

М.Л.Ли, С.О.Кенжетаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

**СИНТЕЗ ДИВИНИЛКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ 1,2,5-ТРИОЛОВ**

*Лабораториялық жағдайларда жеңіл алынатын ацетиленді 1,2,5-триолдардан бірдей орынбасылған дивинилкетондардың препаративті қолайлы алыну әдісі өңделген. Түзілген көмірсутектердің дивинилкетондарға гидратациялану сатылары бір сатыға біріктірілген.*

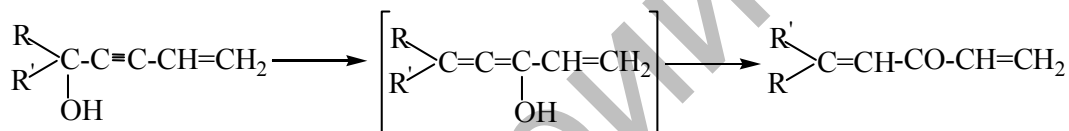
*There was elaborated the convenient method of obtaining equally substituted divinylketones from acetylene 1,2,5-triols which are available to synthesize in laboratory conditions. The method is a combination of reactions of forming of alkenylacetylene.*

Дивинилкетоны представляют собой интересный класс соединений, которые находят применение в тонком органическом синтезе, в химии полимеров и биологически активных веществ [1]. На их основе создаются широкие возможности синтеза простым и коротким путем разнообразных предельных и непредельных соединений алифатического, карбоциклического и гетероциклического рядов.

В литературе описаны три способа получения дивинилкетонов.

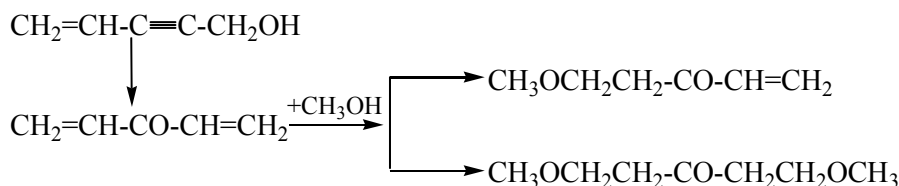
*1. Изомеризация винилэтинилкарбинолов в дивинилкетоны*

В 1940 г. И.Н.Назаровым с сотрудниками впервые было показано, что винилэтинилкарбинолы в присутствии сернокислой ртути в ацетоне изомеризуются в дивинилкетоны по следующей схеме [2]:

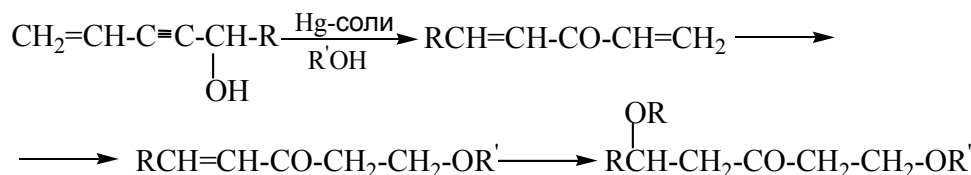


Однако эта изомеризация может осуществляться с выходом ожидаемого кетона до 40 % лишь в случае диметилвинилэтинилкарбинола (R=CH). В случае других винилацетиленовых спиртов (R=CH) реакция протекает с трудом, и выходы дивинилкетонов не превышают 5–10 %. Причина этого, по мнению авторов, заключается в том, что накопление значительных концентраций свободных дивинилкетонов в реакционной смеси приводит к быстрому восстановлению ртутного катализатора и приостановлению процесса изомеризации, вследствие чего винилэтинилкарбинолы подвергаются побочным превращениям, в частности, дегидратации и полимеризации. Кроме того, значительная часть образовавшихся дивинилкетонов также теряется в результате полимеризации. Поэтому, чтобы сохранить активность катализатора, провести реакцию изомеризации до конца и предотвратить полимеризацию дивинилкетонов, необходимо образующиеся дивинилкетоны быстро удалять из реакционной среды. Это лучше всего достигается, если изомеризацию винилэтинилкарбинолов проводить в спиртах, особенно метаноле, способных быстро присоединяться под влиянием солей ртути к дивинилкетонам и превращать их в инертные алкоксихетоны.

