

УДК 547.442/443

БИС(β-ДИКЕТОНЫ)**Е. С. Кронгауз и А. М. Берлин**

Описаны методы синтеза различных типов (в том числе содержащих в структуре ферроцен) *бис*(β-дикетонов), представляющие интерес как промежуточные продукты в органическом синтезе, благодаря их высокой реакционной способности. Рассмотрены физические и химические свойства этих тетракетонов, обусловленные их структурными особенностями, наличием четырех карбонильных групп в молекуле и кето-енольной таутомерией. Библиография — 119 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

И. Введение	1479
II. Синтез <i>бис</i> (β-дикетонов)	1480
1. Типа: $\text{RCOCH}_2\text{CO} - \text{Y} - \text{COCH}_2\text{COR}$	1480
2. <i>Бис</i> (β-дикетоны) типа $[(\text{RCO}) (\text{R}'\text{CO}) \text{CH}]_2 \text{CHR}''$	1482
3. <i>Бис</i> -(β-дикетоны) типа $(\text{RCO}) (\text{R}'\text{CO}) \text{CH} - \text{Y} - \text{CH} (\text{RCO}) (\text{R}'\text{CO})$	1483
III. Физические свойства и структура <i>бис</i> (β-дикетонов). Кето-енольная таутомерия	1484
IV. Химические свойства <i>бис</i> (β-дикетонов)	1489
1. Взаимодействие <i>бис</i> (β-дикетонов) с аминами. Кетимид-енаминная таутомерия	1489
2. Синтез Комбе	1490
3. Взаимодействие <i>бис</i> (β-дикетонов) с гидразидами карбоновых кислот и гидразинами	1492
4. Координационные полимеры на основе <i>бис</i> (β-дикетонов)	1497

I. ВВЕДЕНИЕ

Тетракетоны, подобно другим карбонильным соединениям, обладают высокой реакционной способностью и поэтому могут служить промежуточными продуктами для синтеза алифатических, ароматических, гетероциклических и высокомолекулярных соединений.

Интерес к тетракетонам возрос в последние годы, когда были усовершенствованы существующие и разработаны новые методы их получения. Наибольшее число работ относится к использованию тетракетонов для синтеза новых соединений, особенно гетероциклического ряда, которые привлекают внимание как химиков, так и исследователей смежных с химией наук. Тетракетоны успешно применяются для синтеза нового класса термостойких полимеров, содержащих в цепях макромолекул гетероциклы: полипиразолов, полихиноксалинов, полихинолинов, а также для получения координационных полимеров с различными металлами.

Реакции поликоординации и полигетероциклизации являются сравнительно новыми в макромолекулярной химии, и их дальнейшее развитие должно расширить и области использования тетрафункциональных соединений, в том числе тетракетонов.

В настоящем обзоре рассмотрены наиболее распространенные представители тетракетонов — *бис*(β-дикетоны) различного строения: линейного, типа $\text{RCOCH}_2\text{CO} - \text{Y} - \text{COCH}_2\text{COR}$ и разветвленного, типов $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHR}''$ и $(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH} - \text{Y} - \text{CH}(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})$. Другие тетракарбонильные соединения здесь не рассматриваются, так как они менее изучены и мало используются.

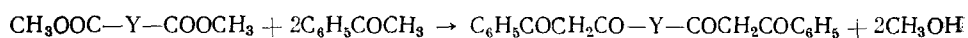
Обзор охватывает периодическую литературу по указанным тетракетонам до 1 января 1968 г.

II. СИНТЕЗ *бис*(β-ДИКЕТОНОВ)

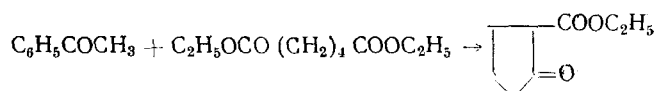
1. Типа $\text{RCOCH}_2\text{CO} - \text{Y} - \text{COCH}_2\text{COR}$

а. Конденсация Кляйзена

Бис(β-дикетоны) общей формулы $\text{RCOCH}_2\text{CO} - \text{Y} - \text{COCH}_2\text{COR}$, могут быть получены двумя основными способами: конденсацией Кляйзена и прямым ацетоацелированием ароматических соединений. Наиболее распространенным способом является конденсация Кляйзена, заключающаяся в обработке дикарбонильного соединения, обычно эфира дикарбоновой кислоты ($\text{R}'\text{OOC} - \text{Y} - \text{COOR}'$), кетоном (RCOCH_3) или этилацетатом в присутствии амида натрия или калия ¹⁻¹³. Например ¹:

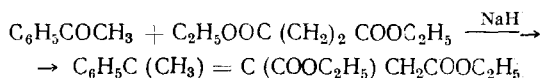


Несмотря на свою универсальность, этот метод имеет ряд ограничений: конденсация Кляйзена сопровождается побочными процессами, что значительно снижает выход конечного *бис*(β-дикетона), затрудняет его выделение в чистом виде, а иногда делает синтез совершенно невозможным. Так, например, конденсация Кляйзена не может быть использована для получения адипилдиацетофенона и пимелилдиацетофенона ($\text{Y} = (\text{CH}_2)_4$ и $(\text{CH}_2)_5$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) в связи с тем, что в этих условиях легче протекает реакция Дикмана, приводящая к образованию, в первом случае, 2-карбэтоксиклопентанона с выходом 77% ¹:



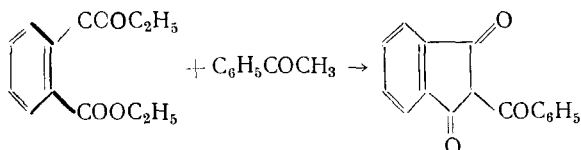
Адипилдиацетофенон и пимелилдиацетофенон были получены обработкой суспензии натриевой соли кетона в эфире дихлорангидридом соответствующей кислоты ¹. Этот метод был ранее использован для синтеза некоторых β-дикетонов ¹⁴⁻¹⁷. При этом было отмечено, что применение трех эквивалентов натриевой соли кетона на один эквивалент хлорангидрида кислоты исключает всякую возможность дальнейшего ацилирования.

Конденсация Кляйзена имеет и другие ограничения: эфиры малооновой и янтарной кислот обычно претерпевают альдольную конденсацию и конденсацию Штоббе соответственно. Например, в случае диэтилового эфира янтарной кислоты конденсация с ацетофеноном приводит к образованию эфира неопредельной кислоты с выходом 92%:



Интересно отметить, что при конденсации ди-*трет*-бутилового эфира янтарной кислоты с ацетофеноном в присутствии NaH был получен, наряду с полуэфиром (выход 56—64%), сукцинилдиацетофенон с выходом 19—34%⁹.

Ряд бис(β-дикетонов) не может быть получен конденсацией Кляйзена в связи с протеканием межмолекулярной циклизации. Так, при реакции диэтилфталата и ацетофенона в присутствии этилата натрия был получен 2-бензол-1,3-дикетониндан¹⁸:



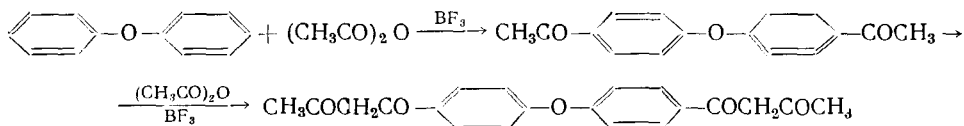
Аналогично протекает реакция с ацетоном и метилэтилкетонем.

Механизм конденсации Кляйзена в случае синтеза бис(β-дикетонов) аналогичен механизму ацилирования кетонов сложными эфирами. Ацилирование, вероятно, протекает по трехстадийному механизму, принятому для реакции образования ацетоуксусного эфира¹⁵.

б. Прямое ацетоацелирование

Этот способ пригоден для синтеза только ароматических бис(β-дикетонов), у которых R=CH₃, а Y=арильный бирадикал различного строения. Метод заключается в прямом ацетоацелировании ароматических соединений с двумя бензольными ядрами избытком уксусного ангидрида в присутствии BF₃^{19, 20}.

По сравнению с конденсацией Кляйзена этот метод не требует применения растворителей и металлического натрия (или амида натрия), прост и удобен в исполнении, дает более высокие выходы и более чистые бис(β-дикетоны). На примере дифенилоксида реакцию можно представить следующим суммарным уравнением:



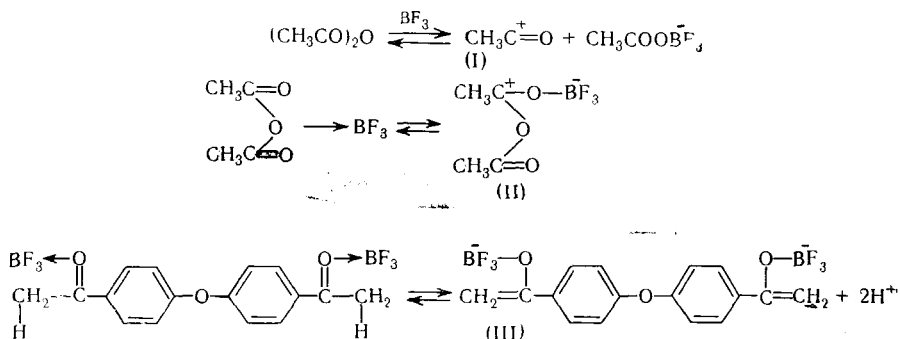
Первым этапом реакции, является, по-видимому, образование диацетильных соединений по реакции Фриделя-Крафтса.

Образование бис(β-дикетонов) из дикетонов может протекать как в результате их прямого С-ацилирования, так и путем О-ацилирования дикетона с последующим С-ацилированием получающегося эфира енольной формы дикетона²¹.

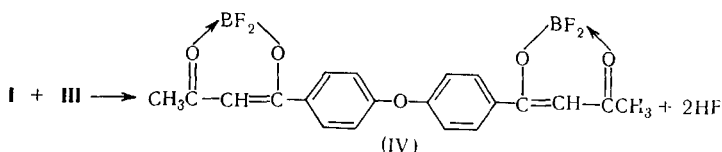
Большой расход трехфтористого бора, вероятно, обусловлен тем, что С-ацилирование дикетона связано с превращением как ангидрида кислоты, так и дикетона в реакционноспособные промежуточные соединения, которые далее вступают в реакцию конденсации.

