

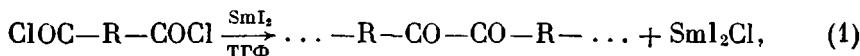
УДК 541.64:547.585

**СИНТЕЗ ПОЛИКЕТОНОВ ИЗ ХЛОРАНГИДРИДОВ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ  
И ИОДИСТОГО САМАРИЯ**

Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С.,  
Чурочкина Н. А., Брандукова Н. Е.

Реакцией хлорангидридов дикарбоновых кислот (тере-, изофтальевой, 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана) и иодистого самария в ТГФ получены гомо- и сополи- $\alpha$ -дикетоны; некоторые из них растворимы в N-метил-2-пирролидоне, ДМФА, ДМАА. В результате изучения закономерностей синтеза поликетонов и модельной реакции образования дibenзоила установлено, что поли- $\alpha$ -дикетонам свойственна разнонаправленность, характеризуемая наличием в их составе (наряду с дикетонными) гидроксиметиленовых групп.

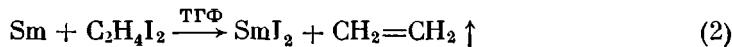
В последние годы появились сведения об эффективном синтезе ряда органических соединений с использованием некоторых двухвалентных галоидных лантанидов, являющихся мощными восстановителями [1—5]. Так, из хлористого бензоила и SmI<sub>2</sub> в среде ТГФ при комнатной температуре за несколько минут получают дibenзоил с 80%-ным выходом [4]. Основываясь на этом, можно было полагать, что использование в таких процессах бифункциональных соединений, например хлорангидридов дикарбоновых кислот, находящихся в настоящее время широкое применение в полимерной химии, откроет возможность сравнительно простого способа получения олиго- или полимерных  $\alpha$ -дикетонов



которые должны быть способны к различным химическим превращениям.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния условий реакции образования поликетонов из хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и SmI<sub>2</sub> на строение и свойства образующегося полимера. В качестве исходных выбраны хлорангидриды тере- (ХАТФ) и изофтальевой (ХАИФ) кислот — наиболее широко используемые ароматические дихлорангидриды, а также дихлорангидрид 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана (ХАГФ), различные полимеры на основе которого отличаются хорошей растворимостью в органических растворителях [6].

Учитывая новизну органических реакций с использованием SmI<sub>2</sub> и недостаточность данных о конкретных условиях их проведения, вначале была подробно изучена реакция образования дibenзоила C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — простейшего модельного соединения поли- $\alpha$ -дикетонов. Необходимый для реакции SmI<sub>2</sub> получали из металлического самария и 1,2-диiodэтана в ТГФ [4]



и использовали его, не выделяя из раствора, в реакции с хлористым бензоилом



Было установлено, как отмечено ранее [4], что основным продуктом

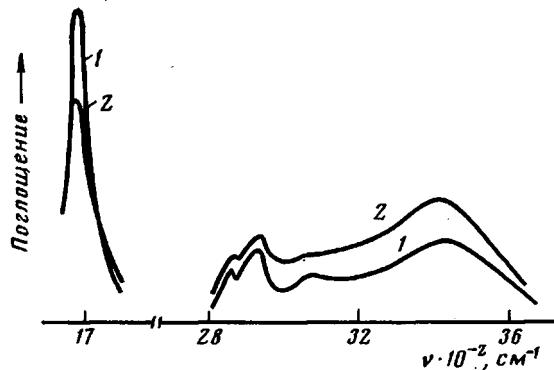
реакции является дibenзоил, наряду с которым наблюдается образование продуктов более глубокого восстановления его — бензоина  $C_6H_5COCH(OH)C_6H_5$ , гидробензоина  $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5$ . Интересным является обнаружение нами в неочищенном продукте реакции парофиноподобного продукта, отвечающего, по данным элементного анализа, температуре плавления и ИК-спектру алканам  $C_{23-25}$ . Образование алканов может быть обусловлено олигомеризацией этилена, выделяющегося при взаимодействии металлического самария с 1,2-диiodэтаном, под действием  $SmI_2$  или  $SmI_2Cl$  [7] как на стадии получения  $SmI_2$ , так и на стадии получения дibenзоила. Бензоин, гидробензоин и другие продукты восстановления дibenзоила могут образовываться в результате восстановления последнего водородом, вытесняемым  $SmI_2$  из ТГФ [3] или алканов. Поэтому используя в подобной реакции вместо хлористого бензоила дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот, можно ожидать образования разнозвездных олигомеров или полимеров, содержащих в своем составе помимо групп  $-CO-CO-$  фрагменты алканов, а также группы  $-COCH(OH)-$  и  $-CH(OH)CH(OH)-$ , способные к различным химическим превращениям.

