

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДА ПОЛИХЛОРОПРЕНА
И ПОЛИ/1-ХЛОР-2-БУТАНБУТАНОНИЛЕНА, 2-ХЛОР-1-
-БУТЕНИЛЕНА/ С ВИННОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ СОЛЯМИ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 VIII 1996

Исследованы реакции эпоксида полихлоропрена и поли/1-хлор-2-бутанбутанонилена, 2-хлор-1-бутенилена/ с Д(+) – винной кислотой и ее солями; разработан способ получения поли/1-бутанон-2-ил тартрат-1,4-диил, 1-хлор-1-бутен-1,4-диил/ных полимеров. Исследована зависимость R_{Ka} от степени диссоциации полученных полимеров.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 15.

Дисимметричные полимеры используются для расщепления рацематов на оптически активные компоненты. Они используются также в качестве катализаторов в асимметрическом органическом синтезе [1-11].

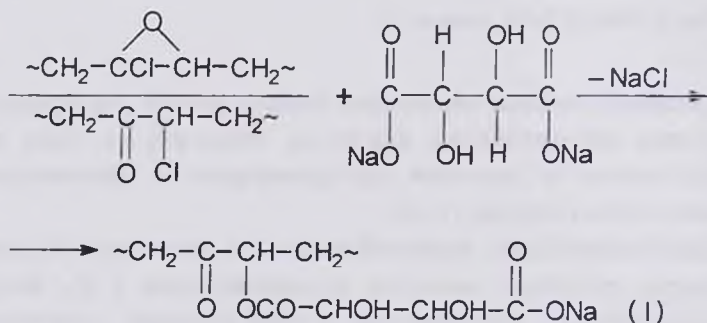
Дисимметричные ионнообменные и комплексообразующие полимеры получают методом полимеризации [1,8], введением дисимметричных компонентов в уже готовую макромолекулу [1-10] и методом поликонденсации [2,8,10]. При получении дисимметричных соединений методом полимер-аналогичных превращений в качестве высокомолекулярных соединений использованы: сополимеры стирола с п-дивинилбензолом [1,3,9,10], линейный полиэтиленимин [10], агароза [9], поливинилпиридин [3], кремнезем [11], полиакрилоилхлорид [12] и др.

В качестве готовых полимеров для получения дисимметричных полимеров до сих пор не были использованы эпексид полихлоропрена (ЭПХ) и поли/1-хлор-2-бутанонилена, 2-хлор-1-бутенилен/ (ПХБ). Имея ввиду высокую реакционность этих соединений мы считаем, что они являются очень перспективными для присоединения к ним оптически активных подвесок.

Нами исследована реакция ЭПХ и ПХБ с одним из доступных, оптически активных соединений Д/+/ винной кислоты. В качестве оптически активных низкомолекулярных соединений использованы оптически активные соединения, содержащие гидроксигруппы, амино- и карбоксильные группы, аминокислоты и др. [1-7]. Д-винная кислота в качестве селектора лучше, чем α-аминокислоты [1].

Реакции ЭПХ и ПХБ с винной кислотой и виннокислым натрием проведены в хлороформе, ацетоне и бензоле. Получены растворимые полимеры, следовательно, во время реакции сшивание не происходит. В зависимости от содержания виннокислых единиц в полимере они растворяются в водных растворах щелочей.

При взаимодействии ЭПХ и ПХБ с винной кислотой и ее натриевой солью образуются 1-бутанон-2-ил тартрат-1,4-диильные единицы.

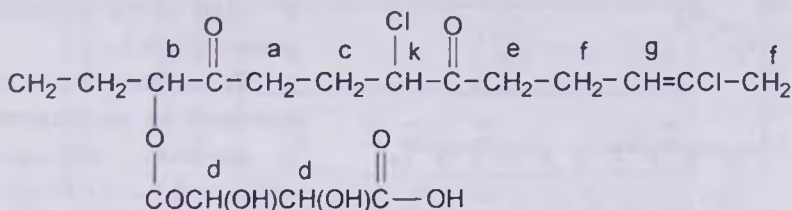


Образование моноэфира винной кислоты доказывается следующими данными: полученные поликислоты титруются в растворе ДМФА метанольно-бензольным раствором метилата натрия.

