

И. ЛАСН, Г. РАЯЛО, К. ЛЭЭТС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАДИЕНА-1,3 С 2-ХЛОРПЕНТЕНОМ-3

Теломеризация пентадиена-1,3 с 2-хлорпентеном-3 является промежуточным этапом синтеза разных органических веществ. Образовавшаяся при теломеризации смесь продуктов имеет сложный состав, ее трудно разделить на индивидуальные вещества. Полученный теломер может стать исходным веществом для дальнейшего этапа синтеза и без предварительного разделения его на индивидуальные химические вещества. Ввиду этого, единственным способом определения теплового эффекта реакции, необходимого для современного аппаратного оформления процесса, является его калориметрическое определение.

Методика

При определении теплового эффекта теломеризации применялась аппаратура, описанная в нашей предыдущей статье [1]. Использованные пентадиен-1,3 и 2-хлорпентен-3 очищались перед каждым опытом от продуктов полимеризации дистилляцией. В качестве растворителя употреблялся дихлорэтан, предварительно осушенный на фосфорном ангидриде. Содержание влаги исходных веществ и растворителя, определенное по методу Фишера, не превышало 0,05%. В качестве катализатора использовался 3%-ный раствор безводного хлорного олова в дихлорэтаноле, для прекращения реакции — высушенный гранулированный карбамид.

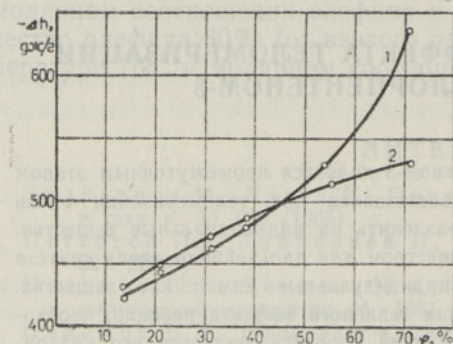
В начале опыта в реактор калориметра вливали пентадиен-1,3, 2-хлорпентен-3 и растворитель. Молекулярное соотношение реагирующих компонентов 1:1. Затем калориметрическую систему закрывали и регулировали температуру калориметрического сосуда на 20°С. После достижения установившегося температурного режима в реактор вводили катализатор. Последний дозировали через резиновую пленку при помощи шприца. При достижении желательной степени превращения, о которой судили по повышению температуры в калориметрическом сосудае, в реактор добавляли карбамид. При каждом опыте калориметр калибровали электрическим током по эффекту Джоуля.

Реакционную смесь для удаления карбамида отфильтровывали через стеклянный фильтр. Количество образовавшегося теломера определялось дистилляцией. Так как дистилляция не позволяет четкого разделения исходных компонентов от теломера, использовались промежуточные фракции, состав которых определялся хроматографически. При расчетах количество теломера, содержащегося в промежуточных фракциях, было добавлено к общему количеству теломера.

Анализ опытных данных

Основные данные калориметрических опытов приведены в табл. 1 и на рисунке. Как видно из рисунка, экзотермический тепловой эффект реакции на 1 г образовавшегося теломера с увеличением степени превращения значительно повышается.

При реакции теломеризации к 2-хлорпентену-3 могут присоединяться одна или несколько молекул пентадиена-1,3. Образующиеся молекулы теломера имеют соответственно 10, 15, 20 и т. д. атомов углерода. Фракции C_{10} , C_{15} и C_{20} трудноразделяемы при помощи обыкновенной дистилляции, и кроме того, теломер может еще разлагаться. Поэтому мы опре-



Зависимость теплового эффекта теломеризации от степени превращения исходных веществ.

1 — экспериментальные данные, 2 — расчетные данные.

деляли фракционный состав теломера расчетным путем, а экспериментально измерялись только молекулярный вес теломера и общее содержание хлора в нем.

Сравнение среднего молекулярного веса теломера и общего содержания хлора в последнем показывает, что при теломеризации образуются дихлориды, содержание которых с повышением степени превращения увеличивается. Допуская, что при теломеризации образуются только дихлориды $C_{10}H_{18}Cl_2$ и монохлориды C_{10} и C_{15} , по среднему молекулярному весу и общему содержанию хлора можно рассчитать состав теломера.

При теоретическом расчете теплового эффекта теломеризации можно и не учитывать образование высших монохлоридов (C_{20} , C_{25} и т. д.), так как теплоты присоединения пентадиена-1,3 к 2-хлорпентену и к аналогичным монохлоридам C_{10} , C_{15} и C_{20} теоретически одинаковы, а количество присоединений характеризуется средним молекулярным весом монохлоридов. Расчетный состав теломера, по которому рассчитан тепловой эффект теломеризации, приведен в табл. 2.

За основу расчета взяты аддитивные вклады структурных единиц [2] и энтальпии образования *цис*- и *транс*-пентадиена-1,3 [3]. При этом предполагали следующее: 1) *цис*- и *транс*-пентадиен-1,3 реагируют в одинаковых количествах, 2) *цис*- и *транс*-расположения в 2-хлорпентен-3 при образовании монохлоридов не изменяется, 3) при присоединении пентадиена-1,3 к хлориду образуется равное количество двойных связей с *цис*- и *транс*-расположением, 4) при образовании дихлоридов *цис*- и *транс*-2-хлорпентен-3 реагируют равноценно.