Механизм этой реакции не исследован. Можно предположить, что, как и в случае синтеза β-дикетонов²², ангидрид кислоты образует карбониевый ион (типа (I) или (II)), а дикетон — комплекс енольного

типа, которому по аналогии с обычными енолами должна соответствовать структура (III):



Конденсация карбониевого иона (I) с енольным комплексом (III) приводит к образованию комплекса тетракетона (IV):



О-ацилирование дикетона, очевидно, сводится к катализируемой протонами енолизации дикетона, сопровождающейся ацилированием образовавшегося енола. Дальнейшее С-ацилирование сложного эфира енольной формы дикетона карбониевым ионом I или II приводит к образованию сложного эфира енольной формы *бис*(β-дикетона), который после отщепления фторангидрида кислоты также образует комплекс IV²⁰⁻²².

В начальный период реакции, когда в реакционной смеси еще мало кислоты, *бис*(β-дикетон) может образовываться только путем С-ацилирования дикетона. Однако при накоплении в реакционной смеси кислоты образование *бис*(β-дикетонов) может происходить и косвенным путем, причем в последний период реакции этот второй путь может стать доминирующим. Поскольку кислота, образующаяся в качестве побочного продукта реакции, катализирует не только О-ацилирование кетонов, но также и их самоконденсацию (альдольного типа), наилучшие выходы *бис*(β-дикетонов) были получены при максимально быстром введении в реакцию BF_3 ²⁰.

При явном ацетоацелировании дифенилоксида, дифенилметана, дифенилэтана, дифенилдисульфида, дифениловых эфиров этилен- и диэтиленгликоля уксусным ангидридом в присутствии BF_3 получены соответствующие *бис*(β-дикетоны), строение которых подтверждено встречным синтезом конденсацией Кляйзена²⁰.

2. *Бис*(β-дикетоны) типа $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHNR}''$

Бис(β-дикетоны) этого типа получают взаимодействием β-дикетонов с альдегидами в присутствии соответствующего катализатора²³⁻³⁹.

Синтез *бис*(β-дикетонов) типа $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHNR}''$, по-видимому, протекает через образование промежуточного продукта типа

$(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}=\text{CHR}''$, который по реакции Михаэля присоединяет вторую молекулу β-дикетона, как, например, при образовании 2-фенил-1,1,3,3-тетраацетилпропана при реакции эквимолекулярных количеств бензальдегида и ацетилацетона²³. В ряде случаев, например при реакции ацетилацетона с коричным альдегидом²⁴, 2-оксинафталальдегидом²⁵ или салициловым альдегидом²⁶ образование ненасыщенного β-дикетона $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}=\text{CHR}''$ не наблюдалось.

Этим методом не удалось получить бис(β-дикетоны), содержащие трифторацетильную группу, по-видимому, вследствие их гидролитического расщепления, аналогичного расщеплению простых β-дикетонов, содержащих трифторацетильную группу^{26–28}.

3. Бис(β-дикетоны) типа $(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}-\text{Y}-\text{CH}(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})$

Бис(β-дикетоны), у которых $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; а Y — простая связь, получают взаимодействием натриевой соли β-дикетона с иодом в эфире и этаноле^{40–42}.

Для синтеза бис(β-дикетонизов) с $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{Y}=(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_6$, $(\text{CH}_2)_{10}$ и 1,4- $(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ был использован метод, применяемый для синтеза моноалкилированных β-дикетонов $\text{RCOCHR}''\text{COR}'$, заключающийся в алкилировании β-дикетона (натриевой соли ацетилацетона) дигалоидным алкилом^{43–48, 56, 57}. Реакцию обычно проводят в запаянной ампуле^{46–49} или в среде высококипящего растворителя⁵⁰. Дигалоидный алкил может выполнять при этом роль растворителя, что позволяет вести реакцию при более высоких температурах. Однако присутствие большого избытка дигалоидного соединения неблагоприятно для реакции, так как способствует протеканию внутримолекулярной конденсации.

Было найдено, что наилучшими условиями алкилирования является взаимодействие ацетилацетона (3 моля) с дигалоидалкилом (1 моль) в среде трет-бутанола в присутствии трет-бутилата натрия (2 моля) при температуре кипения и энергичном перемешивании⁴⁰. 4,4'-бис(2'', 2''-диацетоэтил)дифенил и 4,4'-бис(2'', 2''-диацетоэтил)дифенилоксид получали кипячением 4,4'-бис(бромметил)дифенила и 4,4'-бис(бромметил)дифенилоксида с ацетилацетонатом натрия в ацетилацетоне⁵¹.

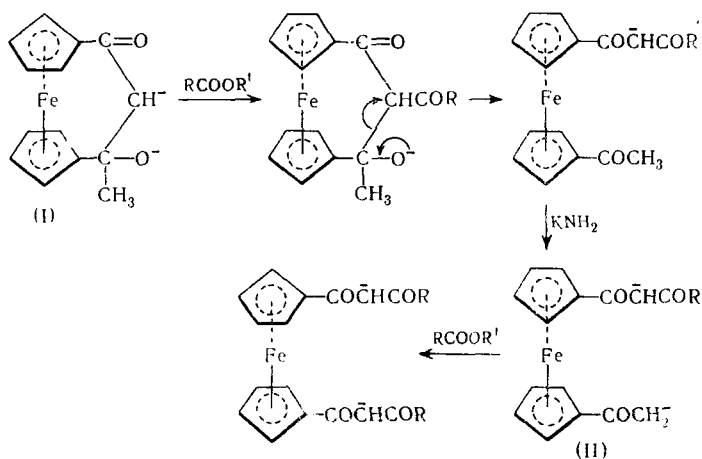
Следует отметить, что алкилирование ацетилацетоната натрия дигалоидными алкилами в синтезе бис(β-дикетонов) протекает исключительно по углеродному атому. Очевидно, в случае бис(β-дикетонов) преимущественно осуществляется переходное состояние типа $\text{S}_\text{N}2$, при котором алкилирование направляется к менее электроотрицательному атому, в данном случае к углероду.

Наблюдаемое направление алкилирования находится в соответствии со взглядами Несмеянова и Кабачника относительно возрастающей тенденции к реагированию с переносом реакционного центра (от кислорода к углероду) при увеличении ионности связи амбидентного аниона с металлом. Вместе с тем, наряду с полярными факторами, большое влияние на направление алкилирования имеют стерические эффекты^{52–54}.

Недавно Нейзе и Кроссланд⁵⁷ описали некоторые ферроценсодержащие бис(β-дикетоны), имеющие линейное строение типа $\text{RCOCH}_2\text{CO}-\text{Y}-\text{COCH}_2\text{COR}$, где Y = ферроцен.

1,1'-Бис(ацетилацето)ферроцен и 1,1'-бис(бензоилацето)ферроцен были получены конденсацией Кляйзена из 1,1-диацетилферроцена по методу Хаузера и сотр.¹⁶; 1,1'-бис(формилацето)ферроцен синтезирован по модифицированному способу Шлегля¹⁷, включающему конденсацию 1,1'-диацетилферроцена с этилформиатом.

Предложен механизм ацилирования диацетилферроцена в присутствии амида калия, протекающий через образование промежуточных циклического карбаниона (I) и дианиона *бис*(β -дикетона) (II), согласно схеме:



Авторы отмечают, что вступление второй ацильной группы протекает легче первой, что можно объяснить лучшей растворимостью дикалиевой соли дикарбаниона (II) по сравнению с дикалиевой солью дианиона (I) и, возможно, также изомеризацией *цис*-дианиона (II) в *транс*-конфигурацию в результате отталкивания отрицательных зарядов двух боковых цепей⁵⁷.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА *БИС*(β -ДИКЕТОНОВ)

Кето-енольная таутомерия

Большинство описанных выше *бис*(β -дикетон) являются кристаллическими веществами с довольно высокими температурами плавления. Подавляющее большинство *бис*(β -дикетон) дает специфическое вишневое окрашивание с метанольным раствором FeCl_3 .

Характерной особенностью *бис*(β -дикетон) является кето-енольная таутомерия, подробно изученная на примере дикарбонильных соединений⁵⁸. В последние годы значительный вклад в развитие количественной теории кето-енольного равновесия на примере β -дикетон сделан Кабачником и сотр.⁵⁹⁻⁶².

Так как линейные *бис*(β -дикетон) типа $\text{RCOCH}_2\text{CO}-\text{Y}-\text{COCH}_2\text{COR}$ можно рассматривать как производные бензоилацетона, а разветвленные *бис*(β -дикетон) типов $[(\text{RCO})_2\text{CH}]_2\text{Y}$ и $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHR}''$ — как ацетилацетон, замещенный в положении 3, к ним в значительной степени приложимы закономерности кето-енольного равновесия, установленные для β -дикарбонильных соединений. Однако имеется некоторая специфика кето-енольной таутомерии *бис*(β -дикетон), обусловленная особенностями их структуры.

Как показали исследования ИК и УФ спектров, *бис*(β -дикетон) типа $\text{RCOCH}_2\text{CO}-\text{Y}-\text{COCH}_2\text{COR}$ в твердом состоянии и в растворе в 95%-ном этаноле существуют преимущественно в *цис*-енольной форме¹. На это указывает отсутствие поглощения, характерного для карбонильной группы в ИК спектрах почти всех изученных *бис*(β -дикетон) (в области 5,7—5,9 μ), за исключением оксалилдиацетона и адипиллиацетофенона. Более того, 16 изученных *бис*(β -дикетон) имеют либо

Положение енол-хелатных связей в ИК спектрах определяется структурными особенностями *бис*(β -дикетон α). Так, енол-хелатные полосы в себацилдиацетоне находятся при 6,08 и 6,24 μ , а в оксалилдиацетоне — при 6,25 и 6,33 μ . Этот сдвиг является результатом большей степени сопряжения, возможной в оксалилдиацетоне. Замещение в последнем алкильных концевых групп на фенильные увеличивает степень сопряжения и, соответственно, оксалилдиацетофенон имеет енол-хелатные полосы при 6,25—6,40 μ ¹.

