

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №3, 2003 Химический журнал Армении

УДК 541.6,64:678.763

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИ(1-АЦЕТОКСИ-1,2-ДИХЛОР-1,4-
БУТАНДИИЛ-СО-1-ХЛОР-1-БУТЕН-1,4-ДИИЛА)

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

Ереванский государственный университет

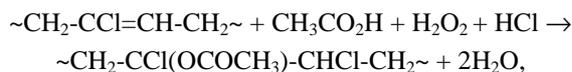
Поступило 3 III 2000

Разработан способ получения поли(1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диила) из полихлоропрена. 1-Ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиильные единицы под действием диэтилентриамина и сульфата натрия превращаются в 5,9-диметилен-1,4,6-триазабицикло(3,3,1)нонановые и 2-бутанон-1-сульфокислота-1,4-диильные единицы, соответственно.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Ранее нами окислением полихлоропрена (ПХ) пербензойной кислотой или смесью уксусный ангидрид-пероксид водорода были получены поли(1-хлор-1,2-эпокси-1,4-бутандиил-со-1-хлор) и поли(1-хлор-2 бутанон-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диилы), соответственно [1,2].

В данной работе исследована реакция ПХ со смесью пероксид водорода-уксусная кислота в присутствии избытка хлорида водорода (1:1,5). Установлено, что в этих условиях хлорбутеновые фрагменты в полимере превращаются в 1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиильные:



т.е. получается поли(1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) (ПАДХБ). Образование ПАДХБ подтверждается ИК и ЯМР ^1H спектральными данными: ИК спектр (пленка), ν , см^{-1} : 2940 – 2970, 2860, 1450 – 1460, 1375 (C-H связи), 1730, 1770 пл. (C=O), 1220 (=C-O), 1110, 1050 (C-O), 770 (C-Cl), 1660 сл. (остаточные двойные связи). ЯМР ^1H спектр, δ , м. д.: 1.9(CH₃), 5,5-6,0 (CH=C), 3,8-4,6 (Cl-C-H) и 1,0-3,4 (CH₂).

Методом бромирования определены остаточные двойные связи [3], составляющие 20-26 % от общего количества хлоропеновых единиц, т. е. 74-80 % двойных связей ПХ подвергнуты окислению. Полученный полимер более стабилен, чем поли(1-хлор-1,2-эпокси-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) и поли(1-хлор-2-бутанон-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диил) и в основном дает те же реакции, что и последний. Так, ПАДХБ реагирует с ди(2-аминоэтил)амином, образуя поли(2,3-диметилен-1-(аминоэтил)-1,2,5,6-тетрагидропиразин-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил), который обратимо превращается в поли(5,9-диметилен-1,4,6-триазабицикло(3,3,1)нонан-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) [4].

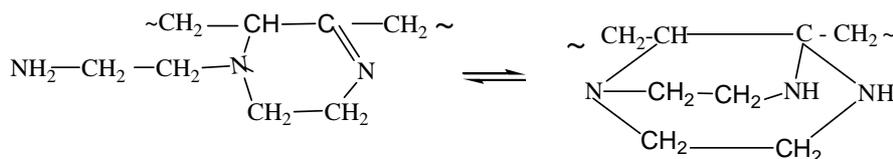
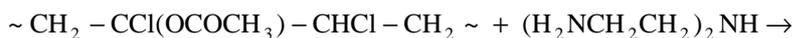


Таблица 1

Реакция ПАДХБ с ди(2-аминоэтил)амином

| ПАДХБ, г, ммоль | ди(2-аминоэтил)-амин, г, ммоль | Выход, г | | Найдено, % | | | | | | СОЕ по 0,1н НСl, мэкв/г |
|--------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-----|------|-----------------------|-----|------|-------------------------|
| | | растворимой части | нерастворимой части | растворимый полимер | | | нерастворимый полимер | | | |
| | | | | С | Н | Н | С | Н | Н | |
| 3,5; 17 | 1,9; 18 | 0,4 | 2,7 | 52,3 | 6,8 | 14,5 | 52,2 | 7,3 | 13,0 | 5,1 |
| 2,0; 9 | 1,3; 12 | 0,4 | 1,5 | | | | 55,8 | 8,1 | 14,9 | 4,5; 9,8 ^а |
| 3,5; 17 | 3,5; 34 | 1,7 | 1,8 | 49,7 | 6,8 | 20,0 | 52,3 | 7,3 | 14,5 | |
| 2,0; 9 | 3,9; 38 | 2,8 | 0,0 | 47,0 | 5,5 | 21,7 | | | | |

а – СОЕ определена после набухания полимера в ДМФА.

