматографе марки «Nester-Faust», сорбент Сrom A, пропитанный силиконовым эластомером Е-30 (25%), длина колонки 170 см, температура колонки 75°, гелий 65 мл/мин. *цис*-1,3-Дихлор-2-бутен, содержащий 1,8% *транс*-изомера, т. кип. 61°/70 мм, d_4^{20} 1,1575, n_D^{20} 1,4698, получен по [10]. *транс*-1,3-Дихлор-2-бутен, содержащий 2,5% *цис*-изомера, т. кип. 64—65°/70 мм, d_4^{20} 1,1528, n_D^{20} 1,4725, получен по [10].

Смесь *цис*- и *транс*-окисей 1,3-дихлор-2-бутена для сравнения получена эпексидированием 1,3-дихлор-2-бутена (*цис* : *транс* = 1 : 4) надбензойной кислотой в хлороформе по [5]. Т. кип. 79—83°/84 мм, d_4^{20} 1,2440, n_D^{20} 1,4575 [5]. Соотношение *цис*-, *транс*-окисей-1,3-дихлор-2-бутена $\approx$ 2 : 5.

Окисление *цис*-1,3-дихлор-2-бутена кислородом. Через 10 г (0,08 моля) *цис*-1,3-дихлор-2-бутена, содержащего 1,8% *транс*-изомера, при 70° пропускают кислород со скоростью 1,0 л/ч в течение 90 ч. Из 5,65 г оксидата, содержащего 42% *транс*-окиси 1,3-дихлор-2-бутена, 14% *цис*-окиси-1,3-дихлор-2-бутена и 18% 3,4-дихлор-2-бутанона*** (по ГЖХ методом добавок заведомых образцов), перегонкой при атмосферном давлении получают 3,16 г (56%) 3,4-дихлор-2-бутанона с т. кип. 158—162°/680 мм, d_4^{20} 1,2913, n_D^{20} 1,4640 [11]. Найдено %: С 33,96; Н 4,45; Cl 50,70. С₄Н₆Cl₂O. Вычислено %: С 34,07; Н 4,20; Cl 50,43.

Окисление *транс*-1,3-дихлор-2-бутена. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 5,65 г оксидата, содержащего 46% *транс*-окиси 1,3-ди-

** Аналогичное строение для пероксидов некоторых других хлорвиниловых соединений приведено в литературе [8, 9].

*** 3,4-Дихлор-2-бутанон получен по [11].

хлор-2-бутена, 20% *цис*-окиси 1,3-дихлор-2-бутена и 15% 3,4-дихлор-2-бутанона, перегонкой получают 3,3 г (58%) 3,4-дихлор-2-бутанона с т. кип. 158—162°/680 мм [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Huybrechts G., Meyers L. — Trans. Far. Soc., 1966, vol. 62, № 8, p. 2191—2199.
2. Huybrechts G., Pibregest I., Thomas K. — Trans. Far. Soc., 1967, vol. 63, № 6, p. 1647—1649.
3. Полуектов В. А., Азеев Н. Г. — Кин. и кат., 1971, т. 12, вып. 1, с. 27—32.
4. Полуектов В. А., Мехрюшев Ю. Я. — Кин. и кат., 1971, т. 12, вып. 4, с. 833—837.
5. Дургарян А. А., Титанян С. А. — Изв. АН Арм.ССР, ХН, 1960, т. 13, вып. 4, с. 263—267.
6. Денисова Л. Н., Денисов Е. Т. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 9, с. 1702—1704.
7. Шахназарян Г. М., Баятян Б. Э. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 10, с. 2307—2311.
8. Talzo U., Kelnosuke Y. — Chem. High. Polymer, 1957, vol. 14, p. 448—454.
9. Lederer M. — Angew. Chem., 1959, vol. 71, p. 162.
10. Трегер Ю. А., Пименов И. Ф., Гольфанд Е. А. — В кн.: Справочник по физико-химическим свойствам хлоралкилатических соединений C_1-C_5 . Л., Химия, 1973, стр. 100, 120.
11. Bellst., 1959, VIII, № 1, p. 2787.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 52—53 (1986 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 541.15

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ ДОЗ ДО 1500 Гр НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ТИТАНА

Э. А. БАКЛАЧЕВ, Г. А. КАЗАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Исследованию влияния радиационного облучения гетерогенных систем посвящено огромное число работ. Основной задачей является исследование радиационного дефектообразования и их взаимодействия со средой облучения. Малый выход парамагнитных центров на поверхности приводит к необходимости длительной экспозиции до доз 10^5 Гр.

В настоящей работе рассматривается область малых доз, представляющих практический интерес. Облучение на воздухе уже при дозе 100 Гр приводит к значительным изменениям поверхности рутила — уменьшается адсорбция триэтиламина. С этим результатом коррелируют данные по термодесорбции воды с поверхности непооблученных форм рутила — наблюдается увеличение доли кислотных и уменьшение доли основных гидроксильных групп.

Большая величина выхода кислых центров ($\sim 10^3/100$ эВ) обусловлена радиационно-индуцированным структурно-базовым переходом в