

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱԴԵՍԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №3, 2010 Химический журнал Армении

УДК 547.322.542.943

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ
ГЕМ-ДИХЛОРВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ
КИСЛОРОДОМ

Р. Б. БАЯТЯН, Б. Э. БАЯТЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

Экспертный центр Республики Армения

Армения, 0019, Ереван, ул. А.Сероби, 18

E-mail: expertise-center@yandex.ru

Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна

Армения, 0010, Ереван, пр. Тигран Меци, 17

E-mail: rectora@nt.am www.contact.am.

Поступило 18 II 2009

Изучено некаталитическое жидкофазное окисление производных гем-дихлорвинильных соединений молекулярным кислородом. Определены состав и молекулярные массы образовавшихся хлоролигоэфиров в процессе окисления.

Табл. 1, библи. ссылок 19.

Хлоролигоэфиры представляют практический интерес как полупродукты синтеза α -хлор- ω -оксикарбоновых, α -хлор- и α -аминодикарбоновых кислот, ненасыщенных сложных полиэфиров. Они также являются основными компонентами для получения пластмассы, пленок, лаков, клеев, волокон, пропитывающих материалов и т.д. [1, 2].

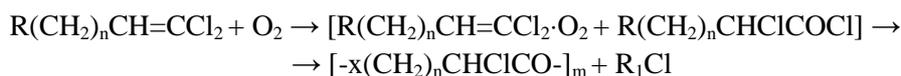
Данных о жидкофазном окислении (ЖФО) гем-дихлорвинильных соединений (ДХВС), содержащих окси-, амино- и ацетоксигруппы, молекулярным кислородом (МК) в литературе мало [3-9]. В имеющихся работах отмечается, что при окислении указанных соединений молекулярным кислородом образуются с довольно высокими выходами мономерные соединения с концевыми гидроксильными и сложноэфирными группами. Авторами работы [6] показано, что при окислении надкислотами 1,1-дихлорвинильных соединений, содержащих α -окси-, алкокси-, ацетокси- и фта-

лимидогруппы, получают α -окси-(алкокси-, ацетокси-, фталимидо)- α -хлоркарбоновые кислоты.

В работах [10,12,18,19] отмечается, что окисление 1,1-дихлор-, 1,1-бромхлор- и 1,1-дибромвинильных соединений МК протекает высокоселективно, и в результате с высокими выходами образуются галогенангидриды α -галогенкарбоновых кислот. Представляет определенный интерес изучение реакции окисления хлорвинильных соединений МК, содержащих реакционноспособные функциональные группы HO, NH₂, AcO, с целью выявления общего механизма ЖФО галогенвинильных соединений.

В связи со сказанным нами исследовано окисление 1,1-дихлор-5-окси-(**1**), 1,1-дихлор-5-амино-(**2**), 1,1-дихлор-5-ацетоксипентенов (**3**), 1,1-дихлор-7-окси-(**4**), 1,1-дихлор-7-амино-(**5**), 1,1-дихлор-7-ацетоксигептенов (**6**) молекулярным кислородом.

Установлено, что окисление соединений **1-6** проходит по двойной связи, однако по сравнению с другими галогенолефинами [10,12] количество образующихся пероксидов незначительно. Полученные данные объясняются, по всей вероятности, тем, что окисление соединений **1-6** в галогеноксираны (пероксиды) и их превращение в галогенолигоэфиры происходят по синхронному механизму, т.е. образующиеся в ходе окисления (ДХВС) хлороксираны-хлорангидриды легко взаимодействуют с имеющимися в соединениях **1-6** реакционноспособными группами HO, NH₂, AcO, образуя хлорлигоэфиры по схеме:



где R=HO, NH₂, CH₃COO^{*}; X=O, NH; R₁=H, CH₃CO-; n=3, 5; m=13-18.

(На примере окисления 1,1-дихлор-5-ацетоксипентена (**3**) показано, что полученный оксидат представляет собой смесь хлорангидрида α -хлор- δ -ацетоксивалериановой кислоты (**7**) и олигоэфира α -хлор- δ -оксивалериановой кислоты (**8**) в соотношении 1:1. Одновременно нами установлено, что чистый хлорангидрид α -хлор- δ -ацетоксивалериановой кислоты (**7**), при стоянии в течение 48 ч при 20°C полностью превращается в хлорлигоэфир с молекулярной массой 2000-2500. По-видимому, это объясняется тем, что примеси, содержащиеся в оксидате, частично препятствуют реакции поликонденсации.