Таблица 2

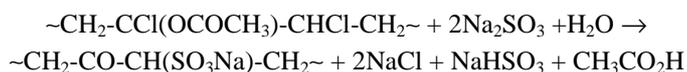
Взаимодействие ПАДХБ с сульфитом и гидросульфитом натрия

| ПАДХБ, г, ммоль | Реагент | Выход, г | Найдено, % | | СОЕ по 0,12 н КОН, мэкв/г |
|----------------------|--|----------|------------|-----|---------------------------|
| | | | С | Н | |
| 3,5; 17 | Na ₂ SO ₃ ^а | 3,0 | 26,1 | 5,5 | 3,4 |
| 3,5; 17 | NaHSO ₃ | 2,9 | 39,4 | 3,7 | 1,8 |
| 3,0; 14 | NaHSO ₃ ^а | 2,4 | 41,4 | 4,4 | 2,5; 2,5 ^б |
| 3,0; 14 | Na ₂ SO ₃ ^а | 2,3 | | | 3,0; 3,0 ^б |
| 3,0; 14 | Na ₂ SO ₃ | 2,1 | 33,3 | 3,3 | 1,5; 1,5 ^б |
| 3,0; 14 ^в | Na ₂ SO ₃ | 2,0 | 38,8 | 4,1 | 1,4; 1,6 ^б |

а – добавлен катамин АВ; б – СОЕ определена после набухания полимера в ДМФА; в – в качестве растворителя вместо хлороформа использован бензол.

В зависимости от мольного соотношения ПАДХБ и амина получают частично растворимые полимеры (табл. 1). Нерастворимые полимеры являются слабоосновными анионитами, а растворимые – полиэлектролитами[4]. Полученные нерастворимые полимеры имеют статическую обменную емкость (СОЕ) 4,5 – 5,1 [5] и 9,8 *мэкв/г*, если полимер предварительно подвергнут набуханию в ДМФА. При большом избытке амина реакция протекает количественно.

Исследована также реакция ПАДХБ с сульфитом и гидросульфитом натрия в присутствии и в отсутствие катамина АВ.



В результате реакции образуется поли(2-бутанон-1-сульфоуксусная – 1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диил), в ИК спектре которого имеются характерные поглощения сульфонатных групп при 1140 и 1050 и кетогрупп при 1710 *см*⁻¹.

Полученные полисульфонаты в воде не растворяются, но хорошо набухают. Определены СОЕ по 0,12 *н* раствору гидроксида калия (табл. 2), согласно которым при проведении реакции в присутствии катамина АВ в полимере концентрация сульфогрупп больше, чем в его отсутствие. В некоторых случаях СОЕ определены после предварительного набухания в ДМФА-СОЕ не увеличивается. СОЕ полученных катионитов изменяются в пределах от 1,4 до 3, а производных сульфокатионитов - 1,7 – 5,0 *мэкв/г* [5].

Экспериментальная часть

Использовали ПХ марки “Наирит”, полимер из бензольного раствора переосажден спиртом, ди(2-аминоэтил)амин марки “ч.д.а.”, сульфит натрия марки “ч.д.а.” без очистки. ИК спектры сняты на приборе “UR-20”, ПМР спектры – на “Тесла BS-497” 100 *МГц*, внутренний стандарт – ГМДС.

Поли(1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил).

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и газопроводной трубкой, загружают 8,3 *г* (0,095 *моля*) полихлоропрена, растворенного в 45 *г* хлороформа, 23 *мл* уксусной кислоты, 11,6 *г* (0,104 *моля*, 30,5%) раствора перекиси водорода и при перемешивании пропускают 5 *г* (0,137 *моля*) хлорида водорода при 297 *К*. Реакционную смесь перемешивают 7 *ч* (реакция контролируется методом иодометрического титрования). По окончании реакции отделяют водный слой от хлороформного, удаляют под вакуумом 3/4 растворителя, осаждают полимер спиртом, промывают раствором гидрокарбоната натрия, а потом водой до нейтральной реакции. Полученный полимер переосаждают дважды из бензольного раствора спиртом. Выход 13,2 *г* (93 %).

