

УДК 541.64.547.421

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДА ПОЛИХЛОРОПРЕНА С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

© 1997 г. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Ж. Н. Терлемезян, Н. А. Дургарян

Ереванский государственный университет. Химический факультет  
375049 Ереван, ул. А. Манукяна, 1

Поступила в редакцию 28.02.96 г.  
Принята в печать 28.04.97 г.

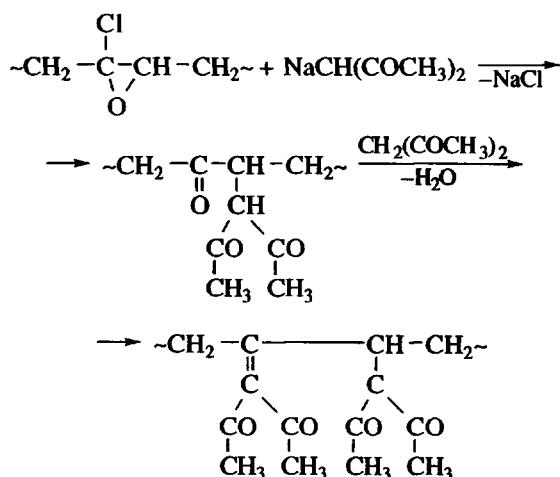
При взаимодействии эпоксида полихлорпрена и 1-фенил-2,3-эпокси-3-хлорбутана (модельное соединение) с ацетилацетоном хлорэпоксидные группы превращаются в 3-ацетил-3,5-пентандионовые и 3,6-диацетил-4-октен-2,7-дионаевые. Полученные соединения обладают способностью к образованию комплексов с ионами металлов.

Известно, что ацетилацетон ( $\text{AcAc}$ ) и другие  $\beta$ -дикетоны являются хорошими комплексообразователями для ионов металлов. Ацетилацетонаты металлов представляют собой неионные соединения и хорошо растворяются в органических растворителях.  $\beta$ -Дикетоны применяют в органическом синтезе, аналитической химии для определения некоторых ионов металлов [1] и в качестве катализаторов [2]; их используют для синтеза металлоорганических полимеров путем координации дикетоновых групп с ионами металлов [3].

С целью получения полимеров, содержащих ацетилацетонильные группы, в настоящей работе исследована реакция ацетилацетоната натрия с эпоксидом полихлорпрена (ЭПХ) и изучено взаимодействие СН-кислот с хлороксировановыми соединениями. ЭПХ получали из полихлорпрена марки "Наирит" по методике [4].

При изучении реакции ЭПХ с  $\text{AcAc}$  на 1 моль хлороксировановых групп использовали от 1 до 4 молей  $\text{AcAc}$  и 1 моль натрия. После прекращения реакции титрованием  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HO}^-$ -ионов определяли процент превращения хлороксировановых групп. При избытке  $\text{AcAc}$  и при нагревании реакционной смеси 38 ч превращение хлороксировановых групп достигает 95% (табл. 1). В некоторых случаях, после установления нейтральной среды, процесс продолжен в условиях реакции Кневенагеля. Судя по ИК-спектрам, полимеры, полученные в различных условиях, мало отличаются друг от друга. Конденсация  $\text{AcAc}$  с кетогруппой проте-