На положение keto-енольного равновесия существенное влияние оказывает природа растворителя. Установлено, что в тетрахлорэтилене более сильно, чем в твердом состоянии, проявляется тенденция *бис*(β -дикетон) к существованию в keto-форме. В 95%-ном этаноле, как показали исследования УФ спектров, *бис*(β -дикетоны) этого типа существуют преимущественно в енольной форме¹. Сдвиг положения енольной полосы в УФ спектрах *бис*(β -дикетон) в сторону 310 мμ может быть качественно связан с сопряжением, которое появляется при наличии концевых фенильных групп и (или) фениленовых связей. Например, когда R—фенол, а Y—метиленовая цепочка, енольная полоса отмечена около 312 мμ (сукцинилдиацетофенон — 320 мμ, а оксалилдиацетофенон — уже 333 мμ); терефталилдиацетон имеет поглощение при 340 мμ, изофталилдиацетофенон — при 357 мμ и терефталилдиацетофенон — при >360 мμ.

Для некоторых бис (β-дикетонов) проведено количественное определение содержания енола из соотношения $\mathcal{E}_m/\mathcal{E}_e$ (\mathcal{E}_m — наблюдаемая экстинкция при 310 мμ, где поглощение кето-формы должно быть незначительным, а \mathcal{E}_e — экстинкция чистого енола) и на основании спектров ПМР. Рассчитано содержание енола в 95%-ном этаноле для следующих бис (β-дикетонов): суберилдиацетофенон 77,8%; азелаилдиацетофенон — 82,8%; себацилдиацетофенон 88,4%; 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилосид — 100%^{1, 65}.

$$\begin{array}{ccccccc} R-C-CH-C-Y-C-CH-C-R \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ O \quad \quad \quad O \quad \quad \quad O \quad \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad H \quad \quad \quad H \quad \quad \quad H \quad \quad \quad H \end{array}$$

Очевидно, в результате енолизации *бис*(β -дикетон α -ов) происходит образование клешневидного комплекса (хелата), и частичный отрицательный заряд, возникающий на углероде, делокализуется между углеродом

и карбонильными кислородными атомами, что приводит к стабилизации молекулы и понижению ее реакционной способности¹⁹.

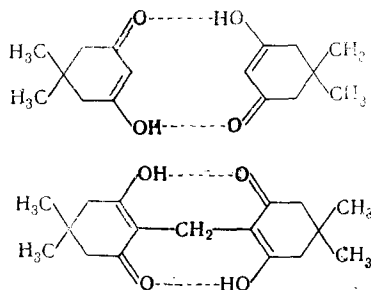
Следует отметить также, что кето-енольное равновесие в *бис*(β-дикетонах) отличается большой стабильностью. В отличие от обычного подвижного кето-енольного равновесия, известного в ацетилацетоне, ацетоуксусном эфире и других β-дикетонах, даже в растворах этих *бис*(β-дикетонов) прочно сохраняется и реагирует основная енольная форма.

Бис(β-дикетоны) типа $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHR}''$ (называемые разветвленными тетракетонами) в твердом состоянии, по данным ИК спектров, существуют преимущественно в кетонной форме. На это указывает интенсивное карбонильное поглощение при 5,77—5,85 м и слабое в области 6,25 м, характерное для енол-хелатного поглощения. В ИК спектрах *бис*(β-дикетонов) этого типа имеются максимумы вблизи 2,95 м, соответствующие колебаниям напряженных гидроксильных связей. В девяти случаях оказалось, что гидроксильные связи могут перемещаться, вызывая смещение колебаний СН-связей, аналогично смещению, наблюдаемому в спектре ацетилацетона и других енолизированных β-дикетонов, а также *бис*(β-дикетонов), образующих сильные внутримолекулярные водородные связи^{63, 64}.

На положение нормальной карбональной связи в этих *бис*(β-дикетонах) существенное влияние оказывает структура R и R'. В 11 соединениях, в которых $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, пять имеют два карбонильных максимума при 5,78 и 5,85 м, а шесть соединений имеют только один интенсивный максимум ~5,85 м. Соединения $[(\text{CH}_3\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ и $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CH}]_2\text{CH}_2$ имеют по два максимума поглощения карбонильной группы в областях 5,83 и 5,94 м и 5,91 и 5,97 м, соответственно. Эти изменения в положении карбонильных связей, по-видимому, обусловлены увеличением карбонильного сопряжения.

Енол-хелатное поглощение этих соединений очень слабое. Только у трех соединений, типа $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}]_2\text{CHR}''$, где $\text{R}''=2\text{-ClC}_6\text{H}_4$; $2\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ и $2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$, интенсивности енол-хелатного поглощения и карбонильного сравнимы. Причина этого полностью неясна. Возможно, что здесь сказывается влияние наличия во всех R'' этих трех соединений гетероатомов или замещающих групп в о-положении, что создает благоприятный для енол-хелатной структуры стерический и (или) полярный эффекты.

В ИК спектрах твердого метилен-*бис*-(димедона) присутствуют колебания слабой интенсивности конъюгированного карбонила при 5,90 м и енол-хелатных связей высокой интенсивности при 6,10 и 6,30 м. Эта картина полностью аналогична спектру димедона, что позволило предположить аналогию в их структуре: для димедона предположена енол-хелатная структура в результате димеризации, а для метилен-*бис*-(димедона) — интрамолекулярная енол-хелатная структура⁶³:



Метилен-бис-(димедон) не образует характерного для бис(β-дикетонов) вишневого окрашивания с метанольным раствором FeCl_3 .

Исследования УФ спектров бис(β-дикетонов) типа $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHNR}''$ в 95%-ном этаноле показали зависимость коэффициента экстинкции от концентрации, причем в одних случаях коэффициент экстинкции увеличивается с увеличением концентрации (например, у соединения $3,4(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]_2$), в других уменьшается с ростом концентрации $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}]_2\text{CHC}_5\text{H}_4\text{N}$, и в третьих не зависит от концентрации (метилен-бис-(димедон) и некоторые другие)⁴⁰.

Подобные аномалии, объясняемые в случае ациклических β-дикетонов их низкой кислотностью и неспособностью к образованию енол-хелатов⁶⁶, неприемлемы для установления различий в спектрах бис(β-дикетонов), так как все они способны к образованию енол-хелатных структур. Различия в коэффициентах экстинкции могут быть скорее объяснены изменением содержания енола при изменении концентрации⁶⁷.

Сравнение УФ спектров β-дикетонов и родственных им бис(β-дикетонов) типа $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHY}$ указывает на значительно меньшую тенденцию последних к енолизации, причем структура и спектральные характеристики бис(β-дикетонов) определяются природой R, R' и связи —Y. Так, например, бензоиллацетон в 95%-ном этаноле имеет смешанное кето-енольное поглощение в области 245,5 мμ ($\log \mathcal{E}_m$ 3,78) и чистое поглощение енольной формы при 310 мμ ($\log \mathcal{E}_m$ 4,14)⁶⁸. Бис(β-дикетон) $[(\text{CH}_3\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ имеет только один интенсивный максимум при 248,5 мμ ($\log \mathcal{E}_m$ 4,30), что указывает на отсутствие у него енольной формы. Дибензоилметан существует в этаноле почти исключительно в енольной форме ($\log \mathcal{E}_m$ 4,36 при 345 мμ и $\log \mathcal{E}_m$ 3,92 при 250 мμ); тетраацетилпропан, наоборот, имеет интенсивное поглощение при 249 мμ ($\log \mathcal{E}_m \sim 4,6$) и слабое при 340 мμ ($\log \mathcal{E}_m$ 3,0—3,4).

Таким образом, в отличие от бис(β-дикетонов) типа $\text{RCOCH}_2\text{CO—Y—COCH}_2\text{COR}$, которые существуют в твердом состоянии преимущественно в енольной форме, бис(β-дикетоны) типа $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHNR}''$ (где $\text{R}'' \neq \text{H}$) в твердом состоянии имеют гораздо менее выраженную склонность к енолизации.

Бис(β-дикетоны) типа $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{Y}$ по физическим свойствам и структуре сильно различаются между собой. Тетрабензоилэтан практически не енолизирован (нет поглощения при 340 мμ; интенсивное поглощение при 247,5 мμ, $\log \mathcal{E}_m$ 4,89); у тетраацетилэтана, напротив, имеется интенсивное енол-хелатное поглощение при 6,27 м и отсутствует карбонильное поглощение в области 5,85 м. Тетраацетилпропан имеет максимумы поглощения приблизительно одинаковой интенсивности как в области колебаний кетонных групп, так и в енол-хелатной области.

При исследовании спектров ПМР 1,1,2,2-тетраацетилэтана, 1,1, 3,3-тетраацетилпропана и 1,4-бис-(2',2'-диацетозил) бензола обнаружен сигнал гидроксильного протона *цис*-енольной формы. Химические сдвиги протонов ОН-группы, измеренные в δ-шкале, составляли 16,85; 15,80 и 16,90 соответственно. Проведенные расчеты показали, что первый является на 100% *цис*-енолом, второй содержит 50% *цис*-енольной и 50% кетонной форм, а третий — 20% *цис*-енольной и 80% кетонной форм. Данные ПМР находятся в полном согласии с результатами, полученными при изучении ИК спектров этих бис(β-дикетонов), а также с их реакционной способностью.

Для всех трех типов бис(β-дикетонов) определены константы диссоциации в водно-диоксановой смеси, содержащей 75 или 50 объемных процентов диоксана при 30° с использованием гидроокиси тетраметил-аммония в качестве основания⁶⁹⁻⁷¹.

Оказалось, что линейные *бис* (β -дикетоны) типа $[\text{RCOCH}_2\text{CO}]_2\text{Y}$ являются, по-видимому, более сильными кислотами, по сравнению с разветвленными кетонами типа $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHR}''$ и $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{Y}$, на что указывает прежде всего тот факт, что константы диссоциации разветвленных *бис* (β -дикетонов) оказались настолько низкими, что в 75%-ном диоксане их определить не удалось.

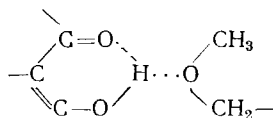
Более низкая кислотность разветвленных *бис* (β -дикетонов), вероятно, связана с тем, что обе β -дикетонные функции являются замещенными по активному метиленовому положению. Аналогичная картина наблюдается у простых β -дикетонов: pK_D ацетилаcetона (10,35) в 50%-ном диоксане меньше pK_D бутил-2,4-пентандиона (12,07)⁶⁹.

В общем случае относительно кислотности линейных и разветвленных *бис* (β -дикетонов) могут быть связаны с их относительной тенденцией к существованию в енольной форме в твердом состоянии: линейные *бис* (β -дикетоны), которые существуют в твердом состоянии преимущественно в енольной форме, являются более сильными кислотами, чем разветвленные *бис* (β -дикетоны), имеющие гораздо меньшую тенденцию к енолизации.

