

УДК 541.64:547.322

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА И ПОЛИ-2-ХЛОР-3-ОКСОБУТАНИЛЕН-2-ХЛОР-2-БУТЕНИЛЕНА С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ

© 1996 г. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, Р. А. Аракелян

Ереванский государственный университет
375049 Ереван, ул. Алек Манукяна, 1

Поступила в редакцию 28.01.95 г.

Исследовано взаимодействие эпоксидированного полихлоропрена, поли-2-хлор-3-оксобутанилен-2-хлор-2-бутенилена, 1-фенил-2,3-эпокси-3-хлорбутена и 4-фенил-3-хлор-2-бутинона с диэтилентриамином. Показано, что хлорэпоксидные и 2-хлоркетоновые группы превращаются в 1,4,6-триазабицикло(3,3,1)нонановые и 1-β-аминоэтил-1,2,5,6-тетрагидропиразиновые группы. Водные растворы полимеров являются полизелектролитами.

Полимеры, содержащие аминогруппы, получают в основном путем полимераналогичных превращений, например, из полиакриламида, полинитростирола, полихлорметилстирола [1, 2], из эпоксида полибутадиена и полизопрена [3 - 6], а также путем полимеризации N-виналацетамида и винилпроизводных азотсодержащих гетероциклов [1].

С целью синтеза новых азотсодержащих полимеров, потенциально пригодных в качестве ионитов, комплексонов, полизелектролитов и т.п., нами исследовано взаимодействие эпоксидированного полихлоропрена – поли-2-хлор-2,3-эпоксибутанилен-2-хлор-2-бутенилена (ЭПХ) и поли-2-хлор-3-оксоБутанилен-2-хлор-2-бутенилена (ПХОБ) с диэтилентриамином. При использовании большого избытка амина получаются растворимые в воде полимеры. Согласно ИК-спектрам полимеров, они не содержат эпоксидных и кетогрупп, а содержат группы NH (3230 - 3300 и 1610 см⁻¹), имеют слабое поглощение при 1640 - 1660 см⁻¹ (вероятно, это группы C=C и C=N), группы CH₂, CH (2880 - 2890 и 2930 - 2950, 1480 - 1500, 1360 см⁻¹) и пиперазиновое кольцо (1020 - 1040 см⁻¹).

Для более точного определения структуры полимера исследована реакция низкомолекулярных соединений: 1-фенил-2,3-эпокси-3-хлорбутана и 4-фенил-3-хлор-2-бутинона с диэтилентриамином. Продуктом обеих реакций является 5-метил-9-бензил-1,4,6-триазабицикло(3,3,1)нонан.

Образование этого соединения подтверждается ИК- и ПМР-спектрами. ИК-спектр: NH (3270 - 3300, 1670 см⁻¹), C₆H₅ (3030 - 3060, 3090, 1600, 1500, 700 - 710 см⁻¹), CH₂, CH, CH₃ (2980, 2820, 1400, 1340, 1170, 1130 см⁻¹), пиперазиновое кольцо (1280, 1040, 995, 970 см⁻¹) и C=N (670 см⁻¹, очень малая интенсивность) [7]. Последнее поглощение указывает на присутствие в равновесной системе соединения I в очень малом количестве. ПМР-спектр в CCl₄ (δ , м. д.): сдвиги протонов *a* - 2.64, *b* - 3.06, тип A₂B₂, *J_{ab}* = 14 Гц, $\Delta\nu/J_{ab}$ = 3; сдвиги протонов *c* - 1.26 (c) [8], *d* - 3.3, *e* - 2.84, тип A₂B *J_{de}* = 9 Гц, $\Delta\nu/J_{de}$ = 5.1; сдвиг протона *f* = 7.06 (c), NH - 2.7 - 2.9. Сдвиги *a* и *b* протонов отнесены на основании спектра N-метилпиперазина [9]. Полученное соединение в трифтормукусной кислоте имеет сдвиг протонов групп CH₃ 1.67 м. д., а ее соль, полученная с хлоридом водорода, имеет поглощение группы C=N при 1640 - 1660 см⁻¹, NH⁺ - при 2510 - 2570 см⁻¹, NH⁺ - при 3370 - 3430 и 1300 см⁻¹, тетрагидропиразинового кольца - при 1060, 960 - 989 см⁻¹. Последние данные показывают, что 5-метил-9-бензил-1,4,6-триазабицикло(3,3,1)нонан, взаимодействуя с кислотами, превращается в соль N-β-аминоэтил-2-бензил-3-метил-1,2,5,6-тетрагидропиразина.

