

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
СОЧЕТАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВI. СИНТЕЗ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ
 α,γ -ДИЭФИРОВ ГЛИЦЕРИНА И АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Л. А. АКОПЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 VI 1969

Синтезированы диэфиры глицерина и ацетиленовых спиртов, проведена их окислительная дегидрополиконденсация. Диэфир глицерина и диметилэтинилкарбинола, как и его ацетат, в отличие от *бис*-пропаргиловых производных образуют плавкие растворимые полимеры. На основании измерения молекулярных весов показана возможность образования полимерных макроциклов при поликонденсации.

Библ. ссылок 4.

Окислительной конденсацией диацетиленовых соединений с концевыми тройными связями можно получить как разнообразные циклические соединения (при высоких разбавлениях), так и полимерные вещества, содержащие диацетиленовые группировки [1]. Однако полимеры, полученные таким путем, большей частью нерастворимы, что затрудняет изучение их свойств и строения. Нерастворимость полимеров типа $(-C\equiv CArC\equiv C-)_n$ можно объяснить жесткостью цепей [2]. Однако это объяснение не приемлемо для полимеров типа $(-C\equiv CCH_2OROCCH_2C\equiv C-)_n$ [3]. В этом случае, на наш взгляд, важную роль играет побочная окислительная реакция за счет активного водорода, находящегося в α -положении к ацетиленовой связи, приводящая к поперечному сшиванию и структурированию. С этой точки зрения для получения растворимых полимеров путем окислительной дегидрополиконденсации необходимо исходить из мономеров, не содержащих подвижного α -водорода, концевые ацетиленовые группы которых соединены гибкой цепью.

С целью проверки этих предположений в настоящей работе изучена окислительная поликонденсация диацетиленов как с концевыми пропаргиловыми группами (III, R=H), так и с третичными ацетиленовыми группами (III, R=CH₃). Диацетилены с указанными структурами синтезированы из пропаргилового спирта и диметилэтинилкарбинола по следующей схеме:

лученных полимеров не приводит к заметному увеличению молекулярного веса.

Экспериментальная часть

Конденсация пропаргилового спирта с эпихлоргидрином. К 28 г (0,5 моля) пропаргилового спирта, содержащего 0,25 мл эфирата BF_3 , при охлаждении ледяной водой прибавляли 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина. На следующий день добавляли 0,5 мл триэтиламина для нейтрализации катализатора и реакционную смесь разгоняли в вакууме. Получено 12,3 г (82,8%) 1-этинилметокси-3-хлорпропанола-2 (I, R=H); т. кип. $102^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4762; d_4^{20} 1,1730. Найдено %: Cl 23,60; MR_D 35,74. $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 23,86; MR_D 35,94.

Глицидиловый эфир пропаргилового спирта. К 9,0 г (0,16 моля) порошкообразного едкого кали и 10 мл эфира при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор 9,6 г (0,065 моля) хлоргидрина (I, R=H) в 10 мл эфира. Перемешивание продолжали 1 час при комнатной температуре и 1 час при $40-50^\circ$, после чего реакционную смесь обрабатывали водой, отделяли эфирный слой, а водный слой экстрагировали эфиром. Экстракты сушили прокаленным серноокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 5,8 г (80,1%) глицидилового эфира (II, C=H); т. кип. $63-64^\circ/9$ мм; n_D^{20} 1,4486; d_4^{20} 1,0303. Найдено %: C 64,11; H 7,30; MR_D 29,19. $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$. Вычислено %: C 64,27; H 7,19; MR_D 28,99.

Одностадийный синтез глицидилового эфира пропаргилового спирта. Смесь 5,6 г (0,1 моля) пропаргилового спирта, 18,5 г (0,2 моля) эпихлоргидрина, 14,0 г (0,25 моля) порошкообразного едкого кали и 30 мл сухого эфира интенсивно перемешивали при 45° в течение 5 часов, после чего обрабатывали водой, продукт высаливали поташом, экстрагировали эфиром и сушили прокаленным серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 6,1 г (54,5%) глицидилового эфира (II, R=H); т. кип. $63-64^\circ/9$ мм; n_D^{20} 1,4486.

α,γ -Дипропаргильный эфир глицерина. К 14,0 г (0,25 моля) пропаргилового спирта, содержащего 0,12 мл эфирата BF_3 , при охлаждении ледяной водой прибавляли 5,6 г (0,05 моля) глицидилового эфира (II, R=H). На следующий день добавляли 0,5 мл триэтиламина и разгоняли в вакууме. Получено 6,1 г (72,2%) дипропаргильного эфира (III, R=H); т. кип. $88^\circ/0,5$ мм; n_D^{20} 1,4752; d_4^{20} 1,0751. Найдено %: C 63,98; H 7,36; MR_D 44,06. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3$. Вычислено %: C 64,27; H 7,19. MR_D 44,57.

α,γ -Ди(диметилэтинилметилловый) эфир глицерина. Аналогичным образом из 84 г (1,0 моля) диметилэтинилкарбинола, содержащего 0,25 мл эфирата BF_3 , и 14 г (0,1 моля) глицидилового эфира (II, R= CH_3) [4] получено 14,6 г (65,1%) диацетиленового эфира глицерина (III, R= CH_3); т. кип. $87^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4545; d_4^{20} 0,9723. Найдено

%, С 69,66; Н 9,10; MR_D 62,53. $C_{13}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 69,61; Н 8,99; MR_D 63,03.

