

7. Haque M. U., Behforous M. — J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1974, vol. 11, № 12, p. 1454.
8. Takimoto M., Takeaka A., Sasada Y. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1984, vol. 57, p. 3070.
9. Masan R. — Acta Crystallogr., 1961, vol. 14, p. 720.
10. Lotter H., Klein G., Rudiger W., Scheer H. — Tetrah. Lett., 1977, vol. 7, p. 2317.
11. Collin R. L., Jipscomb W. N. — Acta Crystallogr., 1951, vol. 5, p. 644.
12. Sucker V. R., Bliefert C., Brink R., Mattes R. — Z. anorg. allg. Chem., 1983, vol. 496, p. 75.
13. Linke V. K.-H., Kalker H. G. — Z. anorg. allg. Chem., 1977, vol. 434, p. 157.
14. Sutton L. E. — Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions. London, 1965, p. 288.
15. Hamilton W. C., Ibers J. A. — Hydrogen bonding in solids, N. Y., Amsterdam, 1968, p. 324.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 700—703 (1986 г.)

УДК 661.723.852;4—13:541,14

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА ДИХЛОРБУТЕНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН, Г. Г. МКРЯН, Н. Ц. ТАТЕВОСЯН,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 16 V 1985

Показано, что фотолиз ряда дихлорбутенов преимущественно протекает через промежуточный аллильный радикал с образованием 1- или 2-хлор-1,3-бутадиенов. Кроме процесса фотолиза, наблюдается частичная изомеризация 1,4-дихлор-2-, 2,3-дихлор-1- и 1,2-дихлор-2-бутенов. Сравнены скорости фотолиза дихлорбутенов и образующихся хлоропренов.

Табл. 3, библиографические ссылки 11.

Фотохимические превращения галогенпроизводных бутенов и бутадиенов практически не исследованы, хотя и известно, что хлороорганические соединения могут фотохимически расщепляться с образованием атома хлора [1].

Представлялось интересным исследование фотолиза изомерных дихлорбутенов в условиях, обеспечивающих регистрацию промежуточных продуктов, образующихся, в первую очередь, при отщеплении одного атома хлора. С этой целью осуществлен фотолиз 1,3-, 2,3-, 3,4-дихлор-1- и 1,2-, 1,4-, 1,3-дихлор-2-бутенов в газовой фазе в динамических условиях при облучении УФ светом ртутно-кварцевой лампы. Исследован также фотолиз промежуточно образующихся 2-хлор- и 1-хлор-1,3-бутадиенов. Результаты опытов приведены в табл. 1—3.

Исследования показали (табл. 1), что при фотолизе 1,3-дихлор-2-, 2,3-дихлор-1- и 1,2-дихлор-2-бутенов отщепление одного атома хлора приводит преимущественно к образованию 2-хлор-1,3-бутадиена. При фотолизе 3,4-дихлор-1-, 1,3-дихлор-1- и 1,4-дихлор-2-бутенов преимущественно образуется 1-хлор-1,3-бутадиен. Как и следовало ожидать [2].

во всех случаях образование 1- или 2-хлор-1,3-бутадиенов, в первую очередь, происходит фотолитическим отщеплением атома хлора из аллильного положения [3, 4].

По скорости фотолиза исследованные дихлорбутены располагаются в ряд: 1,4-дихлор-2-бутен > 1,3-дихлор-2-бутен \geq 1,3-дихлор-1-бутен > 3,4-дихлор-1-бутен \geq 2,3-дихлор-1-бутен > 1,2-дихлор-2-бутен.

При этом, как видно из табл. 1, скорости фотолиза 1,3-дихлор-2 и 1,3-дихлор-1-бутенов, а также 3,4-дихлор-1 и 2,3-дихлор-1-бутенов весьма близки.

Приведенный ряд скоростей фотолиза дихлорбутенов согласуется с электронным строением их молекул, при этом относительные скорости фотолиза зависят от того, насколько взаимное расположение имеющихся в молекуле функциональных групп способствует образованию аллильного радикала. Высокая скорость фотолиза 1,4-дихлор-2-бутена, по-видимому, обусловлена тем, что отщепление любого атома хлора в его молекуле приводит к образованию аллильного радикала.