Таким образом, возможно равновесие между соединениями I и II. После перегонки равновесие

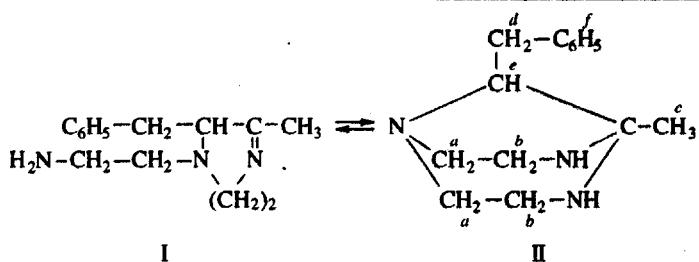
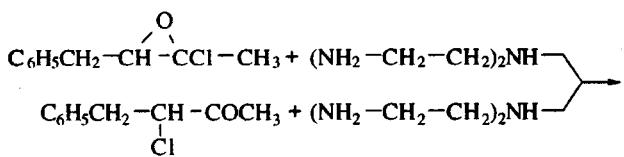
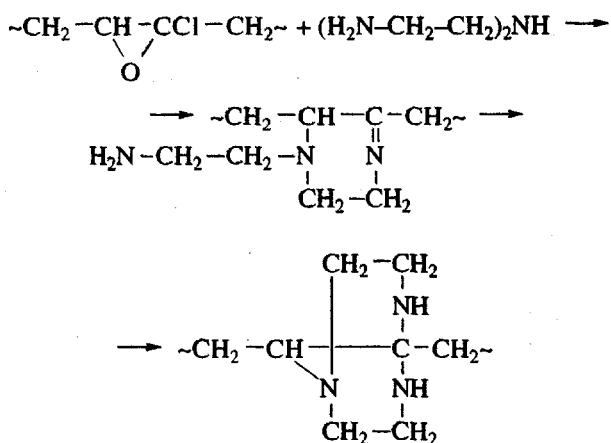


Таблица 1. Взаимодействие ЭПХ с диэтилентриамином в растворе

[ЭПХ] × 10 ² , моли	Выход		Процент эпоксидирования	
	г	%	по брому* (±5%)	по азоту
1.8	2.60	98	92	86
1.4	—	—	92	77
0.56	0.80	89	90	82
1.04	1.72	100	89	85
0.27	0.40	90	88	87
0.17	0.25	83	78	82
1.5	2.50	87	76	70
1.9	3.40	88	62	63
0.8	2.80	85	25	23
0.16	0.86	97	18	20

* По методике [12].

сдвинуто в сторону бициклогетиленов, а в кислой среде – в сторону тетрагидропиразина. На основании полученных данных можно заключить, что в случае реакции ЭПХ и ПХОБ с диэтилентриамином образуются 5,9-диметилен-1,4,6-триазабицикло(3.3.1)нонановые и 2,3-диметилен-1-β-аминоэтил-1,2,5,6-тетрагидропиразиновые звенья.



Полимеры, содержащие такие звенья, в литературе неизвестны. Были получены ЭПХ и ПХОБ с разным процентом превращения хлорпреноевых звеньев и исследована их реакция с диэтилентриамином (табл. 1, 2). Из полученных данных следует, что α-хлоркетоновые и эпоксидные группы почти количественно превращаются в тетрагидропиразиновые единицы. В зависимости от содержания тетрагидропиразиновых (триазабициклононановых) единиц полученные полимеры растворяются или не растворяются в воде. Ра-

Таблица 2. Взаимодействие ПХОБ с диэтилентриамином в растворе

[ПХОБ] × 10 ² , моли	Выход, г	Процент превращения хлорпреноевых звеньев	
		по брому (±5%)	по азоту
0.2	0.26	69	76
0.3	0.44	66	56
0.6*	1.25	55	46
1.2*	2.4	50	50
1.2**	2.8	45	37
0.3	0.6	50	53
—	0.19	—	49
—	0.19	—	48
0.43	0.10	50	60
0.22	0.51	46	50
0.18	0.44	42	48
0.5	1.4	40	36
0.15	0.50	30	31

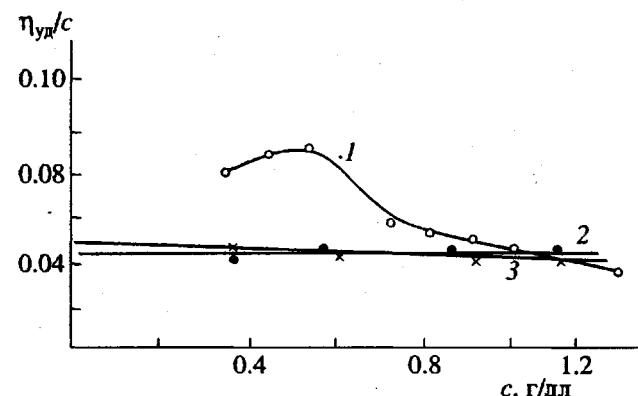
* На 1 моль ПХОБ использовано 2 моля диэтилентриамина.

** Использовано 1.4×10^{-2} моля диэтилентриамина.

творимые в воде полимеры ведут себя как полиелектролиты (рисунок). В растворе 0.1 N и 1 N хлорида водорода полиелектролитное набухание молекулы не происходит несмотря на то, что полимер в результате образования соли с аминогруппами становится более заряженным. Выпрямление зависимости приведенной вязкости от концентрации происходит вследствие высокой ионной силы раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали полихлорпрен марки "Нарит" или синтезировали из хлорпрена по методике [10]. Полимер переосаждали спиртом из раствора в бензоле или хлороформе. ЭПХ получали



Зависимость η_{ud}/c от c для полимера, содержащего 60 мол. % 5,9-диметилен-1,4,6-триазабицикло(3.3.1)нонановых звеньев: 1 – в воде, 2 – в 0.1 N HCl, 3 – в 1 N HCl.