В ряду $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CO} - (\text{CH}_2)_n - \text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ($n = 4-8$) интересно отметить своеобразную зависимость значения pK_{D_1} (но не pK_{D_2}) от длины цепи n . Так, диссоциация первого протона протекает медленнее для пимелил- ($n=5$), чем для адипил- ($n=4$), суберил- ($n=6$) или себацилдиацетофенона ($n=8$) и еще медленнее для азелаилдиацетофенона ($n=7$). Разница между значениями pK_{D_1} и pK_{D_2} возрастает линейно по мере возрастания длины цепи от 4 до 8. Определить pK_{D_2} для азелаилдиацетофенона не удалось. Тот факт, что второй протон линейных *бис* (β -дикетонов) диссоциирует труднее по мере удлинения цепи, находится в противоречии с ожидаемым их поведением⁶⁹.

Однако в случае соединений типа $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}]_2(\text{CH}_2)_n$ второй протон диссоциирует легче по мере удлинения цепи: так, разница между значениями pK_{D_1} и pK_{D_2} равна 4,11 ($n=0$), 0,49 ($n=6$) и 0,06 ($n=10$). На значение pK_D *бис* (β -дикетонов) типа $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHR}''$ существенное влияние оказывает природа R, R' и R''. Для данной R''-группы производные ацетилаcetона ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) имеют более низкую pK_D , чем производные метоксиацетилаcetона ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3\text{OCH}_2$), хотя сам ацетилаcetон имеет более высокую pK_D (10,35), чем метоксиацетилаcetон (9,66 в 50%-ном диоксане).

Для объяснения этого несоответствия высказано предположение об образовании структуры с межмолекулярной водородной связью, возникающей между эфирным кислородом и хелатным водородом:



Таким образом, третий кислород понижает подвижность протона и повышает тем самым pK_D .

В ряду *бис* (β -дикетонов) $[(\text{RCO})(\text{R}'\text{CO})\text{CH}]_2\text{CHR}''$ при $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ соединение с $\text{R}''=4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ имеет более высокое значение pK_D , чем соединение с $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$ (11,62 и 11,1 соотв.), что приписывают активирующему влиянию метоксигруппы. Увеличение электронной плотности на α -углеродном атоме по отношению к метиленовой группе приводит к уменьшению подвижности протона. Влияние других электронно-оттяги-

вающих заместителей может быть объяснено аналогично⁶⁹. Различия в структуре бис(β-дикетонов) проявляются не только в физических свойствах, но и в их поведении в химических реакциях.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС(β-ДИКЕТОНОВ)

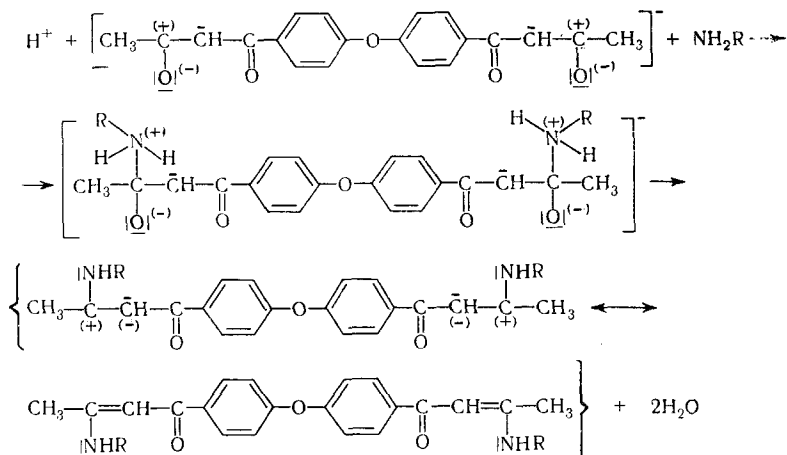
Реакционная способность бис(β-дикетонов) исследована мало. Как и можно было ожидать на основании аналогии в строении, бис(β-дикетоны) во многом напоминают β-дикарбонильные соединения. Однако имеются существенные отличия в реакционной способности этих классов соединений, что, по-видимому, обусловлено наличием четырех карбонильных групп в молекуле бис(β-дикетонов) и структурными особенностями, связанными, в первую очередь, с кето-енольной таутомерией.

1. Взаимодействие бис(β-дикетонов) с аминами.

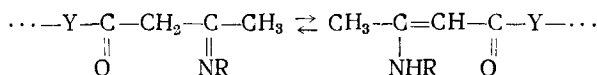
Кетимид-енаминная таутомерия

Изучено взаимодействие линейных бис(β-дикетонов) типа $R\text{SOCH}_2\text{CO}-Y-\text{COCH}_2\text{COR}$ с некоторыми ароматическими аминами. Так, 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксид при нагревании энергично взаимодействует с анилином, β-нафтиламином и 4-аминодифенилом и другими аминами, образуя соответствующие дианилы с высокими выходами⁷².

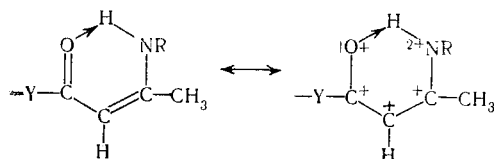
Поскольку исходный 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксид существует преимущественно в енольной форме, эта реакция, очевидно, протекает за счет поляризации связей основной формы енола, присоединяющей амин, с последующим отщеплением воды от аддукта и стабилизацией путем сопряжения:



Подобно исходному 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксиду, продукт его взаимодействия с амином может существовать в двух таутомерных формах: енаминной и кетимидной.

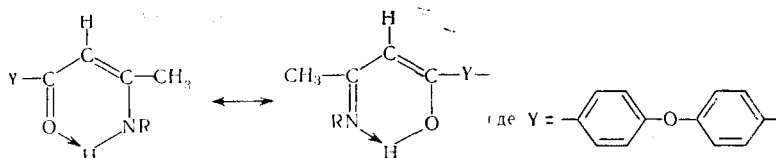


И, наконец, енаминная форма, подобно енольной форме бис(β-дикетона), образует псевдоароматическое хелатное соединение:



«Ароматизация» енамин-хелатной формы с образованием ароматической системы из бл-электронов здесь должна протекать еще легче, чем в обычных енолах, так как π -электроны азота более подвижны, чем π -электроны кислорода в енолах.

Возможно также наличие внутримолекулярной прототропии в образовавшемся хелатном соединении:

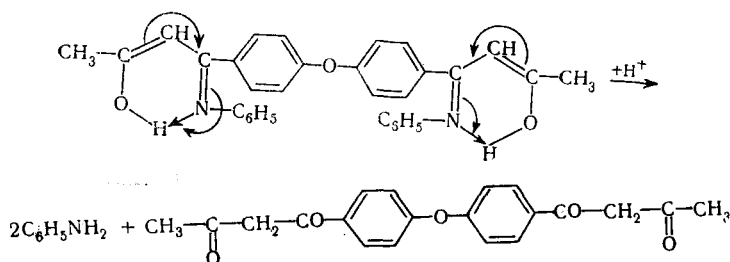


Следует отметить характерный для бис(β -дикетонных) и, вероятно, для их производных, полный сдвиг таутомерного равновесия в растворах, в твердом состоянии и в расплавах в сторону одной из возможных таутомерных форм.

2. Синтез Комбе

В отличие от производных анилина и ацетилацетона, продукты взаимодействия 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксида с аминами циклизуются в производные хинолина значительно труднее⁷².

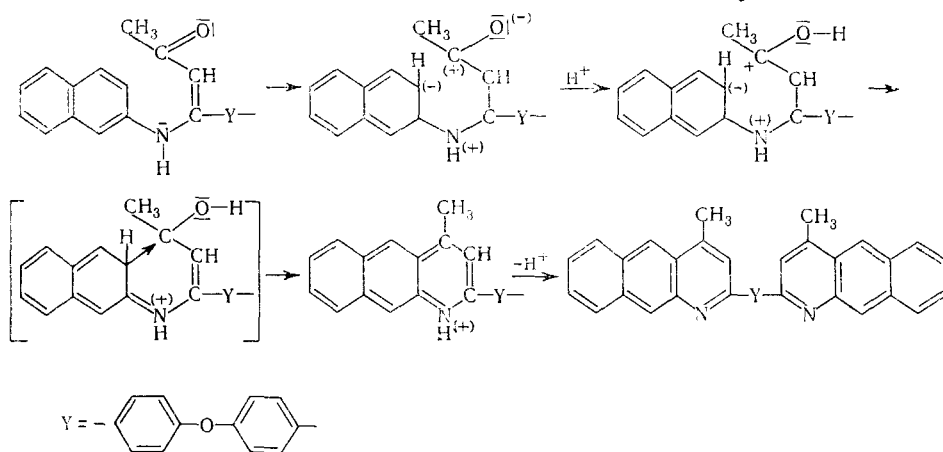
В результате реакции часто наблюдается расщепление исходного дианила на составные компоненты. Очевидно, такое направление реакции может быть объяснено тем, что замещение одной группы CH_3 (ацетилацетона) ароматическим радикалом (остатком дифенилоксида) приводит к ослаблению связи азот — углерод в β -ариламинокетоне. Наличие неподеленной пары электронов у азота обуславливает нуклеофильность группы NH и облегчает атаку со стороны ионов водорода:



Продукт взаимодействия 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксида с β -нафтиламином легко претерпевает циклизацию под действием безводной HF при 0° , а также при нагревании со смесью хлоргидрата β -нафтиламина с β -нафтиламином, образуя производные бензохинолина с выходом $\sim 35\%$ в обоих случаях. Действие конц. H_2SO_4 вызывало гидраминное расщепление исходного дианила.