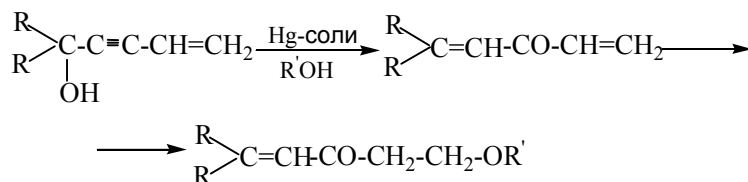
В результате детального исследования реакции присоединения спиртов к дивинилкетонам было показано, что спирты способны присоединяться к незамещенной винильной группе и в отсутствие катализатора. Так, изомеризация первичного винилэтинилкарбинола в указанных выше условиях приводит к образованию 1-метоксипентен-4-она-3 и 1,5-диметоксипентанона-3 [1]:



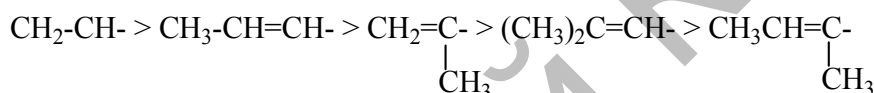
Вторичные винилэтинилкарбинолы в присутствии солей ртути также изомеризуются в дивинилкетоны, которые легко присоединяют одну молекулу спирта по незамещенной винильной группе с образованием непредельных алкоксихетонов [3]. Под влиянием солей ртути к β-алкилвинильной группе может присоединяться вторая молекула спирта с образованием насыщенных β,β-диалкоксихетонов:



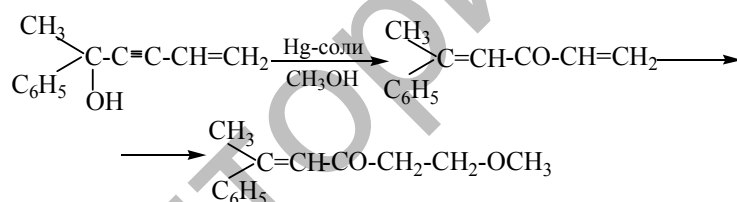
При изомеризации же третичных винилэтинилкарбинолов получают преимущественно непредельные моноалкоксикетоны, так как присоединение спиртов к дизамещенной винильной группе происходит с большим трудом [3].



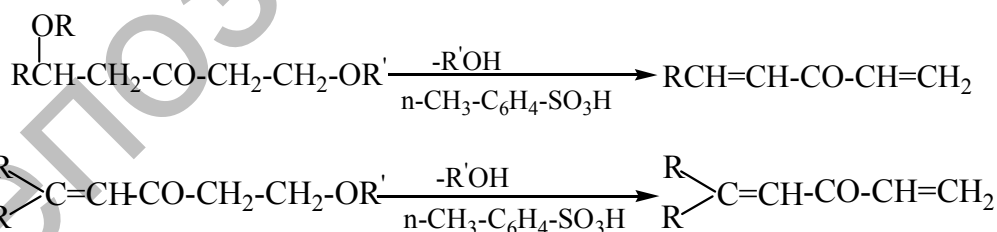
Скорость присоединения спиртов к дивинилкетонам падает с увеличением молекулярного веса и разветвлением спиртового радикала, а также вместе с увеличением степени замещения в винильных радикалах кетона, особенно при концевых атомах углерода, к которым присоединяются алкокси-группы. По скорости присоединения спиртов к  $\alpha, \beta$ -непредельным кетонам винильные радикалы располагаются в следующий ряд:



Винилацетиленовые спирты, содержащие ароматические радикалы, ведут себя подобно алифатическим и алициклическим аналогам. Так, метилфенилвинилэтинилкарбинол превращается в 1-метокси-5-фенилгексен-4-он-3 [3]:



Свободные дивинилкетоны легко получают при отщеплении спиртов от алкоксикетонов, что осуществляется перегонкой их в вакууме, в присутствии небольших количеств ароматических сульфокислот, например, *n*-толуолсульфокислоты.

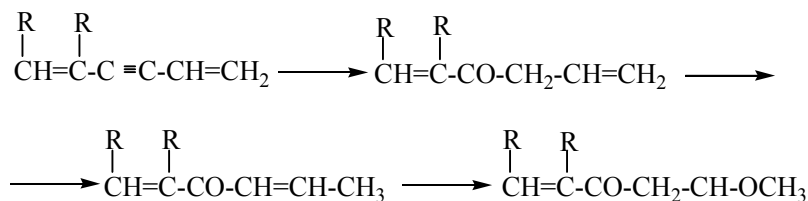


Таким образом, изомеризация винилэтинилкарбинолов в спиртовых растворах в присутствии солей ртути является весьма простым и удобным способом получения дивинилкетонов.