В ИК спектрах имеются (пленка) следующие полосы поглощения, см^{-1} : 3300-3500 (ОН), 2980, 2880 (пл), 1450, 1330, 720 (СН),

1720, 1680 (C=O), 1625 (=C-O), 1160-1230, 1100 и 1000 (C-O). Спектр ПМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1,66-2,00 (с и f), 2,06-2,60 (а и е), 2,96 (ОН), 4,20-4,76 (d, b и k), 5,40-5,70 (g).

В полученном полимере имеются следующие повторяющиеся звенья:



При взаимодействии ЭПХ с водным раствором виннокислого натрия в хлороформе в присутствии катамина АВ процент превращения хлороксиановых групп в сложноэфирные ниже, чем в его отсутствие (табл.1). В случае использования в качестве растворителя смеси бензола с ДМФА процент превращения немного ниже, чем в случае хлороформа. В случае 80-90% эпексидированных полихлоропренов процент превращения достигает 80%, а в случае 50% и ниже почти количественно превращаются в сложноэфирные группы.

Исследована реакция ПХБ с виннокислым натрием (табл.1) в бензоле, в присутствии катамина АВ и в ДМФА. В последнем случае % превращения несколько выше.

Исследовано также взаимодействие ЭПХ с винной кислотой в присутствии гидрокарбоната калия в хлороформе, ацетоне и бензоле (табл.2). В ацетоне и хлороформе процент превращения хлороксиановых групп в сложноэфирные выше, чем в бензоле.

Полученные полимеры проявляют слабокислотные полиэлектролитические свойства. Как и для других слабокислотных полиэлектролитов [12], имеется зависимость P^{Ka} от степени диссоциации α (рис.), где Ka — кажущаяся константа диссоциации.

Растворы полимеров в ДМФА титрованы метилатом натрия, растворенным в смеси метанола и бензола [13]. Из приведенной зависимости P^{Ka} от α следует, что не происходит сильных конформационных переходов в течение титрования. Интересно, что P^{Ka} в случае Д/+/ — винной кислоты в ДМФА и в случае

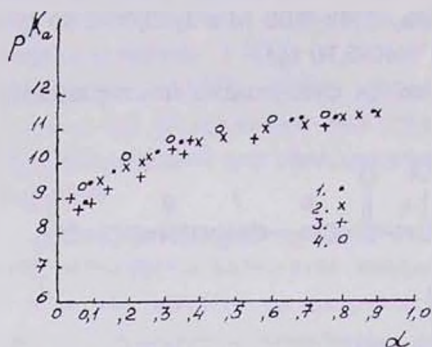


Рис. Зависимость pK_a от степени диссоциации α : 1 — табл.1, вещество №9; 2 — табл.1, вещество №12; 3 — табл.2, вещество №4; 4 — табл.2, вещество №5.

ожидать, не всегда ионный обмен является количественным (табл. 1 и 2).

Экспериментальная часть

Для получения ЭПХ и ПХБ использованы полихлоропрены марки "Наирит". Полимеры переосаждены из бензольного или хлороформного раствора спиртом. ЭПХ и ПХБ получены из полихлоропрена известными методами [14,15]. Растворители марки "ч.д.а", Д/+-винная кислота и ее соли марки "ч." использованы без очистки. ИК спектры сняты на приборе "UR-20", ПМР спектры — на приборе "Тесла BS-497", 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС.

Взаимодействие ЭПХ и ПХБ с Д/+-винной кислотой и ее солями. В круглодонную колбу помещали раствор ЭПХ или ПХБ, винную кислоту и ее соли, а в некоторых случаях прибавляли катамин АВ или ДМФА. В случае использования винной кислоты прибавляли также бикарбонат калия. Реакционную смесь некоторое время перемешивали при комнатной температуре, затем кипятили на водяной бане с обратным холодильником, после чего реакционную смесь отфильтровывали, осадок обрабатывали до нейтральной реакции. Переосаждали полимер из ДМФА или хлороформного раствора спиртом или смесью бензола с гексаном (табл.1,2).