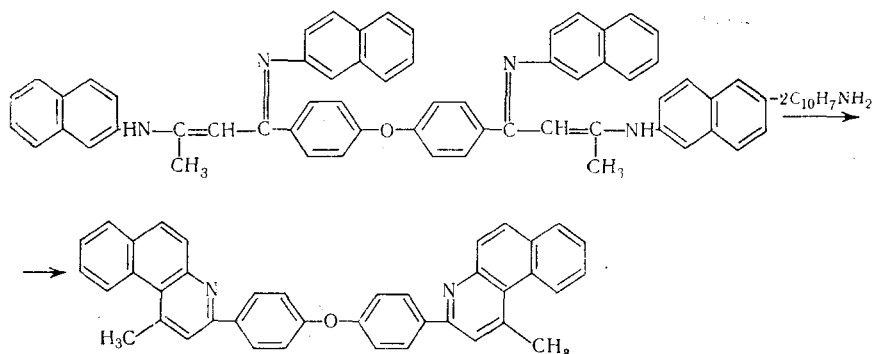
Бензохинолины, полученные двумя указанными способами, оказались не идентичными по своим свойствам⁷². Очевидно, в разных условиях циклизация протекает не одинаково.

По-видимому, под действием HF возникает оксикарбониевый катион, который в результате отщепления воды, циклизуется в ароматическую систему:



В этом случае происходит замыкание нафталинового кольца в положение 3 и образование линейного производного дибензо(*g*)-хинолина. Строение его подтверждается сходством УФ спектров бензохинолина со спектрами антрацена, характерной окраской его солей и люминисценцией в УФ свете⁷².

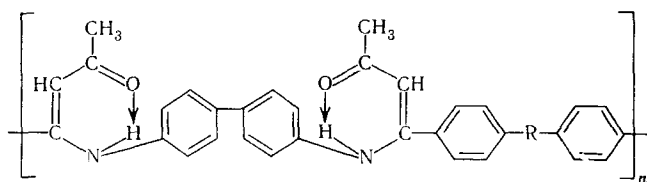
При нагревании 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксида с β-нафтил-амином в присутствии эквимолекулярного количества хлоргидрата амина по методу Петрова⁷³ получается ангулярное производное дибензо(*f*) хинолина. В этом случае, очевидно, реакция протекает через образование промежуточного аддукта по четырем карбонильным группам:



с последующим отщеплением двух молекул β-нафтиламина.

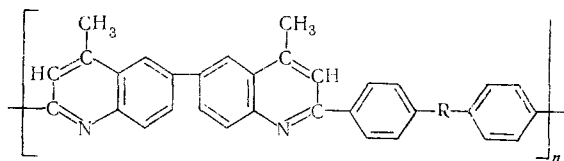
Эти реакции были распространены на ароматические диаминны; в частности, изучено взаимодействие 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксида и 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилэтана с бензидином.

Нагревание смеси исходных продуктов приводит к образованию высокомолекулярных полианилов ($\eta_{\text{пр}} = 0,6-0,8$), которым по аналогии с низкомолекулярными продуктами может быть приписана енамин-хелатная структура:



где $R = -O-$; $-(CH_2)_2-$

Дальнейшая термообработка полианилов в вакууме приводит к интрамолекулярной циклизации и образованию полихинолинов, причем глубина циклизации в этом случае зависит от температуры и продолжительности нагревания в вакууме⁷⁴.

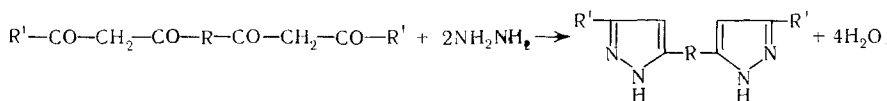


3. Взаимодействие *бис* (β -дикетон) с гидразинами и гидразидами кислот

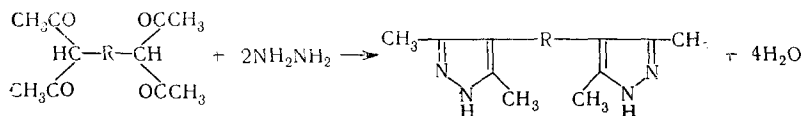
Бис (β -дикетоны) легко вступают в реакцию конденсации, особенно с азотсодержащими соединениями (такими, как гидразин и его производные, гидроксиламин, амидины, мочевины и др.), образуя продукты присоединения по двум противоположным карбонильным группам двух молей азотсодержащего соединения, с последующей циклизацией аддукта и образованием гетероциклических систем: пиразола, изоксазола и др. Продуктам конденсации, как и исходным *бис* (β -дикетонам), присуща таутомерия.

а. Биспиразолы

При взаимодействии линейных и разветвленных *бис* (β -дикетон) и гидразингидрата образуются 3,5-биспиразолы по следующей общей схеме^{55, 75-77}:



где $R' = CH_3, C_6H_5$; $R = C_6H_4-(CH_2)_2-C_6H_4$; $(CH_2)_8$; $C_6H_4-O-C_6H_4$; $C_6H_4-S_2-C_6H_4$.

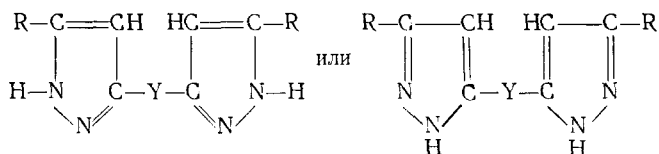


где $R = CH_2-C_6H_4-CH_2$; $CH_2(C_6H_4)_2CH_2$; $CH_2-C_6H_4-O-C_6H_4-CH_2$.

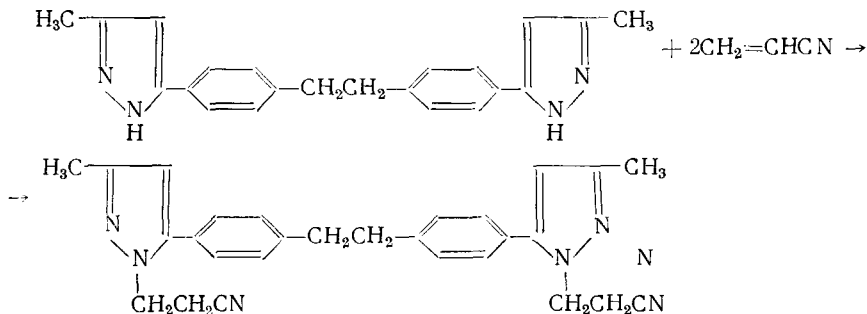
Промежуточным продуктом реакции, по-видимому, является бисгидразон, образующийся при взаимодействии карбонильных групп кетона

с аминогруппой гидразина, который далее замыкается в пиразольный цикл.

Так как биспиразолы линейных бис(β-дикетонов) имеют разные заместители в положении 3 и 5, возможны два структурных изомера:



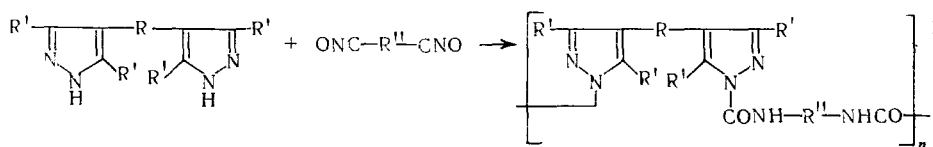
Биспиразолы из разветвленных кетонов с одинаковыми заместителями, благодаря симметрии молекулы, не имеют изомеров. Биспиразолы, подобно пиразолам, образуют соли с сильными основаниями (например, хлоргидраты), они способны вступать в реакции цианэтилирования, ацилирования и т. п. Описано цианэтилирование 4,4'-бис[3(5)-метилпиразолил-5(3)]дифенилэтана при нагревании его с акрилонитрилом в ампуле⁷⁵:



При взаимодействии биспиразолов с хлористым ацетилом образуются соответствующие N-ацильные производные^{75, 78-80}.

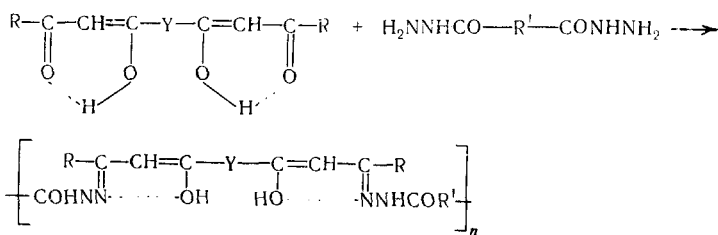
Замена в этой реакции хлористого ацетила на хлорангидриды дикарбоновых кислот приводит к образованию полиацилпиразолов⁷⁶.

При использовании вместо хлорангидридов дикарбоновых кислот диизоцианата получены полимеры, содержащие в цепях пиразольные циклы и амидные связи —CO—NH⁸⁷:



б. Полиацилгидразоны и полиацилпиразолы линейных бис(β-дикетонов)

Взаимодействие линейных бис(β-дикетонов) с гидразидами дикарбоновых кислот приводит к образованию полиацилгидразонов:

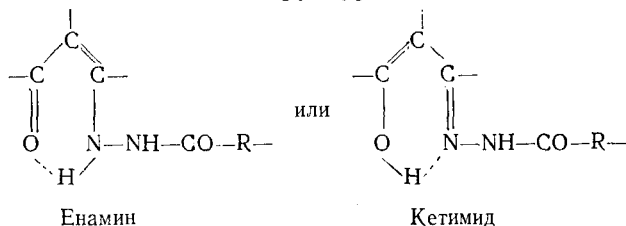


Очевидно, образование полиацилгидразонов протекает аналогично реакциям монокарбонильных соединений с такими реагентами, как семикарбазид, гидросиламин, амины и т. п., т. е. через присоединение аминогруппы гидразида по связи >C=O , с последующим отщеплением воды. Поэтому такое взаимодействие будет легче протекать с кетонной или *транс*-енольной формой *бис* (β -дикетона), имеющей свободную карбонильную группу, и значительно труднее с *цис*-енолами, в которых карбонильная группа связана внутримолекулярной водородной связью в устойчивое шестичленное кольцо.

Образовавшиеся полиацилгидразоны также имеют хелатную структуру, стабилизированную внутримолекулярной водородной связью, на что указывает наличие в УФ спектре полиацилгидразона поглощения в области $\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ мк}$; полосу с λ_{max} за 300 мк приписывают наличию *цис*-енола с устойчивой водородной связью⁴⁰.

В ИК спектре полиацилгидразона, помимо интенсивной полосы поглощения в области 1720 см^{-1} , приписываемой колебаниям гидразидной C=O -группы, имеется максимум в области $1600\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$, характерный для *цис*-енола⁷⁵.