## 2. Гидратация дивинилацетиленовых углеводородов в дивинилкетоны

В отличие от производных ацетилена гидратация дивинилацетиленовых углеводородов оставалась до недавнего времени совершенно неизученной. Исключение составляет работа И.Н.Назарова с сотрудниками, которые разработали в 1940 г. весьма простой и эффективный способ гидратации дивинилацетиленовых углеводородов [2]. Последние при нагревании в водных растворах метанола в присутствии небольших количеств серной кислоты и сернокислой ртути гладко гидратируются в соответствующие диеноны в большинстве случаев с высокими выходами. Причем, как это убедительно доказали авторы, присоединение воды во всех случаях идет таким образом, что кислород направляет-

ся к тому атому углерода ацетилена, который связан с замещенным винильным радикалом, и что в конечном итоге получаются не винилаллилкетоны, а изомерные им дивинилкетоны:



Другие органические растворители (ацетон, бензол, высшие спирты) мало пригодны для этой цели. Особая роль метанола при гидратации диенинов так же, как и в случае изомеризации винилэтинилкарбинолов в дивинилкетоны, объясняется тем, что он очень легко в условиях реакции присоединяется к образующимся диенонам и превращает их в устойчивые метоксикетоны, предотвращая тем самым полимеризацию и осмоление целевого продукта и быстрое восстановление ртутного катализатора. При перегонке же в вакууме в присутствии п-толуолсульфокислоты образовавшийся метоксикетон отщепляет метанол и дает целевой диенон.

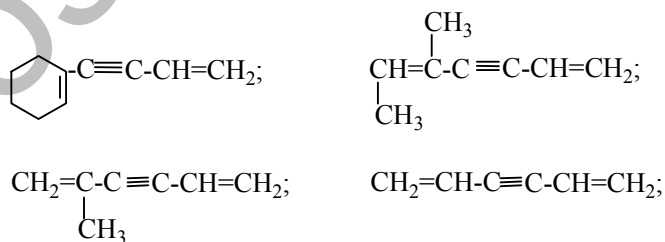
По легкости гидратации И.Н. Назаров делит диенины на три группы:

- 1)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ ;  $\text{CH}=\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ ;  
 $\begin{array}{c} | \quad | \quad | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array}$
- 2)  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $\text{CH}=\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ ;  
 $\begin{array}{c} | \quad | \quad | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array}$
- 3)  $\text{CH}=\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$

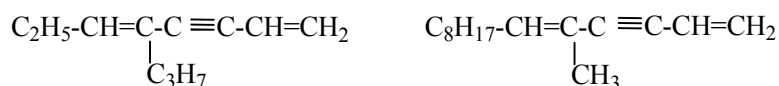
Первая группа — симметрично построенные диенины, в особенности сам дивинилацетилен, — гидратируются наиболее трудно, реакция гидратации в этих случаях проводится наиболее длительное время (12–20 часов), а выход диенонов достигает 70%. Наоборот, третья группа — несимметричные дизамещенные диенины — гидратируются чрезвычайно легко, обычно в течение 1–2 часов, с образованием диенонов с количественным выходом.

Вторая группа — несимметричные моно- и тризамещенные диенины — по легкости гидратации занимают промежуточное место. Таким образом, скорость гидратации диенинов в сильной степени зависит от расположения в них заместителей, причем несимметричное расположение заместителей облегчает гидратацию, что, несомненно, связано с нарастанием полярности молекулы. Установлено, что в несимметричных диенинах дипольные моменты выше.

Расположенные в соответствии с уменьшением скорости гидратации диенины составляют следующий ряд, в котором значения дипольных моментов диенинов также понижаются:

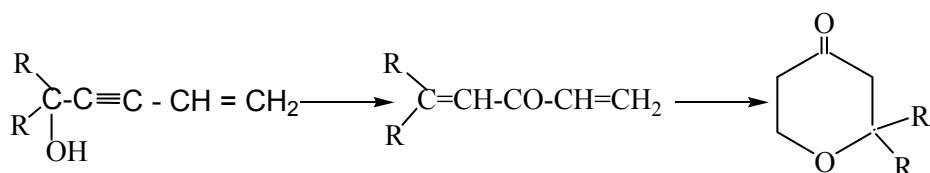


Именно этим и объясняется тот факт, что при гидратации несимметричных диенинов реакция протекает только в одном направлении и элементы воды присоединяются по тройной связи таким образом, что кислород всегда становится к углероду, связанному с замещенной винильной группой. Большое влияние на скорость гидратации диенинов оказывает не только расположение, но и характер заместителей. Введение в молекулу диенина ароматических и больших алифатических радикалов замедляет реакцию, что, по-видимому, связано с пространственными затруднениями. Так, например, несмотря на несимметричность строения, трудно гидратируются следующие диенины:

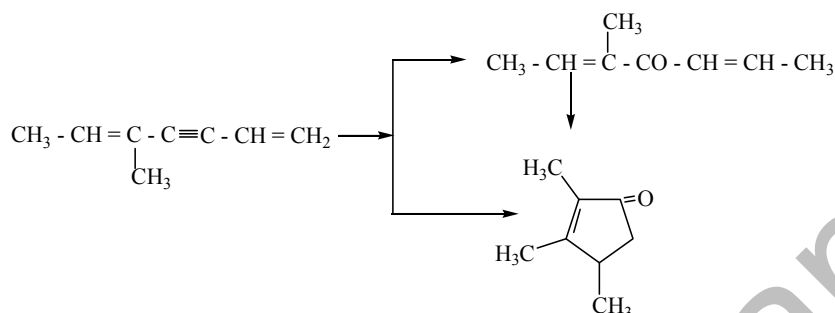








Кроме того, известно, что при гидратации 3-метилгептадиен-2,6-ина-4 в этиловом спирте в течение 20–26 часов получается смесь 3-метилгептадиен-2,5-она-4 и 2,3,4-триметилциклопентенона-1:



Строение полученных нами дивинилкетонов доказывалось встречными синтезами этих же кетониз соответствующих алкенилацетиленовых спиртов по методу Назарова, а в случае дивинилкетона строения  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$  константы полученного разработанным методом совпали с константами описанного в литературе [5].

Таким образом, в процессе исследования нами был разработан удобный в препаративном отношении способ получения разномещенных дивинилкетонов из легкодоступных в лабораторных условиях ацетиленовых 1,2,5-триолов, суть которого состоит в совмещении стадий образования алкенилацетиленовых спиртов, дегидратации последних до дивинилацетиленов и гидратации образовавшихся углеводородов в дивинилкетоны в одну стадию.

#### Экспериментальная часть

##### Синтез 2,3,6-триметил-2,5-гептадиен-4-она

а) В колбу Кляйзена, снабженную термометром и нисходящим холодильником, помещают реакционную смесь, состоящую из 35 г (0,19 г-мол.) 2,3,6-триметил-4-гептин-2,3,6-триола, 29,6 г (0,2 г-мол.) ортомуравьиного эфира и 1,8 г (6 % от веса ортомуравьиного эфира) бензойной кислоты, и нагревают до 180–200 °С, одновременно удаляя из зоны реакции этиловый спирт и двуокись углерода (последняя фиксировалась насыщенным раствором гидроксида бария).

После прекращения выделения двуокиси углерода реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 30 мл этилового спирта и 0,79 г (2,35 от веса взятого триола) сернокислой ртути. Далее реакционную смесь нагревают при температуре 60 °С в течение 3 часов, после чего смесь охлаждают, разбавляют водой (10 мл), насыщают поташом, многократно экстрагируют эфиром и, объединив эфирный экстракт, ставят сушить над сернокислым магнием. Высушенный экстракт ректифицируют. В результате разгонки над п-толуолсульфокислотой получают 13 г (52 %) дивинилкетона, т. кип. 84 °С/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4690,  $d_4^{20}$  0,8627, чистотой (ГЖХ) 85 %, и 5 г исходного триола.

Найдено: % С 79,33; Н 10,12;  $M_{R_D}$  48,98.

Вычислено: % С 78,94; Н 10,52;  $M_{R_D}$  47,45.

б) Реакционную смесь, состоящую из 8,2 г (0,044 г-мол.) триола, 6,5 г (0,044 г-мол.) ортомуравьиного эфира и 0,39 г бензойной кислоты, нагревают до 180–200 °С, одновременно удаляя из сферы реакции образующиеся этиловый спирт и двуокись углерода. После прекращения выделения двуокиси углерода реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 20 мл этилового спирта и 0,19 г сернокислой ртути и греют при 90 °С в течение 22 часов. Далее следует описанная выше обработка. В результате получают 4 г продукта с температурой кипения 82–88 °С/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4840, содержание дивинилкетона в котором составляет 34 % (ГЖХ), т.е. выход целевого кетона достигает 20 %.