по методике [11], ПХОБ – как в работе [12], 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутан – как в работе [13], 4-фенил-3-хлор-2-бутанон – как в работе [14]. Диэтилентриамин (ч.) использовали после перегонки в вакууме.

ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20 в виде пленок или таблеток с КВг. ПМР-спектры снимали на приборе “Тесла В8-497” с частотой 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС.

Взаимодействие эпоксидированного полихлоропрена и поли-2-хлор-3-оксобутенилена с диэтиленetriамином

К спиртовому раствору диэтилентриамина добавляли бензольный раствор ЭПХ или ПХОБ (на 1 моль эпоксидных или α -хлоркетоновых групп брали 4 моля диэтилентриамина, а на 1 г диэтилентриамина – 1.3 мл спирта). Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 4 дня, затем кипятили на водяной бане с обратным холодильником 16 ч. Полимер осаждали эфиrom, растворяли в спирте или в смеси спирт–хлороформ и хорошо перемешивали с поташом до отсутствия в растворе хлорид-ионов или добавляли эквивалентное количество едкого калия в спиртовом растворе. Раствор фильтровали, полимер осаждали эфиrom, промывали бензолом, переосаждали еще раз и высушивали при 50°C в вакууме до постоянной массы.

5-Метил-9-бензил-1,4,6-триазабицикло(3.3.1)нонан

Получение из 1-фенил-2,3-эпокси-3-хлорбутина. В круглодонную колбу, содержащую раствор 14 г (0.14 моль) диэтилентриамина в 14 мл спирта, постепенно прибавляли 6.2 г (0.034 моль) 1-фенил-2,3-эпокси-3-хлорбутина при охлаждении водой. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 1 день, после чего кипятили на водяной бане с обратным холодильником в атмосфере аргона 19 ч. Затем в реакционную смесь добавляли 2 г гидроокиси калия в 10 мл спирта,

фильтровали и фильтрат высушивали поташом. Остаток перегоняли, собирая фракцию с температурой кипения 121 – 156°C/0.4 кПа (выход 5.42 г/79.7%) и повторно перегоняли, собирая фракцию при 123 – 126°C/0.4 кПа (выход 3.5 г/44.4%, $n_D^{20} = 1.5603$).

Получение из 4-фенил-3-хлор-2-бутанона. Реакцию проводили по той же методике. Из 16 г (0.156 моль) диэтилентриамина, 16 мл этилового спирта, 7.2 г (0.039 моль) 4-фенил-3-хлор-2-бутанона получили 4.63 г продукта; после повторной перегонки $T_{\text{кип}} = 123 - 126^{\circ}\text{C}/0.4$ кПа, выход 3.2 г (37.2%), $n_D^{20} = 1.5608$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия. 1974. Т. 2.
2. Полимеры специального назначения / Под ред. Иса Н., Табуси И. М., 1983. С. 32.
3. Кирличев В., Якубчик А., Магльши Г. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 10. С. 2347.
4. Lye P.H., Toh H.K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984. V. 22. № 6. Р. 327.
5. Пат. 27.32736 ФРГ // РЖХим. 1979. 24Т757п.
6. Пат. 200.81250 Великобритания // РЖХим. 1980. 14Т536п.
7. Физические методы в химии гетероциклических соединений. Л.: Химия, 1960.
8. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983.
9. High Resolution NMR Spectra Catalog. 1962. USA. Spectrum 119.
10. Серенсон У., Кембел Т. Препаративные методы химии полимеров. М.: 1963.
11. Дургарян А.А., Есаян Г.Е., Аракелян Р.А., Григорян А.С. А. с. 1003527 СССР. 1982.
12. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Адамян А.Т. // Арм. хим. журн. 1991. Т. 44. № 9/10. С. 560.
13. Дургарян А.А., Титанян А.С. // Изв. АН АрмССР. 1960. Т. 13. № 4. С. 263.
14. Дургарян А.А., Есаян Г.Е. // Арм. хим. журн. 1977. Т. 30. № 7. С. 592.

Reaction of Epoxidized Poly(chloroprene) and Poly(2-chloro-3-oxobutylene-2-chloro-2-butylene) with Diethylenetriamine

A. A. Durgaryan, Zh. N. Terlemezyan, and R. A. Arakelyan

Yerevan State University
ul. Alek Manukyan 1, Erevan, 375049 Armenia

Abstract—The reaction of epoxidized poly(chloroprene), poly(2-chloro-3-oxobutylene-2-chloro-2-butylene), 1-phenyl-2,3-epoxy-3-chlorobutene, and 4-phenyl-3-chloro-2-butanone with diethylenetriamine was studied. It was shown that chloroepoxy and 2-chloroketone groups transform into 1,4,6-triazabicyclo[3.3.1]nonane and 1- β -aminoethyl-1,2,5,6-tetrahydropyrazine groups. Aqueous solutions of the polymers behave as polyelectrolytes.