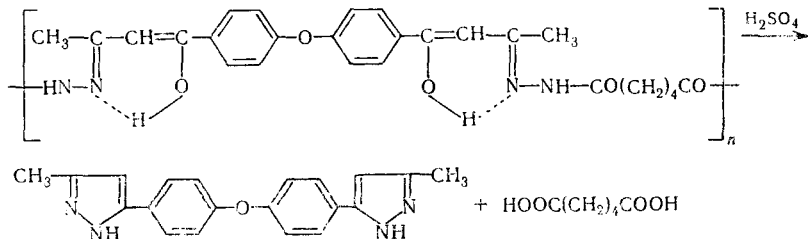
Енолизация полиацилгидразонов может осуществляться как в виде кетимидной, так и енаминной структур⁸²,



сделать выбор между которыми крайне трудно. Обе эти структуры стабилизированы внутримолекулярной водородной связью, что затрудняет дальнейшую атаку карбонильного кислорода азотом при образовании пиразольного цикла.

Исследована кинетика образования полиацилгидразонов на примере взаимодействия 4,4'-*бис* (ацетоацетил)дифенилоксида с дигидразином адипиновой кислоты в растворе диметилформамида в интервале температур $90\text{--}120^\circ$ методом УФ спектроскопии. Показано, что в выбранных условиях процесс подчиняется закономерностям необратимых реакций 1-го порядка. Определены константы скорости и энергия активации процесса, равная 17 ккал/моль ⁸³.

Полиацилгидразоны устойчивы к длительному кипячению в воде, а также к кратковременному действию конц. H_2SO_4 (5—10 мин.). В растворе H_2SO_4 при комнатной температуре полиацилгидразоны за 24 часа с количественным выходом образуют соответствующие биспиразолы и кислоту.



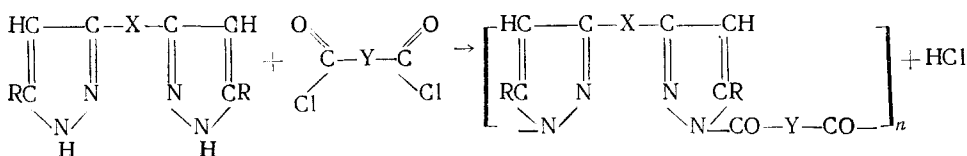
При обработке полиацилгидразонов горячей соляной кислотой образуется хлоридат биспиразола. Концентрированные растворы щелочей также вызывают расщепление полиацилгидразонов.

Строение полиацилгидразонов было подтверждено сравнением их УФ спектров в H_2SO_4 и УФ спектра модельного соединения — ацетилгидразона 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилэтана. УФ спектр полигидразона на основе себацилдиацетофенона в метаноле аналогичен спектру модельного соединения в метаноле, но имеет bathochromный сдвиг на $40 \text{ m}\mu$ ⁷⁵.

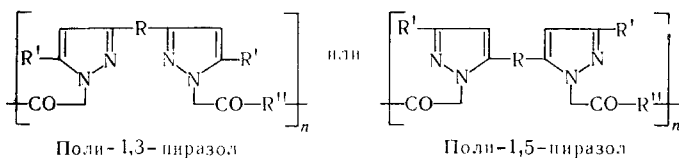
Нагревание полиацилгидразонов в атмосфере инертного газа в вакууме при температурах $200\text{--}250^\circ$ в течение 3—5 часов приводит к образованию полиацилпиразолов с количественным выходом. Полиацилпиразолы представляют собой желтоватые порошки, растворимые в крезоле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, серной и муравьиной кислотах.

Полиацилпиразолы обладают устойчивостью к гидролизу водой при кипячении и к непродолжительному воздействию конц. H_2SO_4 . При комнатной температуре полиацилпиразолы не изменяются в течение нескольких дней при действии 25%-ного раствора KOH; 12-часовое кипячение в том же растворе щелочи приводит к полной деструкции полимера. Образующийся в результате гидролиза биспиразол идентичен заведомому продукту, полученному из кетона и гидразингидрата.

Получение биспиразолов при гидролизе полиацилпиразолов с почти количественным выходом является подтверждением строения полимеров как линейных макромолекул с повторяющимися пиразольными циклами. Доказательство правильности приписанной полимерам структуры было также получено при изучении их УФ и ИК спектров, а также встречным синтезом полиацилпиразолов из биспиразолов и хлорангидридов дикарбоновых кислот^{84–86}.



Следует отметить, что точное положение енольного гидроксила в бис(β-дикетонах), в зависимости от которого образующиеся полиацилпиразолы могут иметь одну из двух изображенных ниже структур, определить крайне трудно.

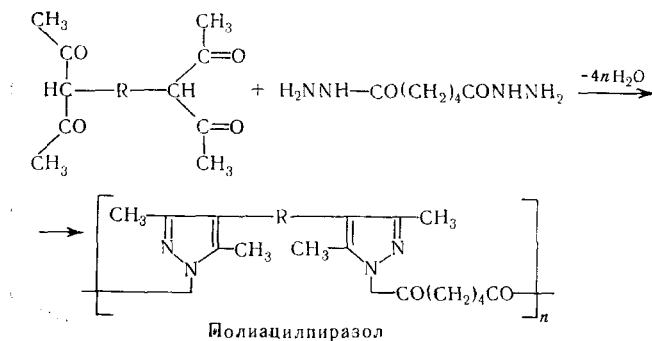


Однако в работе Лоу и Фергюссона⁸⁷ весьма убедительно показано, что в бензоилацетоне енолизован карбонил, соседний с фенильным ядром. Поэтому из двух возможных изомерных структур более вероятной следует считать структуру поли-1,5-пиразола, поскольку линейные бис(β-дикетоны) могут рассматриваться как аналоги бензоилацетона.

в. Разветвленные бис(β-дикетоны)

Взаимодействие разветвленных бис(β-дикетонов) с гидразидами дикарбоновых кислот может быть осуществлено как в растворе, так и в расплаве. Разветвленные бис(β-дикетоны), как и можно было ожидать,

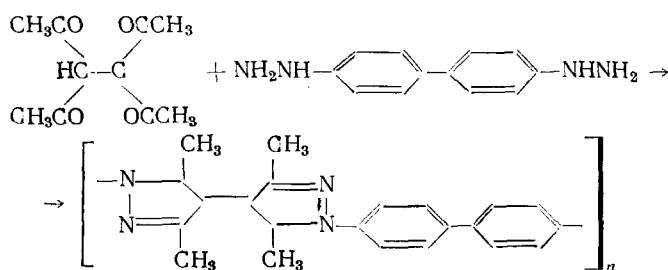
оказались гораздо более реакционноспособными соединениями по сравнению с линейными. 1,4-Бис(2,2'-диацетозтил)бензол, 4,4'-бис(2'',2''-диацетозтил)дифенил и 4,4'-бис(2'',2''-диацетозтил)дифенилоксид, существующие преимущественно в кетонной форме, реагируют с гидразидом адипиновой кислоты очень энергично, образуя в мягких условиях прямо полиацилпиразолы; промежуточные полиацилгидразоны выделить не удастся.



1,1,2,2-Тетраацетилэтан является исключением из ряда разветвленных бис(β-дикетонов), так как он существует исключительно в *цис*-енольной форме. При взаимодействии с гидразидом адипиновой кислоты он сравнительно легко образует полигидразон, попытки циклизации которого остались безуспешными. 1,1,3,3-Тетраацетилпропан ведет себя аналогично: он легко образует полигидразон, который в различных условиях циклизации образует один и тот же продукт, соответствующий смеси 50% полипиразола и 50% полигидразона.

По данным ИК спектров и спектров ПМР этот кетон енолизован на 50%⁵¹. Однако тетраацетилэтан и тетраацетилпропан легко образуют с гидразингидратом биспиразолы, из которых поликонденсацией с хлорангидридом адипиновой кислоты были получены соответствующие полиацилпиразолы⁸⁵.

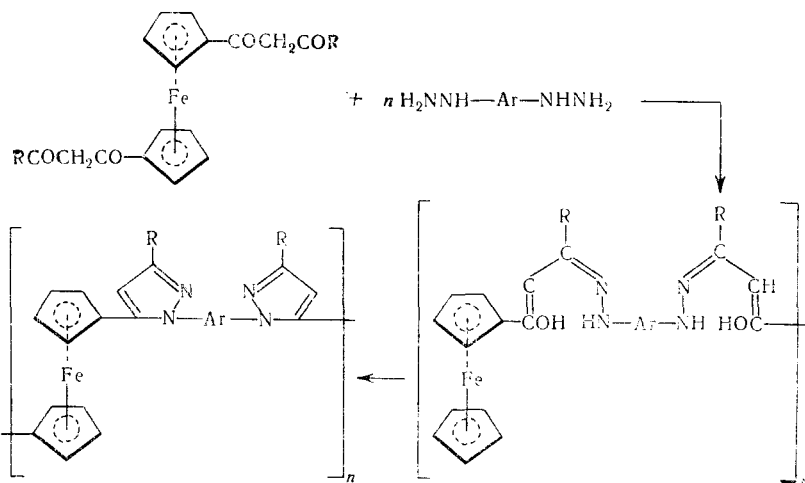
Взаимодействием бис(β-дикетонов) с дигидразинами (например, с 4,4'-дигидразинодифенилом) при нагревании получены высокомолекулярные термостойкие полиариленипиразолы. Последние обладают большой устойчивостью к гидролизу водой и действию кислот и щелочей⁸⁸. Реакция их образования может быть представлена в общем виде следующей схемой:



Структура таких полимеров доказана исследованиями Мосби⁵⁵, Шафера и Бертрама⁸⁹.

Низкотемпературной конденсацией в растворе 1,1'-бис(дикето)ферроценов с ароматическими или псевдоароматическими дигидразинами Нейзе⁹⁰ получил растворимые полигидразоны с численным мол. весом

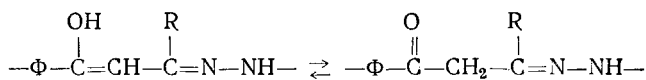
1500—2000 и приведенной вязкостью $\sim 0,1\text{—}0,2$ дл/г. Путем термической обработки при $200\text{—}240^\circ$ эти полигидразоны претерпевают циклизацию с образованием полимеров, содержащих в цепи пиразольные гетероциклы, замещенные в положении 1,5:



где $R = H; CH_3; C_6H_5$; $Ag = m\text{-}C_6H_4; p\text{-}C_6H_4; p\text{-}C_6F_4\text{—}C_6F_4\text{-}p$ и $p\text{-}C_6H_4\text{—}SO_2\text{—}C_6H_4\text{-}p$.