Поли(2,3-диметилен-1-β-аминоэтил-1,2,5,6-тетрагидропиразин-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил). К хлороформному раствору ПАДХБ (на 1 г полимера используют 2 мл хлороформа) добавляют ди(2-аминоэтил)амин, на 1 г полимера 0,4 мл спирта. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на один день, затем нагревают на водяной бане с обратным холодильником 15 ч. Содержимое колбы отфильтровывают, осадок промывают спиртом, обрабатывают раствором поташа, промывают водой до нейтральной среды, спиртом и сушат при 323К/2кПа. К фильтрату добавляют поташ, хорошо перемешивают, оставляют на один день, содержимое колбы отфильтровывают, из фильтрата осаждают полимер смесью эфир-гексан и сушат.

Реакция ПАДХБ с сульфитом (гидросульфитом) натрия. К хлороформному или бензольному раствору ПАДХБ (на 1 г полимера используют 2,5 мл растворителя) прибавляют на 1 моль ПАДХБ 2 моля водного раствора сульфита или гидросульфита натрия (на 1 г соли используют 3,5 мл воды), в некоторых случаях на 1 г полимера добавляют 0,27 г 50 % водного раствора катамина АВ, хорошо перемешивают до образования эмульсии, затем кипятят с обратным холодильником 30 ч. Под вакуумом удаляют растворитель и осадок промывают водой до отсутствия сульфит-иона. Полимер переосаждают из ДМФА раствора смесью эфир-гексан и сушат при 323К/1кПа.

ՊՈԼԻ(1-ԱՅԵՏՕԶՔՄԻ-1,2-ԴԻՔԼՕՐ-1,4-ԲՈՒՏԱՆԴԻԻԼ-ՀԱՄԱ-1-ՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆ-1,4-ԴԻԻԼԻ)ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Մշակվել է պոլիքլորոպրենից պոլի(1-ացետօքսի-1,2-դիքլոր-1,4-բուտանդիլ-համա-1-քլոր-1-բուտեն-1,4-դիիլի)ստացման եղանակ: Ստացված պոլիմերը փոխազդեցության մեջ դնելով դիէթիլենտրիամինի ու նատրիումի սուլֆիտի հետ ստացվել են համապատասխանաբար պոլի(5,9-դիմեթիլեն-1,4,6-տրիազաբիցիկլո[3.3.1]նոնան-համա-1-քլոր-1-բուտեն-1,4-դիիլը) և պոլի(2-բուտանոն-1-սուլֆոնաթթու-1,4-դիիլը):

SYNTHESIS AND REACTIONS OF POLY(ACETOXY-1,2-DICHLORO-1,4-BUTANDIYLE-CO-1-BUTEN-1,4-DIYLE)

A. H. DURGARYAN, R. H. ARAKELYAN and N. A. DURGARYAN

The reactions of poly(chloroprene) with hydrogen peroxide, acetic acid and hydrogen chloride lead to chloroprene groups transformation into 1-acetoxy-1,2-dichloro-1,4-butandiyle units. It is shown that reactions of 1-acetoxy-1,2-dichloro-1,4-butandiyle units with diethylenetriamine and sodium sulfite lead to the 5,9-dimethylene-1,4,6-triazabicyclo[3.3.1] nonane and 2-butanon-1-sulfonic acid-1,4-diyle units respectively.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есяян Г.Е., Дургарян Н.А.* // ВМС, сер.Б, 1998, т. 40, No 7, с.1231.
- [2] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Адамян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №9-10, с.560.
- [3] *Вайбель.* Идентификация органических соединений. М., ИЛ, 1957, с. 102.
- [4] *Дургарян А.А., Терлемезян Ж.Н., Аракелян Р.А.* // ВМС, сер.Б, 1996, т. 38, №2, с. 340.
- [5] *Салдадзе К.И., Пашков А.Б., Титов В.Е.* Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., Хим. лит., 1960, с. 89.