

УДК 542.91+547.317.8+678.745.2

СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИАМИНОВ С ДИАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ГЛАВНОЙ ЦЕПИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

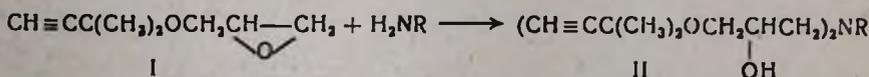
Поступило 12 IV 1972

На основе глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола синтезирован ряд α,ω -диацетиленовых аминов (II) и осуществлена их окислительная дегидрополиконденсация. Показано, что синтезированные амины, в отличие от дипропаргиловых, образуют растворимые плавкие полиамины с диацетиленовыми группировками в главной цепи.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

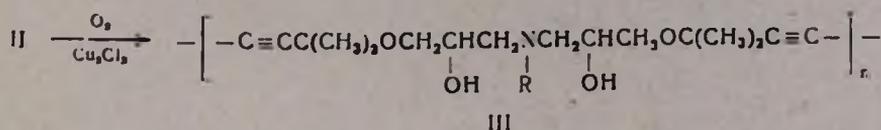
По литературным данным ацетиленовые полиамины, полученные окислительной дегидрополиконденсацией N,N-дипропаргиловых аминов, содержат значительные количества (3—9%) остаточной меди, неплавки и нерастворимы [1], что авторы объясняют комплексообразованием между катализатором реакции (Cu_2Cl_2) и ацетиленовой или аминной группами элементарных звеньев полимеров.

Ранее нами было показано, что диацетиленовые соединения с концевыми третичными ацетиленовыми группами, в отличие от дипропаргиловых производных, при окислительном сочетании образуют исключительно растворимые плавкие полимеры [2]. Представлялось интересным изучение окислительной дегидрополиконденсации α,ω -диацетиленовых аминов с третичными ацетиленовыми группировками. Амины такого строения синтезированы нами взаимодействием глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола (I) [3] с первичными аминами и аммиаком. В случае водных первичных аминов при 2-кратном избытке эфира I диацетиленовые амины II получают с выходами, превышающими 80% (табл. 1).



С водным аммиаком эфир I образует смесь первичного, вторичного (II, R=H) и третичного аминов. Для нахождения оптимальных условий синтеза мономерного диацетиленового амина (II, R=H) варьировалось соотношение исходных компонентов и найдено, что максимальный выход (табл. 2) целевого продукта получается при 3—4-кратном избытке аммиака.

Окислительную дегидрополиконденсацию проводили в пиридиновом растворе в присутствии кислорода и однохлористой меди при 70° по схеме:



Полученные полимеры выделялись осаждением из реакционной смеси разбавленной водной щелочью и очищались повторным переосаждением из подкисленных (HCl) водных растворов аммиаком. Диацетиленовые полиамины после высушивания представляют собой коричневые порошки, растворимые в ацетоне, бензоле и диметилформамиде и не содержат остаточной меди. Выходы и некоторые физико-химические характеристики приведены в табл. 3. Небольшая глубина поликонденсации (~40%), по-видимому, связана с малой скоростью окислительного сочетания α,ω -диацетиленовых аминов, а также с возможными потерями при выделении и очищении полимеров. Как видно из табл. 3, с увеличением алкильного заместителя у атома азота мономеров (II) закономерно уменьшаются как молекулярные веса $[\eta]$, так и температура стеклования (T_c) образующихся полимеров. Интересно, что полимер, полученный из вторичного диацетиленового амина (II, R=H), при малом значении $[\eta]=0,06$ имеет сравнительно высокую температуру стеклования, что можно объяснить наличием межмолекулярных водородных связей в полимерной цепи (N...H).

Как и следовало ожидать, триацетиленовый амин [II, R=CH₂CHNCH₂OC(CH₃)₂C≡CH] при окислительной дегидрополиконденсации образует трехмерный нерастворимый полимер. И в этом случае, когда затруднено очищение последнего, удалось выделить продукт поликонденсации без следов меди.

