

*В. ЧЕРНЫШЕВ, Анне ОРАВ, Сильвия РАНГ,
Кай КУНИНГАС, А. ЭРМ, Х. РАНГ*

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ТЕЛОМЕРОВ

*V. TERNÖSEV, Anne ORAV, Silvia RANG, Kai KUNINGAS, A. ERM, H. RANG. TELOMEERIDE
DEHÜDROKLOORIMISE PRODUKTID*

*V. CHERNYSHEV, Anne ORAV, Silvia RANG, Kai KUNINGAS, A. ERM, H. RANG. DEHY-
DROCHLORINATION PRODUCTS OF TELOMERS*

Определение состава образующихся продуктов присоединения алкенов к ненасыщенным хлоридам — серьезная аналитическая проблема. Одним из способов определения состава продуктов служит дегидрохлорирование теломера, в результате которого образуются диеновые соединения. Строение последних может дать первоначальную информацию о составе теломера. Дегидрохлорирование теломеров проводили по методике [1]. С целью идентификации синтезированных диены очищали методом препаративной ГЖХ. Препаративное разделение диенов проводили на хроматографе «Выру-Хром-П2» при температуре термостата 140 °С и испарителя 200° (газ-носитель — гелий, детектор — катализатор). Использовалась колонка диаметром 10 мм и длиной 2 м с твердой фазой хроматона N-AW, пропитанного 10%-ным этиленгликольполиадипинатом (от веса твердого носителя). Физико-химические показатели диеновых соединений приведены в табл. 1. Идентификация выделенных диенов по спектрам ¹³C-ЯМР приведена в [2].

Кроме того на сквалане при различных температурах были изучены индексы удерживания полученных диенов. Состав полученных продуктов определяли на хроматографе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель — гелий). Давление газа-носителя

Таблица 1

Физико-химические показатели полученных диенов

Название диенового соединения	d_4^{20}	n_D^{20}	Чистота по ГЖХ, %
2,4-Диметил-1,5(Е)-гептадиен	0,7448	1,4325	98,6
2,4-Диметил-2,5(Е)-гептадиен	0,7462	1,4381	98,5
2,6-Диметил-1,5-гептадиен	0,7476	1,4345	99,3
2,6-Диметил-2,5-гептадиен	0,7496	1,4398	98,9
2,3,4-Триметил-1,5(Е)-гептадиен	0,7721	1,4400	99,1
2,3,4-Триметил-2,5(Е)-гептадиен	0,7789	1,4535	99,9
2,3,6-Триметил-1,5-гептадиен	0,7710	1,4470	99,1
2,3,6-Триметил-2,5-гептадиен	0,7777	1,4585	99,0
4-Метил-2(Е),6(Е)-нонадиен	0,7721	1,4501	98,3
4-Метил-2(Е),6(З)-нонадиен	0,7700	1,4481	96,3
4-Метил-2(Е),5(Е)-нонадиен	0,7681	1,4461	96,7
4-Метил-2(Е),5(З)-нонадиен	0,7651	1,4448	95,6
2,3,3,4-Тетраметил-1,5(Е)-гептадиен	0,7969	1,4525	99,3
2,3,3,6-Тетраметил-1,5-гептадиен	0,7859	1,4520	99,1

Индексы удерживания диенов на сквалане

Диеновый углеводород	Температура, °C				10(δI /°C)
	80	100	110	120	
2,4-Диметил-1,5(Е)-гептадиен	814,5	815,4	815,6	816,2	+0,42
2,4-Диметил-2,5(Е)-гептадиен	829,8	828,5	828,2	827,1	-0,68
2,6-Диметил-1,5-гептадиен	863,5	862,1	862,2	862,3	-0,17
2,6-Диметил-2,5-гептадиен	894,8	894,3	894,2	893,8	-0,25
2,3,4-Триметил-1,5(Е)-гептадиен	885,4	887,5	888,8	889,3	+0,97
2,3,4-Триметил-2,5(Е)-гептадиен	942,6	942,3	941,8	941,5	-0,32
2,3,6-Триметил-1,5-гептадиен	917,2	917,8	918,5	918,5	+0,33
2,3,6-Триметил-2,5-гептадиен	983,5	982,5	982,5	982,7	-0,10
4-Метил-2(Е),6(Е)-нонадиен	925,6	925,4	925,8	925,3	-0,07
4-Метил-2(Е),6(Z)-нонадиен	936,1	937,2	937,5	937,6	+0,32
4-Метил-2(Е),5(Е)-нонадиен	931,7	931,5	931,0	930,2	-0,47
4-Метил-2(Е),5(Z)-нонадиен	941,5	942,0	942,4	942,4	+0,22
2,3,3,4-Тетраметил-1,5(Е)-гептадиен	984,0	987,0	988,6	990,4	+1,60
2,3,3,6-Тетраметил-1,5-гептадиен	986,5	989,1	990,2	991,4	+1,20

1,5—1,7 $кг/см^2$. Средняя линейная скорость газа-носителя 0,3 $см^3/мин$. Скорость ленты самописца 360 $мм/ч$. Использовалась колонка из нержавеющей стали длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25 $мм$, покрытая скваланом и с числом теоретических тарелок по пику *n*-декана 80 000. Индексы удерживания определены при температурах 80, 100, 110 и 120° (табл. 2). Зависимость индексов удерживания от температуры колонки в заданном интервале температур линейная. Индексы удерживания вообще мало зависят от температуры (индексы диенов-2,5 с повышением температуры уменьшаются, а диенов-1,5 — увеличиваются).

ЛИТЕРАТУРА

- Петров А. А., Генусов М. Л. Присоединение аллильных хлоридов к алкенам. — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 2859—2863.
- Пехк Т., Ранг Х., Чернышев В., Эрм А., Лээтс К. Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C для структурного анализа продуктов реакции теломеризации. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, т. 27, № 3, с. 184—188.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/X 1981