Неплавкие, но в большинстве случаев растворимые полипиразолы имели приведенную вязкость $0,15\text{—}0,40$ дл/г и отличались высокой термостойкостью, превосходящей термостойкость других известных ферроценсодержащих полимеров с гетероциклами в цепях⁹⁰.

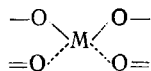
Исследование инфракрасных и электронных спектров полиферроценгидразонов указывает на возможность существования в них кето-енольного равновесия типа



и на то, что образование гидразона включает преобладающие γ-карбонильные группы исходного бис-дикетосоединения. Когда $R = H$, образование гидразона протекает исключительно через γ-карбонил: полимер имеет сильное поглощение в области в $6,02\text{—}6,05$ м, что характерно для алифатических ацильных производных ферроцена, в структуре которых присутствует сегмент, соответствующий Ф—CO—CH_2 -группе. Дополнительные колебания при $5,75\text{—}5,80$ м, указывающие на образование гидразона через α-карбонил, отсутствуют⁹⁰.

г. Координационные полимеры на основе бис(β-дикетонов)

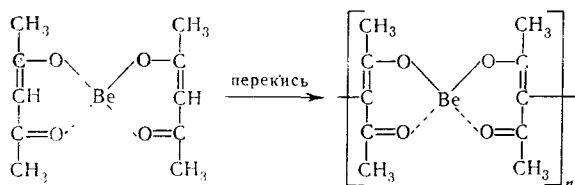
Бис(β-дикетоны) различного строения были применены в реакции поликоординации, что привело к использованию для построения полимерных молекул, кроме обычных ковалентных связей, также координационных связей и включению в макромолекулы атомов металлов. Связь металла с лигандом в данном случае осуществляется через кислород:



Синтезу координационных полимеров и изучению реакции поликоординации посвящено большое число обзорных и оригинальных работ^{91–99}.

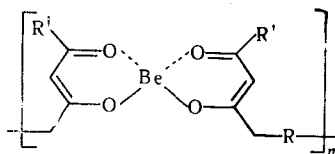
Для синтеза координационных полимеров главным образом были использованы металлы с координационным числом 4: медь, бериллий, цинк, магний, кадмий, кальций, а также переходные металлы — никель, кобальт, марганец, хром, титан и др.

Получение координационноцепных полимеров может быть осуществлено взаимодействием водных растворов солей соответствующих металлов со спиртовыми растворами *бис* (β -дикетонов)¹⁰⁰ или нагреванием стехиометрических количеств ацетилацетоната металла с *бис* (β -дикетоном) в вакууме или в высококипящем растворителе^{101–103}. В последнем случае выделяется ацетилацетон и образуется металлическое производное исходного тетракетона. Координационные полимеры были получены также методом межфазной поликонденсации (поликоординации)^{104–106} и полирекомбинацией ацетилацетоната бериллия¹⁰⁷:

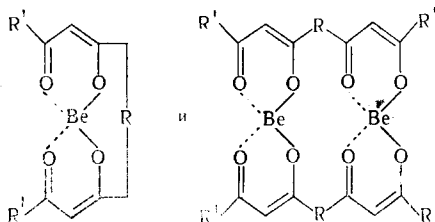


Полученные указанными выше способами координационные полимеры представляли собой неплавкие и нерастворимые продукты, что весьма затрудняло исследование закономерностей реакций их образования, изучение их свойств и областей применения. Молекулярные веса этих полимеров колебались в пределах 1000—5000, что препятствовало проявлению основных полимерных качеств: механической прочности, способности к пленко- и волокнообразованию.

Наиболее высокомолекулярные координационные полимеры типа

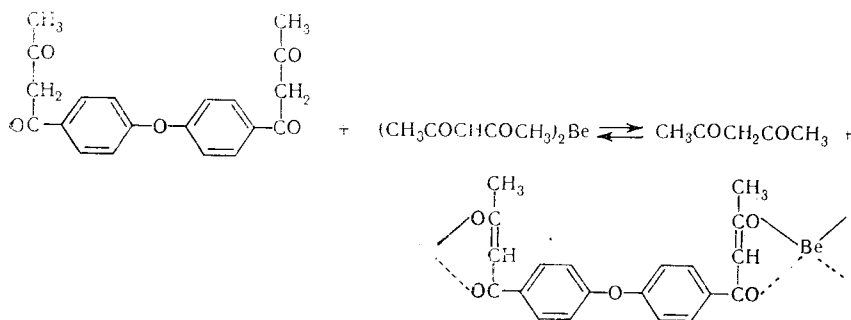


были получены полимеризацией циклических координационных соединений бериллия, образующихся при термической деструкции в вакууме низкомолекулярных координационных полимеров соответствующих *бис* (β -дикетонов) и бериллия¹³:



где $R' = \text{CH}_3, \text{CF}_3$; $R = (\text{CH}_2)_6, (\text{CH}_2)_7, (\text{CH}_2)_{10}, (\text{CH}_2)_{12}, \text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}, \text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}, n\text{-[O}(\text{CH}_2)\text{O}]_2\text{C}_2\text{H}_4, \text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O} (R = \text{CF}_3)$.

Детальное исследование реакции поликоординации на примере взаимодействия 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия как в расплаве, так и в растворе позволило установить основные закономерности этого процесса. Оказалось, что поликоординация является разновидностью процесса поликонденсации, проводимой при повышенной температуре, и представляет равновесный процесс¹⁰¹⁻¹¹⁷:



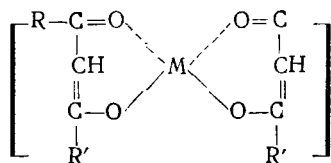
Координационные полимеры в условиях поликоординации способны вступать в обменные реакции как с низкомолекулярным продуктом поликоординации (ацетилацетоном), так и с низкомолекулярными веществами, близкими по химической природе координационному полимеру (ацетилацетонат другого металла); имеют место также обменные реакции отдельных полимерных молекул между собой. Установление основных закономерностей реакции поликоординации открыло возможность получения координационных полимеров высокого молекулярного веса^{98, 99}.

Изучение кинетики поликоординации 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия в растворе диметилформамида и в диниле показало, что этот процесс подчиняется закономерности реакции второго порядка, энергия активации — 25 ккал/моль¹⁰⁹.

Свойства координационных полимеров, как и других типов высокомолекулярных соединений, определяются гибкостью полимерной цепи, межфазным взаимодействием и стереохимической регулярностью макромолекулы. На силу межцепного взаимодействия и на плотность упаковки макромолекул координационных полимеров бис(β-дикетонов) большое влияние оказывает ионный радиус металла, принимающего участие в образовании полимерной цепи. При сильном отличии радиуса металла от размеров других атомов, образующих цепь (в случае полимеров бериллия), это приводит к нарушению плотности упаковки полимерных цепей, ослаблению сил межцепного взаимодействия, что в свою очередь обуславливает их лучшую растворимость и плавкость¹¹².

Температура плавления координационных полимеров 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилоксида, 4,4'-бис(ацетоацетил)дифенилметана и 1,1,2,2-тетраацетилэтана и различных металлов уменьшается в ряду: Be > Mg > Ca > Zn. Природа металла оказывает также влияние на окраску полимера¹¹³.

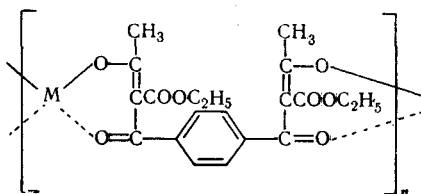
Свойства координационных полимеров бис(β-дикетонов) в значительной степени зависят от химического строения исходного тетракетона. Поскольку во всех полимерах бис(β-дикетонов) присутствует один и тот же координационный цикл



представляющий собой сравнительно жесткие образования в силу того, что донорные группы, координированные с ионом металла, занимают положения, зафиксированные друг относительно друга, то наблюдаемые различия в свойствах этих полимеров определяются гибкостью исходного лиганда и плотностью упаковки полимерных цепей. Гибкость лиганда *бис*(β-дикетона) будет возрастать при увеличении в нем числа метиленовых групп, при уменьшении концентрации ароматических ядер, при включении между ароматическими ядрами тетракетона алифатических звеньев; плотность упаковки полимерных цепей будет уменьшаться при переходе от *бис*(β-дикетонов), содержащих замещенные в пара-положении ароматические звенья к *бис*(β-дикетонам), содержащим замещенные в мета-положении ароматические звенья⁹⁹.

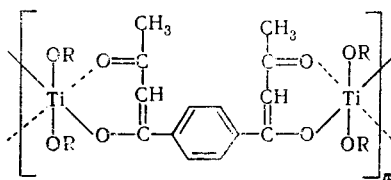
Увеличение гибкости полимерных цепей или уменьшение плотности их упаковки за счет соответствующего изменения структуры исходного *бис*(β-дикетона) сопровождается, как правило, уменьшением теплостойкости и улучшением растворимости координационных полимеров^{100, 106, 111, 112}.

Улучшение растворимости координационных полимеров *бис*(β-дикетонов) достигается введением в молекулу лиганда полярных заместителей при использовании шестикординатного металла, четыре связи которого участвуют в создании координационного цикла, а две замещены на ароматические радикалы¹¹⁸. Так, например, координационные полимеры терефталилдиацетоуксусного эфира с медью, никелем, кобальтом, магнием, цинком и ртутью общей формулы:



обладают лучшей растворимостью по сравнению с полимерами терефталилдиацетона.

Координационные полимеры тетраэтил-, тетра-(*трет.*-бутил)ортотитанатов и терефталилдиацетона, строения:



обладали растворимостью в ксилоле¹¹⁸.