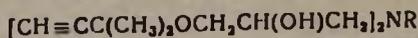
Синтезированные диацетиленовые полиамины были превращены в соответствующие гидрохлориды, растворимые в воде и проявляющие полиэлектролитные свойства.

Экспериментальная часть

Реакция глицидилового эфира диметилэтилкарбинола (I) с первичными аминами. К 0,1 молю эфира I, охлажденного ледяной водой, добавляли 0,05 моля первичного амина в виде 25%-ного водного раствора и смесь перемешивали в течение 7 час. с постоянным повышением температуры до 60°. После удаления воды под уменьшенным давлением остаток подвергали фракционной перегонке в вакууме. Таким образом из метил-, этил-, пропил- и бутиламинов были получены N-метил-, N-этил-, N-пропил- и N-бутил-ди-(3-диметилэтилметокси-2-оксипропил) амины,

выходы, физико-химические свойства и анализы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		N, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	86,7	138	C ₁₇ H ₂₉ O ₄ N	1,4715	1,0017	86,98	86,98	4,75	4,50
C ₂ H ₅	87,9	144	C ₁₈ H ₃₁ O ₄ N	1,4700	0,9927	91,47	91,60	4,28	4,30
C ₃ H ₇	86,6	149	C ₁₉ H ₃₃ O ₄ N	1,4695	0,9831	96,26	96,21	4,40	4,13
C ₄ H ₉	82,0	156	C ₂₀ H ₃₅ O ₄ N	1,4661	0,9752	100,42	100,83	3,80	3,96

Реакция эфира I с аммиаком. Смесь 0,05 моля эфира I и водного аммиака (~15%), охлажденную ледяной водой, перемешивали при 0—20° в течение 6 час. При разгонке реакционной смеси в вакууме получили 3-диметилэтинилметокси-2-оксипропиламин с т. кип. 78°/1 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,0051. Найдено: MR_D 43,70; % N 8,79. C₈H₁₅O₂N. Вычислено: MR_D 47,73; % N 8,91. Пикрат плавится при 124° (из воды). ди-(3-Диметилэтинилметокси-2-оксипропил)амин с т. кип. 140—142°/1 мм, т. пл. 81° (из *n*-гексана). Найдено %: N 4,73. C₁₆H₂₇O₄N. Вычислено %: N 4,71. три-(3-Диметилэтинилметокси-2-оксипропил)амин с т. кип. 219—220°/1 мм; n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 1,0374. Найдено: MR_D 120,04; % N 3,49. C₂₄H₃₉O₆N. Вычислено: MR_D 120,47; % N 3,20.

Выходы этих продуктов в зависимости от соотношения исходных компонентов (NH₃: эфир I) приведены в табл. 2.

Таблица 2

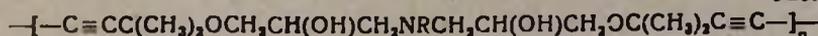
Зависимость выхода
 $[\text{CH}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_n\text{NH}_3-n$
от NH₃:эфир I

Мол. соотношение NH ₃ :эфир I	В ы х о д, %		
	<i>n</i> =1	<i>n</i> =2	<i>n</i> =3
1:2	—	17,5	74,2
1:1	—	27,0	60,4
2:1	12,7	29,7	45,3
3:1	19,1	43,1	27,5
4:1	28,0	43,1	19,2
5:1	33,1	41,8	11,0

Окислительная дегидрополиконденсация α,ω-диацетиленовых аминов. При интенсивном перемешивании через смесь 1 г однохлористой меди,

30 мл сухого пиридина и 5 г соответствующего мономера II при 70° в течение 9 час. пропускали ток сухого кислорода со скоростью 45 см³/мин. Образовавшиеся полимеры выделяли внесением реакционной смеси в водный раствор (2—3%) едкого кали. Продукты очищали 2-кратным растворением в слабо подкисленной (HCl) воде и осаждением 7—8% водным аммиаком. Нерастворимый полимер на основе триацетиленового мономера выделяли добавлением к реакционной смеси воды с последующей двукратной обработкой кипящей разбавленной (1:10) соляной кислотой и промывкой водой. Все полученные полимеры III сушили в вакууме (12 мм) при 76° до постоянного веса.

