

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Gerggross, K. Hergman, N. Abitz, Z. phys. Chem., **B10**, 371, 1930.
 2. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., **19**, 131, 1957.
 3. В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, **157**, 125, 1964.
 4. В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, **155**, 140, 1964.
 5. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, М. Б. Богданов, А. А. Эфендиев, Докл. АН СССР, **167**, 384, 1966.
 6. О. Н. Трапезникова, А. Б. Мигаева, Вестник ЛГУ, 1962, № 2, 56.
 7. М. А. Натов, Л. Б. Пеева, Докл. АН СССР, **175**, 645, 1967.
 8. M. A. Natov, L. B. Peeva, Makromolek. Chem., **105**, 251, 1967.
 9. U. Baumann, H. Schreiber, K. Tessmar, Makromolek. Chem., **36**, 81, 1959.
-

УДК 547.222+546.623.09

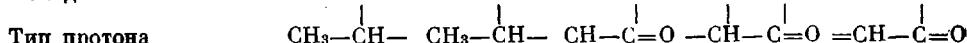
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА

*A. Е. Кулакова, Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова
И. Я. Слоним, О. А. Мочалова*

Ранее [1] было показано, что в результате межмолекулярного дегидрохлорирования дихлорэтана в присутствии хлористого алюминия получается полимерный продукт с сопряженными двойными связями. Представляло интерес изучение превращений хлористого этила в этих же условиях. Поскольку внутримолекулярное дегидрохлорирование подобных соединений идет путем промежуточного образования ионов карбона, а это в случае хлористого этила маловероятно [2], можно было ожидать, что при взаимодействии хлористого этила с хлористым алюминием будет происходить только межмолекулярное дегидрохлорирование.

Эквимолярные количества хлористого этила и хлористого алюминия нагревали при 45–50° в запаянной ампуле. Газовая смесь, выделявшаяся при вскрытии ампулы, состояла только из непрореагировавшего хлористого этила и хлористого водорода, этилен не был обнаружен. При обработке реакционной смеси водой получили густую жидкость, не содержащую хлора, из которой в вакууме отогнали фракцию А. Эта фракция и остаток после перегонки Б в ИК-, а также в ЯМР-спектрах имели одинаковые пики, которые отличались интенсивностью. В ИК-спектрах продуктов А и Б были обнаружены (рис. 1) интенсивные полосы поглощения 2965 и 2930 cm^{-1} , соответствующие ν_{CH_3} , и полосы поглощения 1460 и 1380 cm^{-1} , соответствующие δ_{CH_3} , а также слабое поглощение в области 1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) и в области 1600–1700 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$). ЯМР-спектры обоих продуктов показали (рис. 2) интенсивные сигналы $\delta = 0,8$ – $0,9$ м. д., а также менее интенсивные сильно перекрывающиеся сигналы в области $\delta = 0,9$ – $3,0$ м. д. и сигнал $\delta = 6,8$ м. д. Обнаруженные пики идентифицируются следующим образом.

Химический сдвиг δ , 0,8–0,9 1,5 2,1 2,7 6,8
м. д.



Наиболее интенсивными являются сигналы, соответствующие атомам водорода метильных и метиновых групп, причем соотношение соответствующих площадей близко к 3:1. Сигналы протонов фрагментов $-\text{CH}_2-$ CH_2- CH_2- не обнаружены.

Наличие в полимере карбонильных групп установлено как спектроскопическими методами, так и химическим анализом (1–9% карбонильного кислорода).

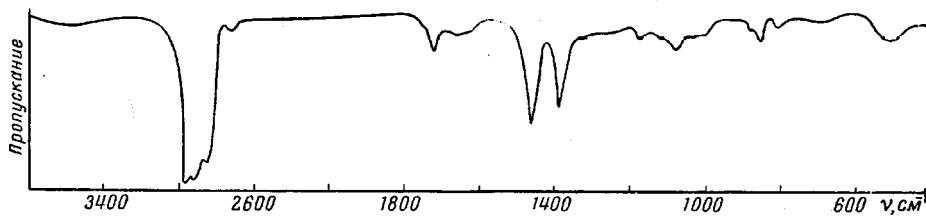


Рис. 1. ИК-спектр фракции А

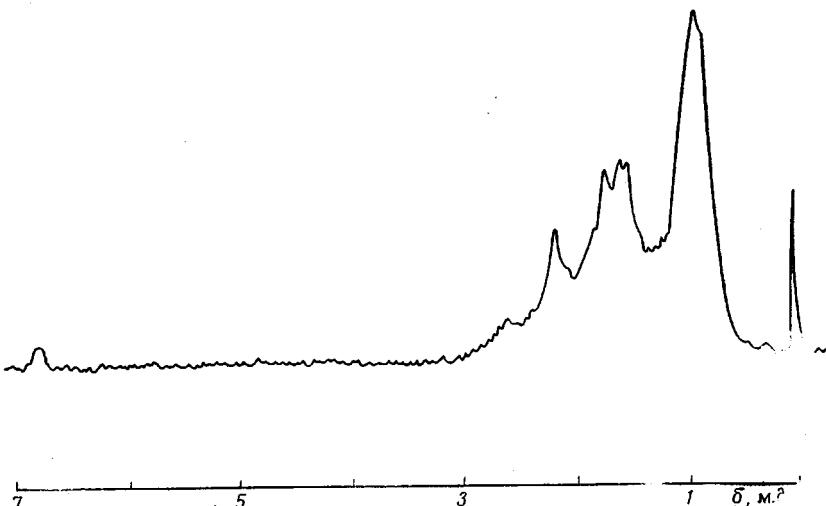
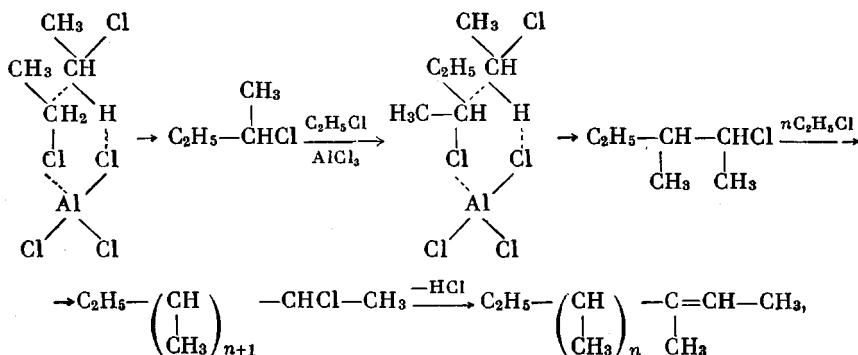