Основываясь на данных, полученных при изучении особенностей синтеза модельного дibenзоила, изучена возможность образования поликетонов из дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и  $SmI_2$ . Это исследование проводили в основном на примере получения полимеров из ХАГФ. Было исследовано влияние на химическое строение и свойства полимера условий реакции: соотношения между ХАГФ и  $SmI_2$ , концентрации ХАГФ в растворе ТГФ, температуры и продолжительности реакции. При этом о влиянии на процесс образования полимера реакции восстановления  $\alpha$ -дикетонных групп до гидроксикетонных судили по изменению отношения интенсивностей полос поглощения групп  $CO-$  и  $OH$  в ИК-спектрах продуктов реакции.

Результаты исследования приведены в табл. 1 и на рисунке. Как видно из таблицы, на образование поликетона сильно влияет соотношение ХАГФ :  $SmI_2$  и температура реакции. Так, при проведении реакции при  $20^\circ$  с увеличением в реакционной смеси избытка  $SmI_2$  относительно ХАГФ от 2 до 5 молей на 1 моль дихлорангидрида наблюдается увеличение выхода кетона относительно продукта его восстановления (табл. 1, опыты 1—4), что может указывать на ускорение реакции образования поликетонов в таких условиях. В пользу этого предположения может свидетельствовать то, что при мольном соотношении  $SmI_2 : XAGF = 2,0 - 2,5$  (табл. 1, опыты 1, 2) определенная часть хлорангидридных групп не вступает в реакцию, на что указывает наличие полос поглощения при  $1750 - 1780 \text{ см}^{-1}$ , отвечающих колебаниям групп  $CO$  хлорангидрида, при  $2600 - 3400 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих группам  $OH$  карбоксильных групп, образующихся при выделении и очистке продукта реакции.

Таблица 1  
Влияние условий реакции на образование полимера из ХАГФ и  $SmI_2$

Опыт, №	Условия реакции			Полимер		
	мольное соотношение $SmI_2 : XAGF$	температура реакции, $^\circ C$	продолжительность реакции, мин	$\eta_{In}$ , (в МП), дл/г	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{CO}/\nu_{OH}$
1	2,0 : 1,0	20	50	0,14	1690 (CO-кетона) 1750–1780 (CO-хлорангидрида) 2600–3400 (OH)	1,24
2	2,5 : 1,0	20	50	0,15	То же	1,53
3	4,0 : 1,0	20	70	0,15	1680 (CO-кетона) 2800–3000 ( $CH_2, CH_3$ ) 3400–3500 (OH)	1,93
4	5,0 : 1,0	20	70	0,20	То же	2,09
5	2,5 : 1,0	60–65	20	0,20	»	2,54
6	4,0 : 1,0	60–65	20	0,20	»	4,52



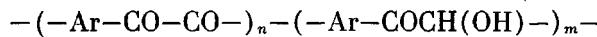
ИК-спектры полимера из ХАГФ, полученного при 60–65° за 20 мин при мольном соотношении  $\text{SmI}_2 : \text{ХАГФ} = 4,0 : 1,0$  (1) и  $2,5 : 1,0$  (2)

С увеличением в реакционной смеси избытка  $\text{SmI}_2$  до 4–5 молей на 1 моль ХАГФ (табл. 1, опыты 3, 4) в ИК-спектрах полимеров отсутствуют полосы поглощения, характерные для хлорангидридных и карбоксильных групп, появляются сильные по интенсивности полосы поглощения  $\nu_{\text{CO}}$  кетона, слабые  $\nu_{\text{OH}}$  гидроксиметиона, что наряду с количественным выходом полимеров свидетельствует о полном исчерпании ХАГФ в выбранных условиях. Таким образом, для образования поликетонов из ХАГФ и  $\text{SmI}_2$  при 20° необходим значительный избыток последнего, а именно, на каждую хлорангидридную группу ХАГФ требуется 2,0–2,5 моля  $\text{SmI}_2$ . При этом в отличие от синтеза дibenзоила, завершающегося за несколько минут, процесс образования полимера из ХАГФ при 20° продолжается 50–70 мин (о конце реакции судили по изменению окраски реакционной массы от интенсивно синей ( $\text{Sm}^{2+}$ ) до желтой ( $\text{Sm}^{3+}$ )). В то же время изучение влияния температуры реакции на образование поликетона из ХАГФ и  $\text{SmI}_2$  показало, что при 60–65° (табл. 1, опыт 5) эта реакция заканчивается за 20 мин.