Параллельно фотолизу в случае 1,4-дихлор-2, 2,3-дихлор-1 и 1,2-дихлор-2-бутенов наблюдалась частичная изомеризация исходных продуктов (табл. 2). 1,4-Дихлор-2-бутен изомеризовался в 3,4-дихлор-1-бутен, дальнейшим фотолизом которого и объясняется образование небольшого количества 2-хлор-1,3-бутадиена при фотолизе 1,4-дихлор-2-бутена (табл. 1).

Таблица 1

Фотолиз дихлорбутенов в газовой фазе при прямом контакте газового потока с лампой ДРТ-400. Время облучения 1,08 с, скорость пропускания смеси газов 200 л/ч

Исходные дихлорбутены и их концентрации в газовой смеси	об. %	Продукты фотолиза, об. % (ср. данные)					% фотолиза
		легко-кпящие и CO ₂	2-хлор-1,3-бутадиен	1-хлор-1,3-бутадиен	продукты изомеризации	сумма продуктов	
1,4-Дихлор-2-бутен	0,12	0,028	0,00058	0,0036	0,021	0,053	44,17
1,3-Дихлор-2-бутен	0,21	0,028	0,0058	0,00039	—	0,034	16,19
1,3-Дихлор-1-бутен	0,31	0,037	0,0011	0,0096	—	0,048	15,48
3,4-Дихлор-1-бутен	0,38	0,037	0,0020	0,00095	—	0,040	10,53
2,3-Дихлор-1-бутен	0,29	0,014	0,0030	0,000022	0,013	0,030	10,34
1,2-Дихлор-2-бутен	0,79	0,033	0,0058	0,00022	0,017	0,056	7,09

2,3-Дихлор-1-бутен изомеризуется в 1,2-дихлор-2-бутен, дальнейшим фотолизом которого и объясняется образование незначительного количества 1-хлор-1,3-бутадиена при их фотолизе.

В свою очередь, 1,2-дихлор-2-бутен изомеризуется в 2,3-дихлор-1-бутен. Как видно из табл. 2, скорость изомеризации указанных дихлорбутенов уменьшается в ряду:

1,4-дихлор-2-бутен > 2,3-дихлор-2-бутен > 1,2-дихлор-2-бутен.

В табл. 3 приведены сравнительные данные скоростей фотолиза 2-хлор- и 1-хлор-1,3-бутадиена. В 2-хлор-1,3-бутадиене хлор по отношению к соседней кратной связи находится в аллильном положении, что и

предопределяет его большую скорость отщепления по сравнению с хлором в 1-хлор-1,3-бутадиене (табл. 3).

Таблица 2

Изомеризация дихлорбутенов при их облучении лампой ДРТ-400.
Время облучения 1,08 с.

Исходные дихлорбутены и их концентрации в газовой смеси	об. %	Продукты изомеризации, об. % (ср. данные)			% изомеризации
		3,4-дихлор-1-бутен	2,3-дихлор-1-бутен	1,2-дихлор-2-бутен	
1,4-Дихлор-2-бутен	0,12	0,021	—	—	17,80
2,3-Дихлор-1-бутен	0,29	—	—	0,013	4,48
1,2-Дихлор-2-бутен	0,84	—	0,022	—	2,62

При фотолизе 2-хлор-1,3-бутадиена наблюдалась также изомеризация в 4-хлор-1,2-бутадиен (табл. 3) [6].

Таблица 3

Сравнение фотолиза 2-хлор- и 1-хлор-бутадиена-1,3 при облучении лампой BLF-12 в динамических условиях

Исходные соединения и их концентрации в газовой смеси	об. %	Продукты фотолиза, об. %			% фотолиза	Время облучения, с
		винил-ацетилен	4-хлор-1,2-бутадиен	сумма		
2-Хлор-1,3-бутадиен	1,114	0,0583	0,0104	0,0687	6,167	90
1-Хлор-1,3-бутадиен	0,682	0,0252	—	0,0252	3,695	90
2-Хлор-1,3-бутадиен	0,766	0,0510	0,00957	0,0606	7,911	100
1-Хлор-1,3-бутадиен	1,317	0,0522	—	0,0522	3,964	100
1-Хлор-1,3-бутадиен	0,870	0,0307	—	9,0307	3,529	100
1-Хлор-1,3-бутадиен	1,241	0,0389	—	0,0389	3,135	100
2-Хлор-1,3-бутадиен	0,377	0,0138	0,00261	0,0164	4,350	50
2-Хлор-1,3-бутадиен	0,380	0,0139	0,00261	0,0165	4,340	50
1-Хлор-1,3-бутадиен	0,334	0,00725	—	0,00725	2,171	50
1-Хлор-1,3-бутадиен	0,316	0,00600	—	0,00600	2,089	50