Изучены ИК спектры полимерных медных хелатов *бис*(β-дикетонов)¹¹⁹.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. F. Martin, M. Shamma, W. C. Fernelius, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4891 (1958).
2. L. Lowg, H. Heuze, Там же, **63**, 1939 (1941).
3. L. Claisen, Ann., **291**, 1361.
4. L. Claisen, N. Stylos, Ber., **21**, 1141 (1888).
5. O. Diels, J. Sielisch, E. Müller, Ber., **39**, 1331, (1906).
6. J. Algar, Proc. Roy. Irish Acad., **33B**, 86 (1916); C. A., **10**, 2577 (1916).
7. E. Bröme, L. Claisen, Ber., **21**, 1131 (1888).
8. O. Widman, E. Virgin, Ber., **42**, 2794 (1909).
9. G. H. Daub, W. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **72**, 501 (1950).
10. A. I. Vogel, J. Chem. Soc., **1934**, 333.
11. H. Wieland, J. Drishaus, Ann., **474**, 102 (1929).
12. L. Berend, P. Herms, J. prakt. Chem., **2**, 74, 131 (1906).
13. R. W. Kluiber, J. W. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5777 (1960).
14. B. O. Linn, C. R. Hauser, Там же, **78**, 6066 (1956).
15. H. G. Walker, J. J. Sanderson, C. R. Hauser, Там же, **75**, 4109 (1953).
16. C. E. Cain, A. Mashburn, C. R. Hauser, J. Org. Chem., **26**, 1030 (1961).
17. K. Schlögl, H. Egger, Monatsh. Chem., **94**, 1054 (1963).
18. E. Schwerin, Ber., **27**, 104 (1894).
19. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Авт. свид. СССР, 126488 (1959), Бюлл. изобр., **1960**, № 5.
20. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. Е. Шеина, В. А. Васильев, Сб. Ин-та нефтехимического синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева, «Наука», М., 1964, стр. 173.
21. F. G. Joung, F. C. Frostick, J. J. Sanderson, C. R. Zauser, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3635 (1958).
22. C. R. Hauser, F. C. Frostick, E. H. Man, Там же, **74**, 3231 (1952).
23. D. F. Martin, M. S. Shamma, W. C. Fernelius, Там же, **80**, 5851 (1958).
24. W. Renard, A. Maquinay, Bull. soc. chim. Belg., **55**, 98 (1946).
25. E. Knoevenagel, F. Schröter, Ber., **37**, 4484, 4496 (1904).
26. R. G. Pearson, E. A. Mayerle, J. Am. Chem. Soc., **73**, 926 (1951).
27. R. G. Pearson, A. C. Sandy, Там же, **73**, 931 (1951).
28. E. H. Cook, R. W. Taft, Там же, **74**, 6301 (1952).
29. E. Knoevenagel, Ber., **36**, 2136 (1903).
30. E. Knoevenagel, F. Albert, Ber., **37**, 4476 (1904).
31. E. Knoevenagel, R. Werner, Ann., **281**, 79 (1894).
32. R. Schiff, Ann., **309**, 206 (1899).
33. K. Bodendorf, G. Korolowski, Arch. Pharm., **271**, 101 (1903).
34. G. Issoglio, Atti. accad. sci. Torino, **41**, 1755 (1906).
35. E. Knoevenagel, A. Erler, Ber., **36**, 2131 (1903).
36. S. Ruheman, J. Chem. Soc., **83**, 1376 (1903).
37. S. V. Lieberman, E. C. Wagner, J. Org. Chem., **14**, 1001 (1949).
38. W. Dieckmann, von K. Fischer, Ber., **44**, 974 (1911).
39. E. C. Horning, M. G. Horning, J. Org. Chem., **11**, 95 (1946).
40. D. F. Martin, W. C. Fernelius, M. Shamma, J. Am. Chem. Soc., **81**, 130 (1959).
41. S. P. Milliken, Am. Chem. J., **15**, 523 (1893).
42. E. Fischer, C. Bülow, Ber., **18**, 2131 (1885).
43. G. T. Morgan, C. J. Taylor, J. Chem. Soc., **1926**, 43.
44. Ам. пат. 2659711 (1953); C. A., **48**, 11105 (1954).
45. J. P. English, J. Am. Chem. Soc., **68**, 453 (1946).
46. G. T. Morgan, R. W. Thomason, J. Chem. Soc., **1924**, 754.
47. C. T. Morgan, J. Chem. Soc., **1925**, 2611.
48. H. F. Holtzclaw, K. W. R. Johnson, F. W. Hengekeld, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3776 (1952).
49. H. Adkins, W. Kutz, D. D. Coffman, Там же, **52**, 3213 (1930).
50. H. F. Holtzclaw, J. P. Collman, Там же, **78**, 3318 (1957).
51. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Высокомол. соед., **6**, 1078 (1964).
52. С. Т. Иоффе, К. В. Вацуро, Е. Е. Кугучева, Ж. И. Кабачник. ЖОрХ, **2**, 381 (1966).
53. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, **25**, 41 (1955).
54. N. Kornblum, R. Seltzer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3688 (1961).
55. W. Z. Mosby, J. Chem. Soc., **1957**, 3997.
56. E. Knoevenagel, Ber., **36**, 2154 (1903).
57. E. W. Neuse, R. K. Crossland, Chem. and Ind., **1965**, 2005.

58. Н. Непеска, *Chemie der Dicarbonylverbindungen*, Springer-Verlag, Berlin, 1950.
59. М. И. Кабачник, *ДАН*, **83**, 407, 859 (1952).
60. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, К. В. Вацуро, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 755.
61. Ю. Н. Молин, С. Т. Иоффе, Е. Е. Заев, Е. К. Соловьева, Е. Е. Косучева, В. В. Воеводский, М. И. Кабачник, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 1556.
62. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Там же, **1963**, 339.
63. R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliffe, R. R. Brattain, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1061 (1949).
64. R. Mecke, E. Funck, *Ztschr. Electrochem.*, **60**, 1124 (1956).
65. Е. С. Кронгауз, Доктoрск. диссерт., М., ИИЭОС АН СССР, 1968.
66. E. R. Blout, V. W. Eager, D. C. Silverman, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 566 (1946).
67. A. E. Gillam, E. S. Stern, *An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry* Edward Arnold (Publishers), London, 1954, стр. 223.
68. R. A. Morton, A. Hassan, T. C. Calloway, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 83.
69. D. F. Martin, W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1509, (1953).
70. L. G. Van Uibert, Там же, **75**, 451, 455 (1953).
71. В. Р. Block, G. H. McIntyre, Там же, **75**, 5667 (1953); **76**, 5887 (1954).
72. Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова, *ХГС*, **1969**, 301.
73. V. A. Petrov, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 693.
74. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова, *Высокомол. соед.*, **9B**, 171 (1967).
75. А. М. Берлин, Кандидат. диссерт. ИИЭОС АН СССР, М., 1966.
76. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова, *Высокомол. соед.*, **6**, 1087 (1964).
77. P. Rabe, F. Elze, *Ann.*, **323**, 110 (1902).
78. F. Siedel, W. Thier, A. Uber, J. Dittmer, *Ber.*, **68B**, 1913 (1935).
79. R. Hüttel, *Ber.*, **70B**, 2024 (1937).
80. H. Fok, J. E. Gibos, *J. Org. Chem.*, **20**, 60 (1955).
81. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Т. Я. Смирнова, *Высокомол. соед.*, **6**, 1195 (1964).
82. Ю. П. Китаев, А. Е. Арбузов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 1037.
83. Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, В. В. Коршак, *Высокомол. соед.*, **11A**, 48 (1969).
84. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, *ДАН СССР*, **149**, 602 (1963).
85. V. V. Korshak, E. S. Krongauz, A. M. Berlin, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 2425 (1965).
86. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, В. Е. Шеина, *Изв. АН СССР, серия хим.*, **1964**, 1281.
87. J. U. Iowe, L. Ferguson, *J. Org. Chem.*, **30**, 3000 (1965).
88. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. М. Берлин, А. П. Травникова, *ХГС*, **1967**, 880.
89. J. P. Schaefer, J. Z. Bertram, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 95 (1965).
90. E. W. Neuse, *Macromol.*, **1**, 171 (1968).
91. А. А. Берлин, *Сб. Успехи химии и технологии полимеров*, М., Госхимиздат, 1960, стр. 3.
92. М. М. Котон, Там же, Госхимиздат, стр. 122.
93. В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, *Усп. химии*, **32**, 1488 (1963).
94. Н. Г. Матвеева, *Хим. пром.*, **1962**, № 12, 39.
95. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, *Усп. химии*, **29**, 277 (1960).
96. И. Хайдук, Там же, **30**, 1124 (1961).
97. H. Kiehne, *Gummi, Asbest, Kunststoffe*, **15**, 969, 1088 (1962).
98. М. Г. Виноградов, Кандид. диссерт., Москва, ИИЭОС АН СССР, 1964.
99. С. В. Виноградова, *Сб. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров*, М., «Наука», 1966, стр. 59.
100. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. И. Шеина, Л. К. Лунова, *Высокомол. соед.*, **1**, 1764 (1959).
101. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, *Высокомол. соед.*, **5**, 1771 (1963).
102. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *ДАН*, **138**, 1353 (1961).
103. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, *Высокомол. соед.*, **4**, 492 (1962).
104. F. W. Knobloch, N. H. Ranscher, *J. Polymer Sci.*, **38**, 261 (1959).
105. В. Р. Block, S. H. Pose, C. W. Schaumann, E. S. Koth, J. Simkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3200 (1962).

106. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. А. Васнев, Высокомо-
мол. соед., **4**, 815 (1962).
107. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Т. М. Бабчинни-
цер, С. А. Павлова, Там же, **3**, 1116 (1961).
108. T. S. Patterson, F. J. Pavlik, A. A. Baldoni, R. L. Frank, J. Am. Chem.
Soc., **81**, 4213 (1959).
109. С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, В. В. Коршак, Кинетика и ка-
тализ, **5**, 247 (1964).
110. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Высокомо-
мол. соед., **7**, 729 (1965).
111. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Там же, **3**, 1456 (1961).
112. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Там же, **2**, 662 (1960).
113. Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. В. Митин, Там же, **2**, 791 (1960).
114. C. S. Marvel, J. H. Rassweiler, M. M. Martin, K. V. Martin, J. Am.
Chem. Soc., **80**, 233, 1197, 6600 (1958).
115. М. Г. Виноградов, С. В. Виноградова, Ю. А. Давидович, В. В. Кор-
шак, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 2023.
116. В. В. Коршак, А. А. Слинкин, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинни-
цер, Высокомо-
мол. соед., **3**, 1624 (1961).
117. S. Randa, I. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 192 (1957).
118. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, И. А. Булгакова, Высо-
комо-
мол. соед., **5**, 1288 (1963).
119. Z. Wolf, C. Troltzsch, J. prakt. Chem., **24**, 305 (1964).

Ин-т элементоорганических соединений АН СССР,
Москва