Экспериментальная часть

Исходные ДХВС **1-3** и **5** получены согласно [6,8], ХВС **4** и **6** – по разработанным нами методикам [9], их физико-химические константы совпадают с литературными.

ЖФО ДХВС 1-4 проводили в интервале температур 20-100 °С на лабораторной установке при скорости подачи кислорода 2-5 л·ч⁻¹.

Анализ исходных веществ и продуктов разложения олигоэфиров проводили на приборе "Цвет-800", детектор по теплопроводности. Колонка стеклянная (2 м х 3 мм), неподвижная фаза OV-17; 5% на Inerton super (0,16-0,20 мм), температура колонки 50-250 °С, газ-носитель – He (40-60 мл · мин⁻¹). Молекулярные массы хлоролигоэфиров определяли методом криоскопии [17] по формуле:

$$M=1000 \cdot q_2 \cdot K / q_1 \cdot \Delta T$$

где K – криоскопическое постоянное; q₂ и q₁ – массы олигоэфиров и растворителя, г; ΔT – разность температур замерзания раствора и растворителя. В качестве растворителя для криоскопических измерения использован диоксан (K=4,63).

1,1-Дихлор-7-ацетоксипентен-1 (4). К раствору 203.4 г (1.01 моля) 1,1-дихлор-7-ацетокси-1-гептена в 256 мл метанола добавляли 3.2 мл концентрированной соляной кислоты (d=1.15) и кипятили в течение 15 ч. После отгонки растворителей (метанол и метилацетат) к остатку прибавляли 200 мл метанола, 4 мл конц. соляной кислоты и снова кипятили 8 ч. Растворители удаляли, остаток сушили и перегоняли. Выход 132 г (79.8%), т.кип. 107-109(С (2 мм рт ст), D₄²⁰ 1.1586, n_D²⁰ 1.4870 [9]. Чистота препарата (ГЖХ) 99.7%.

Синтез 1,1-дихлор-7-ацетокси-1-гептена (6). Смесь 356.4 г (1.8 моля) 1,1,7-трихлоргептена, 143.5 г безводного уксуснокислого натрия, 44.2 мл ледяной уксусной кислоты и 7.4 мл абс. пиридина кипятили 30 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, промывали водой (150-200 мл). Отделяли органический слой, водный экстрагировали хлороформом (350 мл), присоединяли к основной части, сушили над сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняли. Выход 304.5 г (83.5%), т.кип. 109-110 °С (2 мм рт ст), D₄²⁰=1.1320, n_D²⁰=1.4680 [9] Чистота препарата (ГЖХ) 99.8%.

Общее описание получения хлоролигоэфиров. В стеклянный реактор диаметром 25 мм, высотой 35 см, снабженный пористым барботером, обратным холодильником, пробоотборником, загружали свежеперегнанное гем-дихлорвинильное соединение и помещали в термостат. Поддерживая температуру 70 °С, подавали технический кислород со скоростью 2-4 л·ч⁻¹ (для очистки кислород проходил через две U-образные ловушки и склянки Тищенко). Одну из трубок заполняли едким кали, другую – CaCl₂, склянку – P₂O₅, после чего ставили ловушку. Проходя через эту систему, кислород поступал в реактор. Все части системы соединяли резиновыми трубками. Окончание реакции определяли методом ГЖХ по исчезновению пика исходного ДХВС.

Хлорангидрид α -хлор- δ -ацетоксивалериановой кислоты (7). В реактор загружали 197 г 1,1-дихлор-5-ацетокси-1-пентена (3) и, поддерживая температуру 70 °С, подавали кислород (3 л(ч-1) в течение 200 ч. Получили 180 г оксидата, перегонкой из него выделяли хлорангидрид α -хлор- δ -ацетоксивалериановой кислоты. Выход 93,6 г (42,1%), т.кип. 125-127°С (15 мм рт ст), D_{420} 1.2780, n_{D20} 1.4660 [14]. После перегонки в колбе осталась вязкая, прозрачная жидкость с желтоватым оттенком. Выход полученного олигоэфира 83.4 г (51.9%), n_{D20} 1.4880, средняя молекулярная масса – 2000-2500. ИК спектр, ν , см-1: 1763, 1735 (C=O), 1250 (C-O-C), 1624 (C=CH₂).