Рис. 2. Спектр ЯМР фракции А. Частота 60 $M\text{гц}$, растворитель CCl_4 , 20°

Из полученных экспериментальных данных вытекает, что в продукте поликонденсации хлористого этила преобладают этилиденовые звенья ($\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ | \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$), кроме того содержатся карбонильные группы и двойные связи. В более низкомолекулярной фракции А одна карбонильная группа приходилась на ~ 15 этилиденовых звеньев, тогда как во фракции Б одна карбонильная группа приходилась на ~ 5 этилиденовых звеньев.

Образование полученного нами полимера при поликонденсации хлористого этила с межмолекулярным отщеплением хлористого водорода, вероятно, протекает по скрыто-ионному механизму с электронным переносом в шестичленном цикле [2] по схеме:



где $n = 7-30$.

Двойные связи, содержание которых, судя по интенсивности сигнала при 6,8 м. д., незначительно, могут образовываться при дегидрохлорировании концевых звеньев, а также при дегидрировании полимера на хлористом алюминии [3]. Окисление двойных связей кислородом воздуха приводит к образованию карбонильных групп [4].

В заключение следует отметить, что хлористый этил можно рассматривать как модель звена поливинилхлорида. Поэтому полученные данные указывают на то, что одной из причин структурирования поливинилхлорида при его нагревании в присутствии кислых реагентов является межмолекулярное отщепление хлористого водорода от макрополимера.

Экспериментальная часть

В работе использовали свежеприготовленный хлористый алюминий и хлористый этил с т. кип. 13°, d_4^0 0,921 г/см³.

ИК-спектры образцов снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-10 в виде тонкой пленки между пластиинками хлористого натрия. ЯМР-спектр 30% растворов полимера в CCl₄ снимали на ЯМР-спектрометре ЦЛА [5] на частоте 60 МГц с внутренним стандартом гексаметилдисилоксаном, химические сдвиги выражали в шкале б (миллионные доли от тетраметилсилана).

Поликонденсация хлористого этила. 9,6 г (0,15 моля) хлористого этила и 2 г (0,15 моля) хлористого алюминия помещали в ампулу, которую нагревали при встряхивании в течение 20 час. в металлической гильзе при 45–50°. Охлажденную в жидком азоте ампулу вскрывали и постепенно нагревали. Для выделения этилена реакционные газы пропускали через поглотительную склянку с бромом. При этом, однако, дибромэтан не был обнаружен. Жидкую реакционную массу выливали в смесь льда с разбавленной соляной кислотой, затем органический слой промывали водой до нейтральности на ион хлора и сушили хлористым кальцием. В результате получили 2 г (51%) вязкой светло-коричневой жидкости, от которой при 65–80° (5 мм) отгоняли 0,8 г продукта А, мол. вес 215 (криоскопия в бензоле).

Найдено, %: С 85,08; Н 12,69; η_{D}^1 1%-ного раствора в дихлорэтане 0,03; С=О-группы (методом оксимирования) 3,8%. Остаток в колбе (продукт Б) имел мол. вес 850 (в бензоле).

Найдено, %: С 80,51, Н 10,38; η_{D}^1 1%-ного раствора в дихлорэтане 0,05.

Авторы выражают благодарность Л. А. Царевой за снятие и обсуждение ИК-спектров.

Выводы

Поликонденсацией хлористого этила в присутствии хлористого алюминия получен полимер ($n = 7$ –30), состоящий главным образом из этиленовых звеньев. Предложена схема реакции.

Поступила в редакцию
29 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. К. Тайкова, А. Н. Смирнов, Докл. АН СССР, 174, 1094, 1967.
2. А. Е. Куликова, Н. К. Тайкова, Э. Г. Померанцева, Е. Н. Зильберман, Ю. Ю. Самитов, Ж. органич. химии, 5, 1953, 1969.
3. V. N. Pratieff, A. V. Grosse, J. Amer. Chem. Soc., 58, 915, 1936.
4. Н. А. Словохотова, И. В. Астафьев, Высокомолек. соед., 3, 1607, 1961.
5. А. Н. Любимов, Н. З. Белицкий, И. Я. Слоним, А. Ф. Вареник, В. Н. Федоров, Заводск. лаб., 32, 1163, 1966.