полимеров вначале, без добавления метилата натрия, почти совпадают: pK_a винной кислоты равно 8,1, а среднее значение pK_a для 10-ти полимеров равно $8,2 \pm 0,3$.

В случае полимеров, которые не растворяются в щелочах, определены СОЕ по 0,1 N КОН и 0,05 N CuSO_4 (табл.1,2) и на их основе определены % превращения эпоксидных групп. Как и можно было

Взаимодействие ЭПХ и ПХБ с виннокислым натрием

Растворитель	К-во р-ра, мл	ЭПХ			Натрий виннокислый		Вода, мл	Продолжительность реакции φ , при		Выход, г	Найдено, %		СОЕ мэкв/г по		% превращения по	
		% эпокси-рования	Количество		г	моль · 10 ²		комн. темпе-ратуре	нагре-вании		С	Н	0,1 н КОН	0,05 н CuSO ₄	% С	СОЕ
			г	моль · 10 ²												
CHCl ₃	14	90	2,9	2,6	17,5	9,0	3	35	1	4,1	45,1	5,0			70	
" "	7,5	" "	1,9	1,7	4,7	2,4	1 ^а	29	12	1,9	45,7	5,2	0,9		30	12
C ₆ H ₆	7,5	" "	" "	" "	" "	" "	6	20	12	2,5	45,3	4,9			60	
CHCl ₃	10	87	1,6	1,4	4,0	2,1	1 ^а	28	9	1,6	45,8	5,3	1,3		46	16
" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	1	28	" "	1,8	45,0	5,4	3,1		75	67
" "	10	80	1,9	1,5	4,6	2,3	1	33	" "	2,5	45,1	4,4			80	
C ₆ H ₆	4,2	47	0,9	0,44	2,9	1,6	6	96	0	0,8	46,9	5,4	3,6		100	100
CHCl ₃	6,2	40	1,3	0,55	1,6	0,8	1 ^а	28	9	1,8	51,3	5,6		1,73	75	75
" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	1	" "	" "	2,0	47,9	5,0			95	
" "	9,3	18	1,5	0,30	5,8	3,0	3	35	1	1,9	50,8	4,6 ^В			100	
C ₆ H ₆	17,6	50 ^Г	2,3 ^Г	1,2	3,5	1,8	А	28	9	2,8	48,0	5,7	2,3	1,9	60	60
" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	е	" "	" "	3,1	47,3	5,4	2,8	2,0	80	79

а. прибавлено 0,65 мл 50% катамина АВ, б. прибавлено 6 мл ДМФА, в. найдено, % Cl — 24,7

г. использован ПХБ, д. прибавлено 0,4 г 50% катамина АВ, е. прибавлено 3,9 мл ДМФА

Таблица 2

Взаимодействие ЭПХ с винной кислотой в присутствии гидрокарбоната калия
(на моль хлороксиановых групп использовано 1,5 моля винной кислоты)

Раствори- тель	К-во р-ра, мл	ЭПХ			КНС ₃ О моль·10 ²	Продолжительность реакции ζ , при		Вы- ход, г	Найдено, %		СОЕ мэкв/г по		% превращения по	
		% эпок- сидро- вания	Количество			комн. темпера- туре	нагре- вагии		С	Н	0,1 н КОН	0,05 н CuSO ₄	%С	данным титрования полимера
			г	моль ·10 ²										
C ₆ H ₆	7,5	90	1,7	1,5	1,6	23	12	1,8	46,0	6,1	2,0		20	33
CHCl ₃	10,2	87	1,6	1,4	3,5	28	9	2,5	44,8	4,6			80	80
/CH ₃ / ₂ CO	" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	2,3	44,6	4,5			83	82
CHCl ₃	29	80	5,9	4,7	12,9	33	4	8,1	45,4	4,9			70	65
/CH ₃ / ₂ CO	27	" "	5,0	4,0	11	" "	" "	7,8	45,5	4,9			65	55
CHCl ₃	10	" "	1,9	1,5	3,6	" "	12	2,6	45,3	4,7		1,7	80	83
/CH ₃ / ₂ CO	" "	" "	" "	" "	3,8	" "	9	3,4	45,1	4,7		1,9	90	85
/CH ₃ / ₂ CO	6	40	1,3	0,55	1,35	28	9	1,5	47,3	5,4	2,1	1,4	95	100

**ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՊՈԼԻ/1-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԱՆՈՆԻԼԵՆ,
2-ՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻԼԵՆԻ/ ՓՈԽԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ
ԳԻՆԵԹԹՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՂԵՐԻ ՀԵՏ**

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՐԱՔԵԼՅԱՆ և Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄԵԶՅԱՆ

Նպատակ ունենալով սինթեզել նոր դիսսիմետրիկ պոլիմերներ, ուսումնասիրվել է պոլիքլորոպրենի էպոքսիդի և պոլի/1-քլոր-2-բուտանոնիլեն, 1-քլոր-բուտենիլենի/ փոխադրեցությունը գինեթթվի և նրա աղերի հետ: Աշակվել է պոլի/1-բուտանոն-2-իլտարտրատ-1,4-դիլի, 1-քլոր-1-բուտեն-1,4-դիլիների/ ստացման եղանակ:

Գտնվել է, որ դիսոցման աստիճանից P^{ka} -ի նկատմամբ կախումը բնորոշ է թույլ պոլիթթուներին:

**THE REACTION OF POLYCHLOROPRENE EPOXIDE AND
POLY(1-CHLORO-2-BUTANONYLENE, 2-CHLORO-1-BUTENYLENE)
WITH THE D(+) TARTARIC ACID AND ITS SALTS**

A. H. DURGARYAN, R. H. ARAKELYAN, Zh. N. TERLEMEZYAN

The reaction of polychloroprene epoxide and poly(1-chloro-2-butanonylene, 2-chloro-1-butenylene) with the D(+) tartaric acid and its salts has been investigated. The methods of preparation of poly(1-butanon-2-yltartrat-1,4-diyl-1-chloro-1-buten-1,4-diyls) have been developed. P^{ka} as function of the degree of dissociation of polymers has been studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аллен Марк С. Хроматографическое разделение энантиомеров. М., 1991, с.288.
- [2] Энциклопедия полимеров. М., 1972, т.1, с.727.
- [3] Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе (под ред. П.Ходж и Д.Шерингтон). М., Мир, 1983, с.236, 389.
- [4] Рогожин С.В., Довенков В.А. // Успехи химии, 1927 (1968), т.37, №7, с.1327.
- [5] Рогожин С.В., Довенков В.А. // ДАН СССР, 1970, т.192, с.1288.
- [6] Rogozin S.V., Dovenkow V.A. // Chem.Comm., 1971, p.490.
- [7] Dovenkow V.A., Kurganov G. // Adv.Chromotogr., 1983, v.22, p.71.
- [8] Liu J.h., Kondo K., Takemoto K. // Makromol.Chem., 1983, v.184, p.1547.
- [9] Sacco D., Dellacherie E. // Makromol.Chem., 1981, v.182, p.763.
- [10] Overberger C.G., Morishima Y. // J.Polym.Sci., Polym.Chem., Bd.1980, v.18, p.1267.
- [11] Souse L.R., Sogah G.D.J., Hoffman D.J. // J.Am.Chem.Soc., 1978, v.100, p.4569.
- [12] Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1967, с.295.
- [13] Сиггиа С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М., 1983, с.134.
- [14] Дургарян А.А., Терлсmezян Ж.Н., Аракелян Р.А. // ВМС, 1996, т.38Б, №2, с.340.
- [15] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Адамян А.Т. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №9-10, с.560.