Таблица 3



R	Выход, %	[η] в ацетоне	T _c , °C	N, %	
				найденно	вычислено
H	33,0	0,06*	115	4,65	4,74
CH ₃	38,0	0,08	65	4,69	4,53
C ₂ H ₅	40,2	0,07	49	4,30	4,33
C ₃ H ₇	44,0	0,06	44	4,22	4,15
C ₄ H ₉	42,5	0,05	33	4,05	3,99
CH ₂ CHCH ₂ OC(CH ₃) ₂ C≡CH OH	30,0	—	—	3,29	3,22

* В диметилформамиде.

Гидрохлорид полимера III (R=C₂H₅). К 0,7 г полимера в 10 мл воды при перемешивании по каплям добавляли соляную кислоту (~35%) до полного растворения полимера. После удаления воды в вакууме остаток переосадили из спиртового раствора *n*-гептаном и сушили. Получено 0,6 г (77,0%) гидрохлорида полимера III (R=C₂H₅). Найденно %: N 4,03; Cl 10,31. (C₁₈H₂₉O₄N·HCl)_n. Вычислено %: N 3,89; Cl 9,85.

Гидрохлорид полимера III (R=C₃H₇). Через раствор 1,0 г полимера в 10 мл бензола пропускали ток хлористого водорода до полного осаждения продукта, который очищали и сушили аналогично предыдущему опыту. Получено 0,9 г (81,8%) гидрохлорида полимера III (R=C₃H₇). Найденно %: N 3,79; Cl 9,75. (C₁₉H₃₁O₄N·HCl)_n. Вычислено %: N 3,75; Cl 9,48.

Определение температуры стеклования полимеров проводили на приборе Цетлина [4] путем экстраполирования прямолинейного участка термомеханических кривых на ось абсцисс при нагрузке 0,34 кг/см² и повышении температуры со скоростью 75—80°/час.

ՀԻՍՆԱԿԱՆ ՇՂԹԱՅՈՒՄ ԴԻԱԿԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐՈՎ ԼՈՒՄԵԼԻ
ՊՈԼԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Առաջնային ամինների և ամիակի հետ դիմեթիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլային եթերի փոխազդեցությամբ սինթեզված մի շարք α, ω -դիացետիլենային ամիններ (II) ձուլյց է տրված, որ ի տարբերություն դիպրոպարգիլային ամինների, ծայրային երրորդային ացետիլենային խմբավորումներով դիամինների օքսիդացուցիչ դեհիդրոպոլիկոնդենսմամբ ստացվում են լուծելի, հալվող և մնացորդային պղինձ չպարունակող դիացետիլենային պոլիմերներ:

THE SYNTHESIS OF SOLUBLE POLYAMINES WITH
DIACETYLENIC GROUPS IN THE MAIN CHAIN

L. A. HAKOPIAN, S. B. GEVORGIAN, I. S. TSATURIAN and S. G. MATSOYAN

A number of α, ω -diacetylenic amines are synthesized by the interaction of glycidic ether of dimethylethynylcarbinol with primary amines and ammonia. It has been shown, that the α, ω -diacetylenic amines containing tertiary acetylenic groups, unlike the dipropargylic amines, produce soluble polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Шабанова, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Т. М. Хренкова, *Высокомол. соед.*, 10, 1451 (1968).
2. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, *Арм. хим. ж.*, 22, 858, (1969); 23, 716, (1970); Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацоян, *Высокомол. соед.*, 12, 611 (1970).
3. С. Г. Мацоян, Л. А. Акопян, *Арм. хим. ж.*, 19, 275 (1966).
4. Б. Л. Цетлиц, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, *Зав. лаб.*, 22, 352 (1956).