

УДК 547.469+547.8

К. А. КАРАПЕТЯН, С. М. АВАКЯН, Дж. Г. АБРАМЯН
 М. Л. ЕРИЦЯН

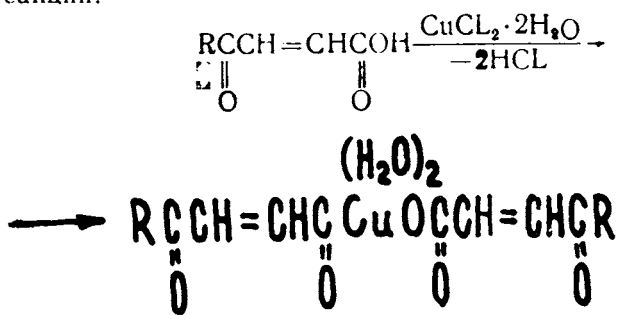
КАРБОКСИЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu (II)

Исследована реакция комплексообразования между $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и ненасыщенными карбоновыми кислотами. Показано влияние условия проведения синтеза на структуру образующихся комплексов.

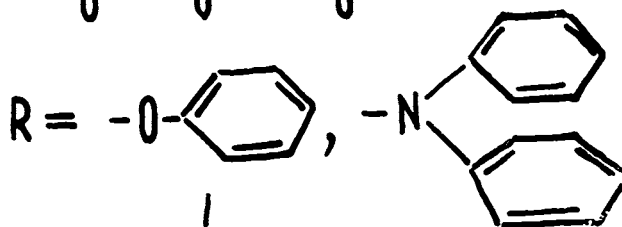
Многие металлоорганические соединения на основе карбоновых кислот или их производных ионов металлов как постоянной, так и переменной валентности имеют большое практическое значение. Они используются как в органическом синтезе при получении виниловых мономеров или других индивидуальных соединений, так и при отверждении различных типов композиционных материалов на основе смол и полимеров, содержащих оксирановые группы [1, 2]. Известен [3] ряд соединений, используемых в качестве свето- и термостабилизаторов для полимерных материалов, фунгицидов, приводящих к самозатухаемости синтетические материалы органического происхождения и др.

Из вышеизложенного следует, что создание новых типов металлоорганических соединений на основе производных карбоновых кислот и ионов соответствующих металлов, обладающих фунгицидными самозатухающими свойствами, а также способностью отверждать смолы и полимеры с оксирановыми группами или композиции на их основе, весьма актуально и перспективно.

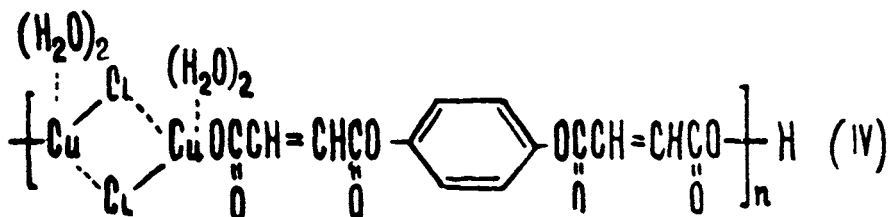
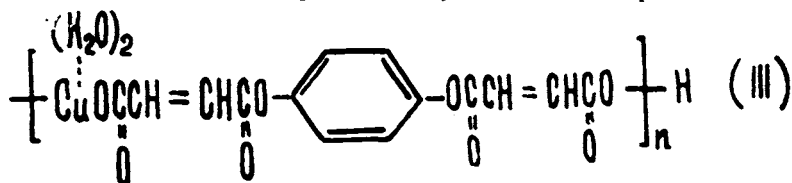
Нами были получены комплексные соединения Cu(II) по следующей реакции:



где



Реакцией $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с продуктом конденсации между гидрохиноном и малеиновым ангидридом получены олигомерные соединения:



$$n \approx 2,3$$

В зависимости от условия проведения реакции и мольного соотношения реагирующих соединений возможно получить продукты—либо структуры III, либо—IV. Нами показано, что для полного замещения двух хлоров в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на карбоксилат-ионы реакцию необходимо проводить при температуре не ниже $80-85^\circ\text{C}$. При низких температурах ($25-30^\circ\text{C}$) преимущественно образуется продукт структуры (IV).

Количество кристаллической воды в вышеуказанных комплексах определялось на основании ДТГ и ДТА. На этих кривых отчетливо наблюдаются два эндо-эффекта, соответствующих ступенчатому течению процесса дегидратации при температурах от 328 до 450 К. Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [4].

ИК-спектроскопические данные, результаты мол. масс и элементного анализа соединений позволили нам представить их структуру по вышеприведенной схеме.