Экспериментальная часть

Опыты проводились в динамике. Газовая смесь пропусклась через охлаждаемый водой кожух, установленный в случае фотолиза дихлорбутенов на лампе типа ДРТ-400, а в случае хлоропренов—на лампе типа BLF-12. Определение чистоты исходных реагентов и продуктов реакции проводилось по методике [7].

Исходные 2-хлор-, 1-хлор-1,3-бутадиены, 1,3-, 1,4-дихлор-2- и 3,4-дихлор-1-бутены получены в производстве хлоропрена как основной, вспомогательный и побочные продукты и использованы после дополнительной перегонки [8]. 1,3-Дихлор-1-, 1,2-дихлор-2- и 2,3-дихлор-1-бутены получены соответственно по методикам [9, 10, 11]. 4-Хлор-1,2-бутадиен для идентификации получен по методике [8]. Для идентификации ви-

нилацетилена использован полученный в производстве винилацетилен-ректификат.

ԿԱԶԱՅԻՆ ՅԱԶՈՒՄ ԴԻՔԼՈՐՐՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՖՈՏՈԼԻԶԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԿԱՍՊԱՐՅԱՆ, Թ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Ն. Ց. ԲԱԴԵՎՈՍՅԱՆ,
Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Յույց է տրված, որ մի շարք դիքլորբուտենների ֆոտոլիզը հիմնականում ընթանում է միջանկյալ ալիլային ռադիկալի միջոցով՝ առաջացնելով 1-կամ 2-քլոր-1,3-բուտադիեն:

Բացի ֆոտոլիզի պրոցեսից նկատվել է 1,4-դիքլոր-2-2,3-դիքլոր-1-և 1,2-դիքլոր-2-բուտենների մասնակի իզոմերացում: Համեմատվել են դիքլոր-բուտենների և առաջացող քլորբուտադիենների ֆոտոլիզի արագությունները:

A STUDY OF THE PHOTOLYSIS OF DICHLOROBUTENES IN THE GAS PHASE

L. A. GASPARIAN, T. K. MANOUKIAN, G. G. MKRIAN, N. Ts. TATEVOSSIAN,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

It has been shown that the photolysis of a number of dichlorobutenes proceeds preferably through an intermediate allylic radical forming 1-chloro or 2-chloro-1,3-butadienes. A partial isomerization of 1,4-dichloro-2, 2,3-dichloro-1 and 1,2-dichloro-2-butenes has been observed besides the process of photolysis. The rates of photolysis of dichlorobutenes and chlorobutadienes thus formed have been compared.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Введение в фотохимию органических соединений (под ред. Г. О. Беккера), Л., Химия, 1976, с. 167, 194.
2. Моррисон Р., Бойд Р. — Органическая химия. (под ред. И. К. Коробицной). М., Мир, 1974, с. 202.
3. Чубар Б. — Механизмы органических реакций (под ред. Е. А. Шилова). М., ИЛ, 1963, с. 43, 68.
4. Беккер Г. — Введение в электронную теорию органических реакций (под ред. В. М. Потапова). М., Мир, 1977, с. 590.
5. Ингольд К. — Теоретические основы органической химии (под ред. И. П. Беленкой). М., Мир, 1973, с. 73, 80.
6. Гаспарян Л. А., Манукян Т. К. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 462.
7. Гаспарян Л. А., Манукян Т. К., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 631.
8. Справочник «Промышленные хлорорганические продукты» (под ред. Л. А. Ошина) — М., Химия, 1978, с. 306.
9. Каплян Э. Г., Татевосян Н. Ц., Айвазян Э. М., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 7, с. 1364.
10. Пат. 2446475 (1948), США — С. А., 1949, vol. 43, p. 663.
11. Пат. 2281096 (1941), США — С. А., 1942, vol. 36, p. 5482.