в) Реакционную смесь, состоящую из 9,3 г (0,05 г-мол.) триола, 7,4 г (0,05 г-мол.) ортомуравьиного эфира и 0,444 г бензойной кислоты, нагревают до 180–200 °С, одновременно удаляя из сферы реакции образующиеся этиловый спирт и двуокись углерода. После прекращения выделения двуокиси углерода реакционную смесь охлаждают, добавляют 0,215 г сернокислой ртути и в среде этилово-

го спирта (20 мл) греют при температуре бани 60 °С в течение 6 часов. После обычной обработки и перегонки над *n*-толуолсульфокислотой получают 4,6 г продукта с температурой кипения 72–79 °С / 6 мм,  $n_D^{20}$  1,4680 и содержанием дивинилкетона, равным 45 % (ГЖХ), что соответствует 38 %-ному его выходу. Помимо этого, вернулось 2,4 г триола.

#### Синтез 2,3,6-триметил-2,5-гептадиен-4-она по методу Назарова

Реакционную смесь, состоящую из 13 г (0,085 г-мол.) 2,3,6-триметил-2-гептен-4-ина, 0,429 г сернистой ртути (3,35 от веса взятого винилацетиленового спирта) и 20 мл этилового спирта, нагревают при 60 °С в течение 3 часов. После обычной обработки получают 9,4 г продукта с т. кип. 80 °С/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4689 и содержанием дивинилкетона, равным 61 % (ГЖХ), что соответствует 44,5 %-ному выходу последнего.

#### Список литературы

1. Назаров И.Н. Избранные труды. — М.: АН СССР, 1961. — С. 144–147.
2. Там же. — С. 222–228.
3. Бумагин Н.А., Пономарев А.Б., Белецкая И.Т. Новый метод синтеза арил-, гетерилвинилацетиленовых кетонов // Докл. АН СССР. — 1985. — Т. 283. — С. 630–633.
4. Щелкунов А.В., Васильева Р.Л., Кричевский Л.А. Синтез и взаимные превращения монозамещенных ацетиленов. — Алма-Ата: Наука, 1976. — 234 с.
5. Реакции и методы исследования органических соединений / Под ред. акад. И.Л.Кнонянца, чл.-кор. АН СССР Н.И.Мельникова, проф. В.Д.Симонова. — М.: Химия, 1983. — С. 14–16.
6. Ли М.Л., Щелкунов С.А. Учебно-метод. пособие по спецкурсу «Органический синтез» для студ. хим. фак-тов. — Караганда: Изд-во КарГУ, 1997. — 101 с.

УДК 535.35

А.К.Аймуханов, Н.Х.Ибраев, Ж.К.Смагулов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

#### ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК ГЕПТАДЕЦИЛОВОГО ЭФИРА БЕНГАЛЬСКОЙ РОЗЫ И ПОЛИАМФОЛИТНОГО ПОЛИМЕРА

*Амфифилді бенгал роза мен полимердің қатты денелі подложкасында спектралды және кинетикалық қасиеттері қарастырылды. Мономерлер мен димерлер белсенді жұтылуы және сәулелену орталары болып табылады. Бояғыштың баяу флуоресценциясы мен фосфоресценциясы зерттелді. Баяу флуоресценция триплет-триплеттік аннигиляция мен  $T_1 \rightarrow S_1$  өтіуі процестерімен анықталды.*

*The spectral and kinetics properties of photoluminescence of mixed Langmuir-Blodgett films of Bengal rose heptodesyl ether and amphiphilic polyampholit on a solid substrate are studied. Monomers and dimers is optical active centers is formed absorption and fluorescence spectra. Were investigated the properties of delay fluorescence and phosphorescence of dye. It is shown that the decay curve of delayed fluorescence is determined by triplet-triplet annihilation and  $T_1 \rightarrow S_1$  intersystem crossing.*

Знание фотофизических свойств пленок люминофоров представляет актуальный научный и практический интерес при создании оптических средств записи и отображения информации [1, 2], в микро- и нанооптоэлектронике [3–5], для решения проблем преобразователей солнечной энергии [6], при конструировании сенсоров [7] и т.д.

В твердых тонких пленках молекулы органических красителей плотно упакованы, в результате чего их оптические свойства осложняются межмолекулярными взаимодействиями. Все фотопроцессы в этом случае протекают в супрамолекулярных системах: молекулярных и агрегированных формах красителей. Ограниченная ориентация молекул люминофоров в тонких пленках позволяет, выби-