Как видно из табл. 1, полученные полимеры имеют весьма низкие  $\eta_{\text{sp}}$ ; это может быть обусловлено тем, что реакция их образования протекает в сильно разбавленных растворах (концентрация ХАГФ в растворе ТГФ 0,03 моль / л). Необходимость работы с такими разбавленными растворами была связана с тем, что при большей (в 2–3 раза) концентрации ХАГФ и концентрацию  $\text{SmI}_2$  в растворе ТГФ следует увеличить соответственно в 5,0–7,5 раз (при соблюдении мольного соотношения  $\text{SmI}_2 : \text{ХАГФ} = 2,5 : 1,0$ ), при этом  $\text{SmI}_2$  выпадает из ТГФ в осадок.

Отметим, что при образовании поликетонов из ХАГФ были выделены следы парафина, но он, по-видимому, частично внедряется в полимерную цепь, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектрах полимеров полосы поглощения при  $2800–3000 \text{ см}^{-1}$ .

В аналогичных условиях (мольное соотношение  $\text{SmI}_2$  : дихлорангидрид = 2,5 : 1,0; концентрация хлорангидрида в ТГФ 0,03 моль / л; температура реакции 60–65°, продолжительность 20 мин) получены полимеры из ХАТФ и ХАИФ. По данным ИК-спектроскопии, эти полимеры содержат кетонные и гидроксиметиленовые группы. По всей видимости, это разнозвездные соолигомеры общей формулы



В табл. 2 приведены некоторые их свойства. Соолигомеры из ХАТФ растворимы лишь в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; олигомеры на основе смеси ХАТФ и ХАИФ (при их равномольном соотношении), а также из ХАИФ растворяются в N-метил-2-пирролидоне (МП), а олигомеры из ХАГФ растворяются, кроме того, в ДМАА, ДМФА, частично в ТГФ и ацетоне. Олигомеры из ХАТФ и ХАИФ не размягчаются до 270–280°, олигомер из равно-

Таблица 2

Свойства соолигомеров общей формулы  
 $-(Ar-CO-CO)_n - (Ar-COCH(OH))_m$

Ar	$\eta_{inh}$ (в МП), дл/г	$T^{\circ}$ размягч	Растворимость
	0,16 ( $H_2SO_4$ )	280	$H_2SO_4$
	0,20	270	МП
	0,17	230	МП
	0,20	250	МП, ДМФА, ДМАА

\* Олигомер получен из равномольной смеси ХАГФ и ХАИФ.

мольной смеси ХАГФ и ХАИФ размягчаются при  $230^{\circ}$ , а из ХАГФ — при  $250^{\circ}$ . Все синтезированные олигомеры аморфны.

Таким образом, из указанных дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и  $SmI_2$  в среде ТГФ в мягких условиях получены теплостойкие, растворимые в органических растворителях разнозвездные соолигомеры с реакционноспособными функциональными группами.

ХАГФ синтезировали по известной методике из 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана (т. пл. 271–273°) и свежеперегнанного тионилхлорида в присутствии катализитического количества пиридинна. Полученный продукт, очищенный перекристаллизацией из абсолютного гексана, имеет т. пл. 93,5–94,5° (92–93 [5]). ХАИФ и ХАГФ очищали вакуумной перегонкой, т. пл. их соответственно 43–44 и 83–84°, хлористый бензоил (т. кип. 195–197°), диодэтан (т. пл. 80–82°) и ТГФ (т. кип. 64,5°), очищенные известными способами, имеют константы, отвечающие литературным данным [8]. Металлический самарий марки М-1, содержащий 99,9% основного вещества (соответствует ТУ-48-4-207-72), измельчали до порошкообразного состояния с размером частиц 40–50 меш.

Дибензоил получали по методике [4]. Полученный неочищенный продукт перекристаллизовывали из этанола, при этом сначала из более разбавленного раствора отделяли парафиноподобный продукт с т. пл. 50–51° (выход 4–10%). Затем раствор немного упаривали, выделяли бело-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 122–137° (выход 5–7%) и после охлаждения фильтрата отделяли дибензоил с т. пл. 94–95° (выход 60–65%), что соответствует литературным данным [8]. В ИК-спектре парафиноподобного продукта содержатся полосы поглощения при 730, 1480  $cm^{-1}$  и триплет при 2850, 2930 и 2970  $cm^{-1}$ , отвечающие колебаниям групп  $CH_2-$  и  $CH_3-$ . Элементный анализ для  $C_{23}H_{48}$  с т. пл. 47,5°: найдено, %: C 85,17, H 14,79; вычислено, %: C 85,18, H 14,81; для  $C_{24}H_{50}$  с т. пл. 50,6° — C 85,12, H 14,88; для  $C_{25}H_{52}$  с т. пл. 54,0° — 85,22, H 14,77. Эти данные позволяют отнести парафиноподобный продукт к алканам  $C_{23-25}$  [8]. Кристаллический продукт с т. пл. 122–137°, в ИК-спектре которого имеются полосы поглощения при 1675–1680 ( $v_{CO}$ ), 2850–2930 ( $v_{CH_2, CH_3}$ ), 3400–3450  $cm^{-1}$  (вон), по-видимому, представляет собой смесь бензоина и гидробензоина.

Поли- $\alpha$ -дикетоны получали из хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и  $SmI_2$ , который брали в количестве 2–5 молей на 1 моль мономера, в растворе ТГФ, в атмосфере аргона при 20–65°, в течение 20–70 мин, при концентрации исходных мономеров 0,03 моль/л.

Анализ полученных продуктов проводили методом ИК-спектроскопии на спектрометре UR-20 в виде таблеток с КBr. Термомеханические кривые полимеров снимали по обычной методике [9] при скорости нагревания 1,5 град/мин. Температуры размягчения определяли как точку пересечения касательных к термомеханической кривой в области появления значительных деформаций полимера при напряжении 0,08 МПа.  $\eta_{inh}$  определяли для 0,05 г полимера в 10 мл МП при 25°.

В колбу с трехходовым краном и магнитной мешалкой, предварительно прокаленную в атмосфере аргона, загрузили 3,00 г (0,02 моля) порошка металлического самария и медленно при капали 2,82 г (0,01 моля) диодэтана в 100 мл ТГФ при перемешивании в атмосфере аргона при 20°. При этом получили интенсивно синий 0,1 м. раствор  $SmI_2$  в ТГФ. К нему при 60–65° за 20 мин при капали раствор 1,073 г (0,0025 моля) ХАГФ в 10 мл ТГФ. В конце при капывания раствора ХАГФ наблюдали изменение окраски реакционной массы от синей ( $Sm^{2+}$ ) до желтой ( $Sm^{3+}$ ). Полимер выделяли осаждением в 0,1 н.  $HCl$ , отфильтровывали, промывали на фильтре многократно 0,1 н.  $HCl$ , затем водой до нейтральной реакции и спиртом,

сушили в вакууме при 60°. Выход полимера количественный,  $\eta_{1\text{H}}$  0,2 дл/г. В ИК-спектре полимера имеются полосы поглощения при 1680–1700 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 2800–3000 ( $\nu_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$ ) и при 3400–3500  $\text{cm}^{-1}$  (вон).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Girard J. P., Namy J. L., Kagan H. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 8. P. 2693.
2. Namy J. L., Girard J. P., Kagan H. B. // Nouv. J. Chim. 1977. V. 1. № 1. P. 5.
3. Kagan H. B., Namy J. L., Girard J. P. // Tetrahedron. Suppl. 1981. № 9. P. 175.
4. Girard J. P., Couffignal R., Kagan H. B. // Tetrahedron Letters. 1981. V. 22. № 40. P. 3959.
5. Souuppe L., Namy J. L., Kagan H. B. // Tetrahedron Letters. 1984. V. 25. № 27. P. 2869.
6. Лившиц Б. Р., Дымшиц Т. Х., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л. // ЖВХО им. Менделеева. 1966. Т. 11. № 4. С. 469.
7. Редкие земли в катализе/Под ред. Рубинштейна А. М. М., 1972. С. 129.
8. Utermark W., Schicke W. Schmelzpunkttabellen Organischer Verbindungen. Berlin, 1963.
9. Цетлин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10.II.1986

## SYNTHESIS OF POLYKETONES FROM AROMATIC DICARBOXYLIC ACIDS CHLORIDES AND SAMARIUM IODIDE

Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Ya. S.,  
Churochkina N. A., Brandukova N. Ye.

### Summary

Homo- and copoly- $\alpha$ -diketones have been synthesized by reaction of dicarboxylic acids (tere-, isophthalic, 2,2-bis-(*p*-carboxyphenyl)hexafluoropropane) chlorides and samarium iodide in THF. Some of these products are soluble in N-methyl-2-pyrrolidone, DMFA, DMAA. The study of regularities of polyketones synthesis and of model reaction of dibenzoyl formation shows the existence of unit type heterogeneity of poly- $\alpha$ -diketones characterized by the presence of hydroxymethylene groups (besides diketone ones) in their chains.