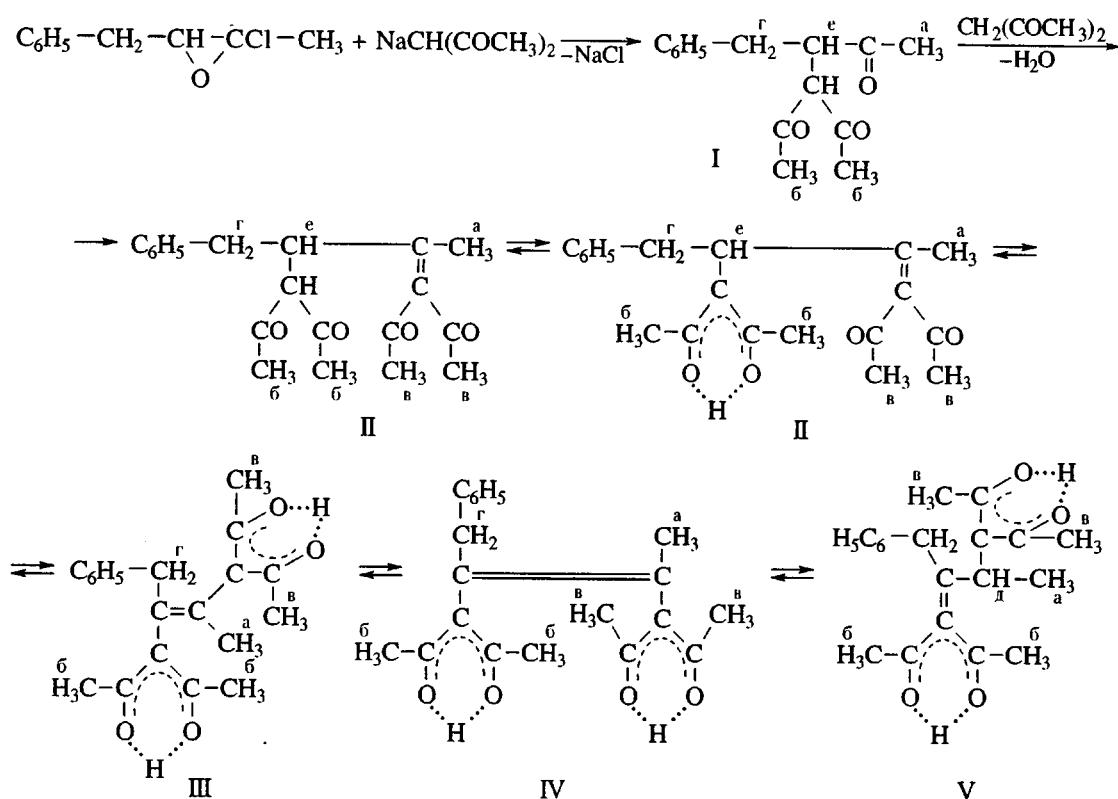
кает параллельно реакции эпоксидной группы с ацетилацетонатом натрия по следующей схеме:



При мольном соотношении  $\text{AcAc}$  : хлороксировановые группы 3 : 1 и более полученные полимеры характеризуются следующими полосами поглощения в ИК-спектре: 3300–3500(OH), 1710–1740(C=O), 1610–1630(C=C), 1240–1270(=C–O), 2930–2950, 2860, 1430–1460, 1360–1380  $\text{cm}^{-1}$  (алифатические СН-связи). В ПМР-спектре (в  $\text{CDCl}_3$ ) имеются неразрешенные, широкие сигналы при  $\delta = 1.8$ –3 и 3.8–4.7 м.д. и плечо при 2.1–2.3 м.д. Плечо соответствует сигналу протонов  $\text{CH}_3$ -групп, а сигналы при 1.8–3.0 и 3.8–4.7 м.д. относятся к протонам  $\text{CH}_2$ - и СН-групп соответственно.

С целью получения более подробных данных о взаимодействии хлороксировановых групп с  $\text{AcAc}$  исследована его реакция с низкомолекулярным модельным соединением – 1-фенил-3-хлор-2,3-

эпоксибутаном (получали по методике [5]) в диоксане и в ДМСО. Реакция протекает по схеме



Образование 3,6-диацетил-4-бензил-5-метил-4-октен-2,7-диона (II), его изомеров (III, IV и V) и кетоэнольных таутомерных форм подтверждается данными ПМР-спектров в  $\text{CCl}_4$ : на 5 аромати-

Таблица 1. Взаимодействие ЭПХ с AcAc. Продолжительность реакции при комнатной температуре 1 ч

Образец	ЭПХ		AcAc, ммоли	Диоксан, мл	Продолжительность реакции, ч		Степень превращения по анализу на $\text{Cl}^-$ и $\text{OH}^-$ -ионы, %	Выход, г		Найдено, %		
	степень эпоксидирования, %	количество, г			при нагревании	в условиях реакции Кневенагеля		растворимой части	неравторимой части	C	H	
1	97	4.5*	19.5	197	34	38	95	5.4**	—	64.3	6.9	
2	90	4.0	15.9	105	30	38	92	5.7	—	63.2	6.8	
3	90	3.6	14.0	94	27	38	18.3	—	4.8	—	62.3	6.4
4	79	1.2	6.4	11	9	20	—	47	0.6	0.9	59.0	6.5
5	79	1.5	7.5	12	10	33	—	60	0.6	0.8	61.1	6.3
6	79	1.2	6.4	32	9	20	6	—	1.0	0.2	62.0	6.7
7	51	4.0	20.0	65	18	38	—	90	3.8	—	61.7	6.6
8	51	1.5	8.0	24	11	38	18.3	—	1.1	0.1	60.8	6.7
9	47	1.0	4.7	25	7	6****	23.0	—	1.0	—	62.6	6.5***

\*  $[\eta] = 0.14 \text{ дL/g}$ , бензол,  $25^\circ\text{C}$ .

\*\*  $[\eta] = 0.14 \text{ дL/g}$ , хлороформ,  $25^\circ\text{C}$ .

\*\*\* Содержание  $\text{Cl}$  10.2%.

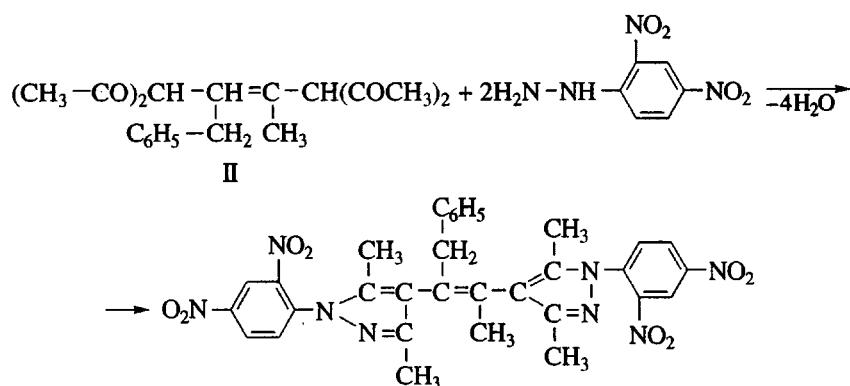
\*\*\*\* Только при комнатной температуре.

ческих протонов имеется около 17 алифатических протонов, сигналы которых расположены в интервале 0–7 м.д. На основании расчетных значений сдвигов и их сопоставлении со сдвигами известных соединений, мультиплетности и интенсивности сделаны следующие отнесения. В случае енольных форм монозамещенных AcAc для соединения II: а – 1.75(с), б – 2.01(с) или 2.03(с), в – 1.85(с), г – 3.04 (вероятно дуплет)  $J = 3.02$  Гц. Для соединения III: а – 1.52(с), б и в – 2.22(с) и 2.36(с), г – 3.74(с). Для соединения IV: а – 1.52(с), б и в – 2.03(с) и 2.01(с), г – 4.04(с). Для соединения V: а – 1.12(д), ( $J_{\text{a},\text{d}} = 2.9$  Гц), б и в – 1.98(с), 2.01(с), 2.03(с), г – 3.9(с), д – 3.45(кв). В случае кетоформ AcAc  $\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$ , наблюдали следующие сигналы: 4.82–4.96(с), 2.58(с), 2.56(с), 2.62(с) и 2.4(с).

На основании данных по интенсивностям сигналов рассчитано относительное содержание

этих соединений в смеси: 9, 66, 4 и 21% для соединений II–V соответственно. При расчете принимали, что *транс*-изомер стабильнее *цикло*-изомера. Содержание енольных форм составляет 80–90% от общего количества. В ИК-спектрах продуктов содержатся следующие полосы: 3400–3500 (ОН), 1700–1710, 730 (C=O несопряженная), 1660 (C=O сопряженная) 1625, 1610 (C=C), 1250 (=C–O), 3090, 3070, 3030, 1600, 1500, 750, 710 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2930, 2860, 1450, 1410, 1370 см<sup>-1</sup> (CH алифатическая).

При взаимодействии соединения II с 2,4-динитрофенилгидразином образуются два соединения, которые имеют одинаковый состав, почти идентичные спектры, но разную растворимость и  $T_{\text{пл}}$ . Как и следовало ожидать,  $\beta$ -дикетонатные группы превращаются в пиразольные циклы, существующие в виде *цикло*- и *транс*-изомеров [6]:



В ИК-спектрах этих соединений отсутствуют полосы при 1650–1800 см<sup>-1</sup> (C=O), но имеются полосы, характерные для пиразольного кольца при 1620, 1590, 1530, 1460, 1470 и 925 см<sup>-1</sup>.

В реакции ЭПХ с AcAc при соотношении реагентов 1 : 1 кроме растворимых продуктов происходит образование нерастворимого полимера как результат сшивания макромолекул за счет реакции AcAc с двумя эпоксидными группами. Для подтверждения возможности этого процесса исследована реакция AcAc с двумя молями 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана в спирте по известной методике [7]. При этом наряду с соединением I получен 1-фенил-2-этокси-3-бутанон, т.е. продукт реакции эпоксида с этилатом натрия. Образование этого побочного продукта в спиртовой среде мешает получению дизамещенного AcAc.