Таблица

Физико-химические данные соединений Cu(II)

Соединения	Мол. массы	Содержание элементов, %					
		Cl		C	H	Cu	N
		найдено, вычис.	найдено, вычис.	найдено, вычис.	найдено, вычис.	найдено, вычис.	найдено, вычис.
I	$\frac{470}{481,5}$	—	$\frac{49,5}{49,84}$	$\frac{3,5}{3,74}$	$\frac{13,0}{13,19}$	—	
II	$\frac{610}{631,5}$	—	$\frac{60,55}{60,81}$	$\frac{4,2}{4,43}$	$\frac{9,8}{10,05}$	$\frac{4,2}{4,43}$	
III	$\frac{1390}{—}$	—	$\frac{47,5}{47,71}$	$\frac{2,2}{2,41}$	$\frac{13,3}{13,52}$	—	
IV	$\frac{1280}{—}$	$\frac{10,5}{10,87}$	$\frac{38,3}{38,59}$	$\frac{1,5}{1,68}$	$\frac{19,2}{19,45}$	—	

Как видно из таблицы, имеется определенная согласованность между экспериментальным и расчетным значением определяемых парамет-

ров, что подтверждает справедливость схем, описывающих примерную структуру соединений.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений сняты на приборе UR-20 из тонкого слоя, полученного на КВч. Растворителем служил диоксан. Использован $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки ч. д. а. Диметилформамид (ДМФА) очищен согласно [5]. Малениновый ангидрид очищен сублимацией, т. пл. $52,8^\circ\text{C}$. Мол. масса комплексов определяется методом криоскопии [6]. В качестве растворителя использован диоксан ($K=4,3$).

Реакция между $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фенолом и малениновым ангидридом

Двугорлый реактор загружается 100 мл ДМФА, 18,8 г (0,2 моля) малениновым ангидридом (при постоянном перемешивании). Температуру поднимают до $60-65^\circ\text{C}$, после чего продолжают перемешивание 2—2,5 часа. Затем постепенно в реактор вводится 17,0 г (0,1 моля) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при этом температура в реакторе доводится до $80-85^\circ\text{C}$.

В процессе реакции реакционная масса окрашивается в темно-зеленый цвет и начинается выделение газообразного HCl . Конец реакции определяется по окончании выделения HCl . После чего реакционная масса охлаждается под вакуумом (3,5÷5 мм рт. ст.) и при $45-55^\circ\text{C}$ отгоняется ДМФА. Осадок неоднократно промывается сначала дистиллированной водой, затем этиловым спиртом и сушится под вакуумом 15—20 мм рт. ст. при $40-45^\circ\text{C}$ в течение 12—14 часов до постоянной массы. Выход—81,5%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} , 1710 ($-\text{C}=\text{O}$), 820,

1390 ($\text{CH}=\text{CH}$), 750 ($-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$).

Реакция между $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дифениламином и малениновым ангидридом

Реакция протекает подобно предыдущему примеру, за исключением того, что реактор загружается 33,8 г (0,2 моля) дифениламином. Выход 85%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} , 1820, ($-\text{C}=\text{O}$), 1640 ($\text{C}-\text{N}-$), 1610,




760 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$).

Реакция между $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидрохиноном и малениновым ангидридом

Реактор загружается 50 мл ДМФА, 19,6 г (0,2 моля) малениновым ангидридом 11,0 г (0,1 моля) гидрохинона. Перемещается до получения гомогенной массы. Затем температура реакционной массы доводится до $80-85^\circ\text{C}$ и постепенно прибавляется 17,0 г (0,1 моля) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В процессе реакции (2,5—3 часа) раствор окрашивается в темно-зеленый цвет и интенсивно выделяется HCl . После чего под вакуумом отгоняется ДМФА и осадок неоднократно промывается водой, этиловым спиртом. Затем сушится под вакуумом при $50-55^\circ\text{C}$ в течение 10—11 часов. Выход—73,8%.

Мол. масса—1100. ИК-спектр, ν , cm^{-1} , 1700 ($-\text{C}=\text{O}$), 830, 1385 ($\text{CH}=\text{CH}$), 1600, 850 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$).

При проведении этой же реакции в интервале температур $25-30^\circ\text{C}$ образует комплекс с содержанием Cu 7,5%.

Мол. масса—870 ИК-спектр, ν , см^{-1} , 615 (Cu—Cl), 1700, ($-\text{C}=\text{O}$), 1600, 860 ().

Армпединститут, Е/о ОНПО
«Пластполимер», ЕГУ

Поступила 15.11.1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Едлинский З. Дж. Полимеризация некоторых необычных эпоксидных мономеров—хлорфенилглицидиловых эфиров.— Высокомоле. соед., 1979, т. XXI, (А), № 11, с. 2424.
2. Дарбинян Э. Г., Алоян С. В., Восканов С. Е., Киноян Ф. С., Мацоян М. С., Исследование процесса отверждения эпоксидных смол 3, 5-метилпиразольным полихелатом цинка— Арм. хим. ж., 1983, № 4, с. 251—255.
3. Фогт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла (перевод с немецкого под редакцией Коварской Б. М.). Л.: Химия, 1972, с. 293.
4. Шелковников В. В., Ерошкин В. И., Тронов А. Б., Дурасов В. Б. Дегидратация некоторых аминокислотных хелатов меди.— Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1982, т. 25, № 10, с. 1198—1200; РЖХим. 4В 49, 1982.
5. Общий практикум по органической химии (под ред. Коста А. Н.). М.: Мир, 1965.
6. Рафигов С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.

Կ. Հ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Մ. ԱՎԱԳՅԱՆ, Զ. Հ. ԱՐՐԱՀԱՄՅԱՆ, Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Cu(II) ԿԱՐՔՕՔՍԻԼԱՏԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրվել են $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ի և շահագեցած կարրոնային թթուների միջև կոմպլեքսազոյացման ռեակցիաները: Ցույց է տրված սինթեզի պայմանների ազդեցությունը ստացված կոմպլեքսների կառուցվածքի վրա: