

УДК 547.1+547.3333

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\beta,\gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

## XX. НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ

Г. Т. МАРТИРОСЯН и Н. Г. НОНЕЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный  
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 17 VII 1973

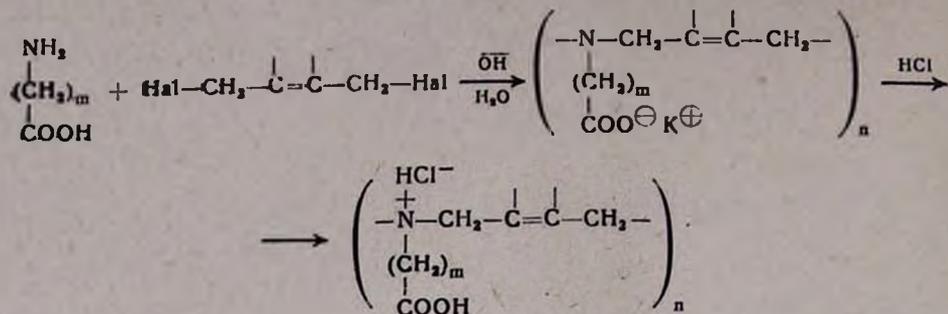
Разработан простой и удобный метод получения растворимых полиамфолитов, содержащих третичную аминогруппу и  $\beta,\gamma$ -кратные связи в главной полимерной цепи и боковую карбоксиалкильную группу, связанную с аминным азотом. Полимеры указанного строения получены поликонденсацией аминокислот (гликокол и  $\beta$ -аланин) с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами и -2-алкинами (1,4-дибром- и 1,4-дихлор-2-бутены; 1,4-дибром-2-метил-2-бутен; 1,4-дибром-2-хлор-2-бутен; 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутен и 1,4-дихлор-2-бутен) в присутствии 10—50% водной щелочи.

Табл. 4, библи. ссылок 3.

Известно, что при взаимодействии аммиака и первичных аминов с  $\alpha,\omega$ -дигалогенидами получают трехмерные нерастворимые полимеры [1]. Сказанное в большой степени относится к 1,4-дигалоген-2-алкенам и алкинам, т. к. в молекулах этих соединений атомы галогена весьма реакционноспособны [2].

Можно полагать, что при использовании в этой реакции в качестве первичных аминов аминокислот удастся частично или полностью избежать образования четвертичных аммониевых солей, что позволит направить реакцию в сторону образования линейных растворимых полиамфолитов.

Для подтверждения этого предположения нами была изучена поликонденсация эквимольной смеси аминокислоты и *транс*-1,4-дигалоген-2-алкена или -2-алкина в присутствии тройного мольвого количества водной щелочи при 20—90°. В качестве аминокислот использованы гликокол и  $\beta$ -аланин, а в качестве *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов—1,4-дибром- и 1,4-дихлор-2-бутены; 1,4-дибром-2-метил-2-бутен; 1,4-дибром-2-хлор-2-бутен; 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутен и 1,4-дихлор-2-бутен. Во всех случаях с высокими выходами получены соответствующие линейные полиамфолиты, выделенные нами в виде калиевых солей и гидрохлоридов.



Как натриевые и калиевые соли полиамфолитов, так и гидрохлориды хорошо растворимы в воде, спиртах (метанол и этанол), диметилформамиде. Полиамфолиты—порошки от свето-желтого до сиреневого цвета, не растворимые в эфире, бензоле, хлороформе.

Как видно из таблиц, в отдельных случаях с небольшими выходами получаются трехмерные нерастворимые полимеры. Нами показано, что количество последних значительно увеличивается при осуществлении поликонденсации в присутствии 50% водной щелочи и избытка дигалогенида. Образование сшитого полимера наблюдается и при нагревании водного раствора натриевой или калиевой соли полиамфолита с дигалогенидом диенов.

Величины характеристических вязкостей полученных полимеров указывают на то, что средние молекулярные веса полиамфолитов колеблются в пределах  $3 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^4$  [3]. Образование сравнительно низкомолекулярных полимеров при этом, по всей вероятности, можно объяснить гидролизом или дегидрогалогенированием концевых аллильных атомов галогена и внутримолекулярным нуклеофильным замещением, приводящим к макроциклическим полимерам.

### Экспериментальная часть

К смеси 0,1 моля аминокислоты и 0,3 моля 10% водного раствора едкого кали при непрерывном перемешивании прикапывают 0,1 моля дигалогенида. Реакционная смесь перемешивается в течение часа, а затем нагревается при 90°. Конец реакции определяется титрованием взятой щелочи. После удаления в вакууме основной части воды фильтрованием отделяется хлористый или бромистый калий. Затем фильтрат отгоняется досуха. Калиевые соли полиаминокислот отделяются экстрагированием остатка метанолом и осаждением эфиром (табл. 1,2).

Для получения хлористоводородных солей полиамфолитов поликонденсация осуществляется в присутствии 50% водного раствора едкого кали. После окончания реакции добавляется 0,2 моля соляной кислоты. Осевшие бромистый и хлористый калий отделяют фильтрованием. Последующим растворением осадка в воде выделяются нерастворимые сшитые полимеры.