Продукты взаимодействия ЭПХ с AcAc образуют комплексы с Cu<sup>2+</sup> в ДМФА и очень медленно поглощают ионы меди из водного раствора (табл. 2). Комплексы как правило растворимы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры переосаждали из бензольного раствора спиртом. 1-Фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутан

получали по методике [5], AcAc квалификации ч. д. а. перед использованием перегоняли. Растворители очищали обычным образом. ИК-спектры снимали на приборе UR-20, ПМР-спектры – на приборе “Тесла BS-497”, 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС.

### Взаимодействие ЭПХ с AcAc

В круглодонной колбе в смеси диоксан–AcAc при нагревании и перемешивании растворяли натрий, затем прибавляли бензольный раствор ЭПХ (на 1 моль осново-эпоксида использовали

Таблица 2. Комpleксы полимера с Cu<sup>2+</sup> в ДМФА и сорбционная обменная емкость (СОЕ) по CuSO<sub>4</sub>

Образец	Поглощенное количество Cu <sup>2+</sup> в ДМФА, мэкв/г	СОЕ по 0.1 N CuSO <sub>4</sub> , мэкв/г
1	4.7	–
2	3.9	3.6
3	3.1	2.9
8	2.4	2.3

1 моль натрия), некоторое время выдерживали при комнатной температуре, затем кипятили на водяной бане, обрабатывали водой или на 1 осново-моль эпоксида прибавляли 0.1 моль  $\beta$ -аланина, 0.2 моля уксусной кислоты и 300 мл бензола и киптили, отгоняя воду. Реакционную смесь вновь обрабатывали водой, отделяли водный слой, 3 раза экстрагировали хлороформом, а органический слой промывали водой до нейтральной реакции. В водной части определяли  $\text{Cl}^-$ - и  $\text{OH}^-$ -ионы. Из раствора в хлороформе осаждали полимер эфиром и дважды переосаждали. Продукт сушили в вакууме при 100°C.

#### *Взаимодействие 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана с AcAc в ДМСО*

В трехгорлой колбе в смеси 12.6 мл ДМСО и 12.0 г (0.12 моля) AcAc растворяли 0.7 г (0.03 моля) натрия, прибавляли 5.7 г (0.03 моля) 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана и оставляли при комнатной температуре 24 ч, затем нагревали при 90° 18 ч. В реакционную смесь добавляли воду, отделяли водный слой и экстрагировали эфиром. Органическую часть промывали водой и высушивали сульфатом натрия. После повторной перегонки получили фракцию с  $T_{\text{кип}} = 139-144^\circ/0.4 \text{ кПа}$ , 2.2 г (22.4%),  $n_D^{20} = 1.5352$ .

Найдено, %: C 72.9; H 7.5.

Для  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$

вычислено, % C 73.2; H 7.3.

Из 0.2 г этой фракции и 2,4-динитрофенилгидразина по описанию [6] получали две фракции 1-фенил-2,3-ди(2,4-динитрофенил-3,5-диметил-3-пиразолил)-2-бутена. Первая фракция, перекристаллизованная из спирта (0.11 г), имела  $T_{\text{пп}} = 122-126^\circ$ .

Найдено, %: C 59.0; H 4.1; N 17.3.

Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_8$   
вычислено, % C 58.9; H 4.3; N 17.3.

Вторая фракция, перекристаллизованная из водного спирта (0.22 г), имела  $T_{\text{пп}} = 57-59^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: C 58.7; H 4.4; N 16.9.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Современная химия координационных соединений / Под ред. Льюиса Дж., Уилкинса Р. М., 1963. С. 357.
- Полимеры специального назначения // Под ред. Иса Н., Табуси И. М.: Мир, 1983. С. 87.
- Коттер Р., Матинер М. Полициклизация. М.: Мир, 1973. С. 237.
- Дургарян А.А., Есаян Г.Е., Аракелян Р.А., Григорян А.С. А.с. 1003527 СССР. 1982.
- Дургарян А.А., Титанян С.А. // Изв. АН АрмССР. Химия, 1960. Т. 13. № 4. С. 263.
- Вайбель С. Идентификация органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С. 102, 107.
- Препартивная органическая химия. М.: Госхимиздат, 1959. С. 627.

#### Reaction of Epoxidized Polychloroprene with Acetylacetone

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

Department of Chemistry, Yerevan State University,  
ul. A. Manukyan 1, Erevan, 375049 Armenia

The reactions of epoxidized polychloroprene and 1-phenyl-2,3-epoxy-3-chlorobutane (model compound) with acetylacetone lead to the transformation of chloroepoxy groups into 3-acetyl-3,5-pentanedione and 3,6-diacetyl-2-octene-2,7-dione groups. The compounds prepared show the ability to form complexes with the metal ions.