Найденные величины тепловых эффектов реакции образования отдельных компонентов теломера $C_{10}H_{17}Cl$, $C_{15}H_{25}Cl$ и $C_{10}H_{18}Cl_2$ из пентадиена-1,3 и 2-хлорпентена-3 составляют соответственно 392, 560 и 358 дж/г. Рассчитанные суммарные тепловые эффекты теломеризации приведены на рисунке.

При степени превращения исходных веществ выше 50% экспериментально найденные тепловые эффекты значительно превышают расчетные. Это различие не может быть объяснено теплотой растворения, так как

Таблица 1

Основные экспериментальные данные калориметрических опытов по определению теплового эффекта теломеризации

Количество реагирующих исходных веществ, г	Количество катализатора, мл	Количество карбамида, г	Температура помещения, °C	Реакция теломеризации			Определение теплосмкости калориметрической системы				Степень превращения, %	Тепловой эффект реакции, Дж/г	
				температура в калориметре в начале главного периода, °C	длительность главного периода, мин	подъем температуры во время главного периода, град	температура в калориметре в начале главного периода, °C	длительность главного периода, мин	подъем температуры во время главного периода, град				
										теплосмкость калориметрической системы, Дж/г			
144,15	1,0	24,1	22	20,00	12	4,5342	20,02	36	4,4764	9448	80,0	55,5	535
96,5	0,75	16,0	21	20,02	28	1,9161	20,01	18	1,9420	9226	36,9	38,2	479
96,5	0,75	15,9	22	20,00	9	0,9771	20,00	10	0,9819	9170	20,1	20,9	443
96,5	0,75	16,0	24	20,00	10	0,6326	20,00	7	0,6362	9107	13,4	13,9	423
97,35	0,80	15,85	23	20,00	12	1,5796	20,00	13	1,5853	8913	30,3	31,1	463
96,6	2,8	16,0	24	20,00	41	4,6816	20,00	34	4,2425	9209	67,9	70,3	634

Таблица 2

Характеристика теломера

Степень превращения	Средний молекулярный вес теломера	Суммарное содержание хлора в теломере, %	Среднее количество атомов хлора в молекулах теломера	Расчетный состав теломера, %		
				$C_{10}H_{17}Cl$	$C_{15}H_{25}Cl$	$C_{10}H_{13}Cl_2$
13,9	187	19,55	1,031	72	25	3
20,9	193	19,05	1,037	61	35	4
31,1	202,5	18,35	1,048	46	49	5
38,2	208	17,95	1,053	38	57	5
55,5	220	17,10	1,061	20	74	6
70,3	230	16,70	1,083	9	83	8

соответственные экспериментальные определения показали, что с увеличением степени превращения от 3 до 70% теплота растворения образовавшегося теломера в реакционной смеси (Δh) уменьшается только от 21 до 7 дж/г. Среди возможных объяснений расхождений между экспериментальными и расчетными данными наиболее достоверным следует считать образование циклических соединений (расчетный тепловой эффект реакции образования циклического $C_{10}H_{17}Cl$ 708 дж/г).

Выводы

1. С увеличением степени превращения исходных веществ от 14 до 70% суммарный экзотермический тепловой эффект реакции увеличивается от 420 до 630 дж/г.

2. Величина теплового эффекта растворения теломера в реакционной смеси (Δh) уменьшается с увеличением глубины теломеризации и находится в пределах 7—21 дж/г.

3. Наиболее достоверным объяснением значительного увеличения теплового эффекта теломеризации при степени превращения исходных веществ выше 50% является образование циклических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ласн И., Раяло Г., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 273 (1972).
2. Лебедев Н., Пальм В., Гутнер Н., Реакционная способность органических соединений, 6, 1 (19), 84 (1969).
3. Messerly J., Todd S., Guthrie G., J. Chem. and Engng Data, 15, 2, 227 (1970).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/III 1972

J. LASN, G. RAJALO, K. LAATS

PENTADIEN-1,3 JA 2-KLOORPENTEN-3 TELOMERISATSIOONI SOOJUSEFEKTI MÄÄRAMINE

Määrati pentadien-1,3 ja 2-kloorpenteen-3 telomerisatsiooni soojusefekt. Reaktsiooniastme suurenemisel 14-st kuni 70%-ni suurenes eksotermilise reaktsiooni soojusefekt ühe grammi tekkinud telomeeri kohta 420-lt kuni 630-J-ni.

J. LASN, G. RAJALO, K. LAATS

THE ESTIMATING OF THE HEAT OF TELOMERIZATION OF PENTADIENE-1,3 WITH 2-CHLOROPENTENE-3

The heat of telomerization of pentadiene-1,3 with 2-chloropentene-3 was estimated. It increased from 420 to 630 Joules per gramme telomerizate when the degree of conversion increased from 14 to 70 per cent.