Таблица 1

Калиевые соли полиамфолитов, полученные на основе аминокислотной кислоты

Исходный галогенид	Выход, %	Темп. размяг., °C	Элементарное звено полимера	N, %		$[\eta]$ CH <sub>3</sub> OH, 20°C
				найдено	вычислено	
BrCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	74,2	160—200	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> —	7,33	7,80	0,091
BrCH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> Br	74,4	102—132	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> —	7,40	7,01	0,097
BrCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Br	72,1	185—200	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	7,92	8,48	0,130
ClCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Cl	84,2	150—183	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	8,40	8,48	0,230
BrCH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> Br	77,7	145—180	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> —	5,97	5,98	0,073
ClCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> Cl	82,2	98—123	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> —	9,16	8,58	0,081

Таблица 2

Калиевые соли полиамфолитов, полученные на основе β-аланина

Исходный галогенид	Выход, %	Темп. размяг., °C	Элементарное звено полимера	N, %		$[\eta]$ CH <sub>3</sub> OH, 20°C
				найдено	вычислено	
BrCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	73,5	93—130	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> —	6,38	7,25	0,073
BrCH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> Br	82,5	125—160	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> —	7,10	6,55	0,120
BrCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Br	52,5	133—170	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	7,32	7,82	0,100
ClCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Cl	92,0	190—220	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	7,52	7,82	0,086
BrCH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> Br	73,7	130—160	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> —	5,81	5,64	0,060
ClCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> Cl	70,9	95—114	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> —	7,90	7,90	0,074

Таблица 3

## Гидрохлориды полиамфолитов, полученные на основе аминокусусной кислоты

Исходный галогенид	Время взаимодействия, час	Темп. реакции, °C	Выход, %	Темп. размягч., °C	Элементарное звено полимера	Cl, %		$[\eta]$ CH <sub>3</sub> OH, 20°C	Примечание
						найдено	вычислено		
BrCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	2,5	90	72,5	130—154	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> —	19,41	20,00	0,099	
	1,5	90	80,0	130—140		20,14	20,00	0,065	
	24	20	81,2	122—140	HCl	19,83	20,00	0,044	
BrCH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> Br	0,5	90	83,6	120—154	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> —	17,30	17,92	0,076	
	1,5	90	85,0	133—171	HCl	17,40	17,92	0,078	
ClCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Cl	1,5	90	91,7	140—180	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	21,42	21,71	0,110	
					HCl				
BrCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Br	1,5	90	85,6	150—188	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	21,00	21,71	0,081	
	1	90	98,8	155—185	HCl	21,38	21,71	0,083	
ClCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> Cl	0,5	90	68,0	77—100	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> —	22,30	21,90	0,074	Получено также 4,5% сшитого полимера
					HCl				
BrCH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> Br	10	20	77,4	62—80	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> —	14,90	15,26	0,046	Получено также 1,2% сшитого полимера
	1,5	90	72,4	70—97	HCl	15,66	15,26	0,046	

## Гидрохлориды полиамфолитов, полученные на основе β-аланина

Исходный галогенид	Время взаимодействия, час	Темп. реакции, °С	Выход, %	Темп. размягчения, °С	Элементарное звено полимера	Cl, %		$[\eta]$ Cl <sub>2</sub> OH, 20°C	Примечание
						найдено	вычислено		
BrCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> Br	2	90	93,1	95—108	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> — HCl	18,50	18,53	0,069	
	1,5	90	94,0	80—111		18,95	18,53	0,069	
	96	20	87,8	107—140		18,79	18,53	0,088	
BrCH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> Br	2	20	92,5	100—130	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> — HCl	16,16	16,74	0,062	
	1,5	90	93,4	107—130		17,17	16,74	0,053	
ClCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Cl	1,5	90	85,1	80—105	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> — HCl	19,34	20,00	0,081	
BrCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Br	1,5	90	95,8	128—168	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> — HCl	20,10	20,00	0,064	Получено также 3,3% сшитого полимера
	2	90	78,2	90—128		19,60	20,00	0,066	
ClCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> Cl	1,5	90	57,0	гигроскопичный	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> — HCl	20,04	20,22	0,053	Получено также 12,5% сшитого полимера
	72	20	88,9	гигроскопичный		20,18	20,22	0,098	
BrCH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> Br	1,5	90	81,2	130—145	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> — HCl	14,30	14,40	0,062	Получено также 5,6% сшитого полимера
	12,0	20	83,3	150—165		14,70	14,40	0,050	

Фильтрат отгоняется досуха, к остатку добавляется 100 мл метанола и фильтруется. Из фильтрата после отгонки метанола получают гидрохлориды полиамфолитов (табл. 3,4).

**β,γ-ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ**

XX. ԼՈՒԻՍԻԼԻ ԳՈՒԴԱՄՅՈՒՑՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ն. Գ. ՆՈՆԵԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ առաջնային ամինաթթուները (գլիկոլի և β-ալանին) 1,4-դիհալոգեն-2-բուտենների և 2-բուտինների (1,4-դիքլոր- և 1,4-դիբրոմ-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2-մեթիլ-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2-քլոր-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2,3-դիքլոր-2-բուտեն և 1,4-դիքլոր-2-բուտեն) հետ, 10—50% ջրային հիմքերի ներկայությամբ, հեշտությամբ ենթարկվում են պոլիկոնդենսացման՝ առաջացնելով գծային, լուծելի պոլիամֆոլիտներ:

THE SYNTHESIS AND CONVERSION OF β,γ-UNSATURATED AMINES

XX. A NEW METHOD OF PREPARATION OF SOLUBLE POLIAMPHOLITES

G. T. MARTIROSIAN and N. G. NONEZIAN

It has been shown that primary aminoacids (glycocol, β-alanine) are easily condensed with 1,4-dihalobutenes-2 and -butenes-2 (1,4-dichloro- and 1,4-dibromo-butene-2-, 1,4-dibromo-2-chlorobutene-2, 1,4-dibromo-2,3-dichlorobutene-2 and 1,4-dichloro-2-butyne) in alkaline media leading to linear soluble polyampholites.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Хувик, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, Изд. «Химия», М.—Л., 1965, стр. 83.
2. L. A. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Г. Е. Крбежян, А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 27, 264 (1974).