α -Хлор- δ -ацетоксивалериановая кислота (8). 30 г оксидата, полученного окислением 1,1-дихлор-5-ацетокси-1-пентена (3), обрабатывали 10(раствором карбоната натрия, водный слой отделяли, подкисляли, экстрагировали эфиром (2x100 мл) и сушили над серноокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняли. Выход 13.7 г (50.2%), т.кип. 163-165(С (2 мм рт ст), D_4^{20} 1.3450, n_D^{20} 1.4840 [14]. Эфирный слой отделяли от водного, сушили над серноокислым магнием. После удаления растворителя получили 60 г (31.7%) вязкой прозрачной жидкости с желтоватым оттенком, представляющей собой олигоэфир, n_D^{20} 1.4860, средняя молекулярная масса – 2000-2500. ИК-спектр, ν , см¹, 1763, 1735 (C=O), 1624 (C=CCl₂), 1250 (C-O-C).

α -Хлор- δ -оксивалериановая кислота (9). К 15.0 г олигоэфира, полученного окислением 1,1-дихлор-5-окси-1-пентена (1) или 1,1-дихлор-5-ацетокси-1-пентена (3), прибавляли 60 мл уксусной кислоты и 5 мл конц. соляной кислоты. Смесь кипятили 10 ч и оставляли на ночь. После удаления воды, соляной и уксусной кислот (водоструйный насос) остаток перегоняли. Выход 12.6 г (73.8%), т.кип. 155-157°С (3 мм рт ст), D_4^{20} 1.2780, n_D^{20} 1.4690 [16].

Олигоэфир α -хлор- δ -оксивалериановой кислоты. В реактор загружали 31 г 1,1-дихлор-5-окси-1-пентена (1) и, поддерживая температуру 70 °С, подавали кислород (3 л.ч¹) в течение 200 ч. Получили 19.8 г (82.7%) олигоэфира, представляющего собой вязкую, прозрачную жидкость с желтоватым оттенком, n_D^{20} 1.5089, средняя молекулярная масса – 2000-2500. ИК спектр, ν , см¹, 1763, 1735 (C=O), 1624 (C=CCl₂), 1250 (C-O-C).

α -Хлорглутаровая кислота (10). Смесь 21.2 г α -хлор- δ - ацетоксивалериановой кислоты (8) или хлорангидрида (7) и 22.5 мл концентрированной азотной кислоты (d=1.42) оставляли на 60 ч при комнатной температуре в закрытой колбе. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали хлороформом. Выход 13.5 г (77%), т. пл. 96(С (15(.

б) Смесь 5.0 г олигоэфира, полученного окислением 1,1-дихлор-5-ацетокси-1-пентена (3) и 5 мл азотной кислоты (d=1.42), оставляли на 72 ч при комнатной температуре в закрытой колбе. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали хлороформом. Получили 13.2 г (73.8%) α -хлорглутаровой кислоты. Т.пл. 96°С [15].

Окислением азотной кислотой ($d=1.42$) 16.0 г олигоэфира, полученного окислением молекулярным кислородом 1,1-дихлор-7-ацетоксигептена-1 (**6**), получили 16,0 г (82%) α -хлорпимелиновой кислоты (**11**). Т.пл. 89-90°С [16].

Результаты окисления соединений **2,4-6** приведены в таблице.

Таблица

Окисление соединений $R(CH_2)_nCH=CCl_2$ кислородом (5 л·ч⁻¹) при 70°С и физико-химические константы полученных олигоэфиров

R	n	ДХВС, г (моль)	Продолжительность окисления, ч	Количество непрореагированного ХВС, г (%)	Выход олигомера, г (%)	Молекулярная масса, у. е.
H ₂ N	3	30.8 (0.2)	150	1.9 (6.17)	20.6 (77.2)	2000-2500
HO	5	36.6 (0.2)	200	1.5 (1.10)	25.5 (78.5)	2000-2500
H ₂ N	5	36.4 (0.2)	190	2.5 (6.86)	25.9 (80.1)	2000-2500
AcO	5	22.5 (0.1)	250	1.7 (7.55)	16.2 (79.2)	2000-2500

Структуры полученных олигоэфиров подтверждены физико-химическими методами.

Таким образом, показано, что жидкофазное окисление гем-дихлорвинильных соединений, содержащих окси-, amino- и ацетоксигруппы, молекулярным кислородом в интервале температур 20-100°С (70°С) приводит к образованию олигоэфиров гипотетических α -хлор- ω -оксикарбоновых кислот с молекулярными массами 2000-2500 у.е. Установлено, что окисление проходит только по двойной связи, а образующиеся при этом хлороксираны-хлорангидриды конденсируются с функциональными группами (HO, H₂N, AcO), образуя хлоролигоэфиры. Показано также, что при окислении полученных олигоэфиров азотной кислотой ($d \geq 1.45$) образуются соответствующие α -хлордикарбоновые кислоты.