Ацетат α,γ -ди(диметилэтилметилового) эфира глицерина. Смесь 12 г (0,053 моля) диацетиленового эфира (III, $R=CH_3$), 10,9 г (0,107 моля) уксусного ангидрида и каталитического количества $ZnCl_2$ интенсивно перемешивали при 100° в течение 3,5 часов. После охлаждения до комнатной температуры нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром, высушили прокаленным сернокислым магнием. Получено 11,6 г (81,7%) ацетата диацетиленового эфира (III, $R=CH_3$); т. кип. $96,0-96,5^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 0,9852. Найдено %: С 67,42; Н 8,41; MR_D 71,95. $C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 67,04; Н 8,32; MR_D 72,40.

Окислительная дегидрополиконденсация диацетиленового эфира (III, $R=CH_3$). 0,3 г однохлористой меди растворяли в 30 мл пиридина и добавляли 3 г диацетиленового эфира (III, $R=CH_3$). При интенсивном перемешивании через реакционную смесь при 30° в течение 3 часов пропускали медленный ток сухого кислорода. Продукт поликонденсации тщательно очищали осаждением последовательно из пиридинового раствора водой, из ацетонэвого раствора разбавленной (1:10) соляной кислотой и еще раз из ацетонового раствора водой, сушили в вакууме (12 мм) при 76° . Получено 2,6 г (87,5%) полимера; т. разм. $60-68^\circ$. Найдено %: С 70,25, Н 8,05. $(C_{13}H_{18}O_3)_n$. Вычислено %: С 70,24, Н 8,16.

Окислительная дегидрополиконденсация ацетата диацетиленового эфира (III, $R=CH_3$). Аналогичным образом из 3 г ацетата диацетиленового эфира (III, $R=CH_3$) в 30 мл пиридина в присутствии 0,3 г Cu_2Cl_2 получено 2,3 г (77,2%) каучукоподобного полимера. Найдено %: С 67,83; Н 7,86. $(C_{15}H_{20}O_4)_n$. Вычислено %: С 68,16; Н 7,63.

Окислительная дегидрополиконденсация диацетиленового эфира (III, $R=H$). Аналогично проводили окислительную дегидрополиконденсацию 4 г диэфира (III, $R=H$), в 40 мл пиридина в присутствии 0,4 г однохлористой меди. Нерастворимый полимер темно-коричневого цвета выделяли, выливая реакционную смесь в воду, тщательно промывали водой и сушили в вакууме (12 мм) при 54° . Выход 2,6 г (65,8%). Найдено %: С 62,80; Н 6,60. $(C_9H_{10}O_2)_n$. Вычислено %: С 65,05; Н 6,06.

Определение молекулярных весов полимеров. Измерение среднечислового молекулярного веса проводили в эбулиоскопе конструкции Рея в растворе бензола. Для гарантии точности измерений к эбулиоскопу был приспособлен водоотделитель Дина—Старка, обеспечивающий самоочищение бензольного раствора от воды.

Определение молекулярных весов по концевым ацетиленовым группам проводили графическим методом. Для построения графиков зависимости между концентрацией \equiv СН-групп и интегральной интенсивностью ИК спектров поглощения (3310 см $^{-1}$) в качестве моделей использовались соответствующие мономеры.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՑԻՉ ՀԱՄԱԿՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

1. ԳԼԻՑԵՐԻՆԻ ԵՎ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ 2,7-ԴԻԵԹԵՐԵՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՑԻՉ
ԳԵՃՈՂՐՈՊՈՂԻԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ս. Դ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ու մ

Սինթեզված են գլիցերինի և ացետիլենային սպիրտների՝ դիմեթիլէթինիլ-
կարբինոլի և պրոպարգիլալկոհոլի դիեթերները. իրականացված են նրանց օք-
սիդացուցիչ դեհիդրոպոլիկոնդենսումը: Ցույց է տրված, որ գլիցերինի և դի-
մեթիլէթինիլկարբինոլի դիեթերը, ինչպես նաև նրա ացետատը, ի տարբերու-
թյուն քիս-պրոպարգիլային ածանցյալների, առաջացնում են լուծելի և հալվող
պոլիմերներ: Պոլիմերների մոլեկուլային կշիռների որոշման հիման վրա տար-
բեր եղանակներով ցույց է տրված պոլիկոնդենսման ժամանակ պոլիմերային
մակրոցիկլերի առաջացման հնարավորությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Успехи органической химии, т. 4, Изд. «Мир», Москва, 1966; *И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер*, Реакции ацетиленовых соединений, Изд. «Наука», Новосибирск, 1967.
2. *И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин*, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 950; *И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, Е. С. Домнина*, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1905; *И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Б. Г. Круглов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 184; *В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев*, Высокомол. соед., 2, 1824 (1960); ДАН СССР, 144, 115 (1962); Высокомол. соед., 5, 793 (1963).
3. *А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1343; *В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев*, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1852; *В. В. Коршак, А. М. Сладков, А. Г. Махсумов*, Высокомол. соед., 6, 1570 (1964).
4. *С. Г. Мацоян, Л. А. Акопян*, Арм. хим. ж., 19, 275 (1966).