ՀԵՄ-ԴԻՔԼՈՐՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՇՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՅՈՒՄԱՆ ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ ԹԹՎԱԾՆՈՎ

Ռ. Բ. ԲԱՅԱԹՅԱՆ, Բ. Է. ԲԱՅԱԹՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է օքսի-, ամինա- և ացետօքսիլմբեր պարունակող դիքլորվինիլային միացությունների ոչ կատալիտիկ օքսիդացումը մոլեկուլյար թթվածնով, որի արդյունքում ստացվել են քլորօլիգոէթերներ, որոնց բազայի վրա սինթեզվել են ω -օքսի- և ω -ամինա- α -քլորկարբոնաթթուներ:

LIQUID PHASE OXIDATION OF HEM-DICHLOROVINYL COMPOUNDS INVOLVING OXY-, AMINO- AND ACETOXY- GROUPS BY MOLECULAR OXYGEN

R.B.BAYATYAN, B.E. BAYATYAN AND M.L. YERITSYAN

Expertise Center of RA
18 A.Serobi Str., Yerevan, 0019, Armenia
E-mail: expertise-center@yandex.ru

Liquid phase non catalytic oxidation of hem-dichlorovinyl derivatives is studied. It was shown that liquid phase oxidation of hem-dichlorovinyl derivatives involving oxy-, amino- and acetoxy-groups by molecular oxygen at 20-100°C (70°C) led to the formation of oligoethers of hypotetic α -chloro- ω -hydroxycarboxylic acids with 2000-2500 standard unit molecular mass. It was shown that oxidation occurs only in double bonds and the products: chloroxiranes and chloranhydrides condense with the functional groups (HO, H₂N, AcO), with the formation of chloroligoethers. Furthermore, the oxidation of produced oligoethers by nitric acid ($d \geq 1.45$) led to the formation of corresponding α -chlorodicarboxylic acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. М., Химия, 1964, с. 640.
- [2] Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. // Хим. промышленность, 1962, №12, с. 870.
- [3] Шахназарян Г.М., Баятян Б.Э. // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №2, с. 149.
- [4] Баятян Р.Б., Баятян Б.Э., Саакян Л.А. // Тезисы докладов Междун. конф. "Ениколоповские чтения", Ереван, 2006, с. 94.
- [5] Pericas M.A., Serratos F. // Tetrahedron Lett., 1978, v. 49, p. 4969.
- [6] Гарибян В.А., Дангян М.Т., Шахназарян Г.М. // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №10, с. 898.
- [7] Баятян Б.Э., Шахназарян Г.М., Авоян Р.С. // Тезисы докладов 19-ой Респ. научно-технич. конф. обществ. аспирантов, Ереван, 1983, с. 63.
- [8] новых кислот. Патент РА №2070 А2, 25.03.2008.
- [9] Баятян Б.Э., Микаелян А.Р., Восканян Э.С., Баданян Ш.О. // Тезисы докладов Научной конф. "Химическая наука Армении на пороге XXI века", Ереван, 2000, с. 50.
- [10] Баятян Р.Б., Баятян Б.Э., Саакян Л.А. // ЖПХ, 2006, т. 79, №11, с. 1870.
- [11] Несмеянов А.Н., Захаркин Л.И., Фрейдлина Р.Х. // Изв. АН СССР, ОХН, 1954, №1, с. 34.
- [12] Баятян Б.Э. Автореф. дисс. "Получение α -галогенкарбоновых кислот и их производных жидкофазным окислением галогенолефинов" канд. хим. наук. М., 1987, с. 20.
- [13] Несмеянов А.Н., Захаркин Л.И., Фрейдлина Р.Х. // Изв. АН СССР, ОХН, 1955, №1, с. 40.
- [14] Несмеянов А.Н., Кост В.Н., Васильева Т.Т., Фрейдлина Р.Х. // Изв. АН СССР, ОХН, 1958, №2, с. 152.
- [15] Saotoma K., Yamazaki T. // Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, v. 36, №10, p. 1264.
- [16] Шахназарян Г.М., Восканян Л.А., Дангян М.Т. // Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1967, т. 20, №3, с. 195.
- [17] Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., Изд. АН СССР, 1963, с. 212.
- [18] Шахназарян Г.М., Баятян Б.Э. // ЖПХ, 1974, т. 47, №5, с. 1187.
- [19] Шахназарян Г.М., Баятян Б.Э. // ЖПХ, 1979, т. 52, №10, с. 2307.