

VIII. ՄԻ ՔԱՆԻ 1,3,5-ՏՐԻԱՑԻԼԶԵԽՍԱԶԻԴՐՈ-ԱԻՎ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԵՎ 1,3,5,7-ՏԵՏՐԱԱՑԻԼ-1,3,5,7-ՏԵՏՐԱԱԶԱՑԻԿԼՈՎՑԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՑԱՆ Լ Զ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Կարրոնաթթուների քլորանհիդրիդների և ուրոտրոպինի կամ 3,7-դիացիլ-1,3,5,7-տետրաազաբիցիկլոն (3.3.1) նոնանների փոխազդեցությամբ սինթեզված են 1,3,5-տրիացիլ հեքսահիդրո-սիմ-տրիազիններ և 1,3,5,7-տետրաացիլ-1,3,5,7-տետրաազաբիցիկլոկտաններ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF POLYHEDRAL COMPOUNDS

VIII. SYNTHESIS OF SOME 1,3,5-TRIACYLHEXAHYDRO-*sym*-TRIAZINES AND 1,3,5,7-TETRAACYL-1,3,5,7-TETRAAZACYCLOOCTANES

Ts. Ye. AGAJANIAN and H. G. MINASSIAN

1,3,5-Triacylhexahydro-*sym*-triazines and 1,3,5,7-tetraacyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctanes have been synthesized by the interaction of carboxylic acid chlorides and urotropine or 3,7-diacyl-1,3,5,7-tetraazabicyclo-(3,3,1)nonanes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Ե. Ագաճյան, Գ. Գ. Մինասյան, *Արմ. քիմ. շ.*, 34, 74 (1981).
2. Մ. Ե. Ագաճյան, Գ. Գ. Մինասյան, *Արմ. քիմ. շ.*, 35, 315 (1982).
3. Մ. Ե. Ագաճյան, Գ. Գ. Մինասյան, Բ. Զ. Շախնազարյան, *Արմ. քիմ. շ.*, 36, 181 (1983).

Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 188—192 (1984 г.)

УДК 541.64+547.314+547.333

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛАМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

Գ. Վ. ԱՄԲԱՐՇՄՅԱՆ, Տ. Ե. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ, Վ. Գ. ԽԱՐԱԿՅԱՆ, Վ. Ե. ԳԱՎԱԼՅԱՆ,
Ա. Ա. ՏԱԿՅԱՆ, Տ. Գ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Լ. Ա. ԱԿՕՍՅԱՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XII 1982

Изучена полимеризация азотсодержащих моно- и дипропаргильовых соединений в среде пиридина или ДМФА под действием хлористого палладия. Показано, что дипропаргилламины полимеризуются по циклическому механизму с образованием растворимых полисопряженных циклополимеров.

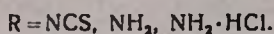
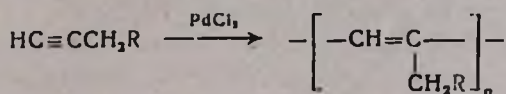
Табл. 2, библи. ссылок 11.

Пропаргилламины—малоизученный класс ацетиленовых мономеров. В литературе описана только термическая полимеризация ряда алкилпропаргилланилинов [1], по полимеризации дипропаргилламинов данных

нет. Настоящая статья посвящена полимеризации N-пропаргил- и N,N-дипропаргиламинов под действием хлористого палладия в среде пиридина или ДМФА—эффективной каталитической системы полимеризации различных классов моно- и диацетиленовых соединений [2—4].

Как показали наши исследования, пропаргиламин в среде кипящего пиридина или ДМФА под влиянием хлористого палладия полимеризуется по тройной связи с выходом полимера, достигающим 70%. Однако синтез полипропаргиламина из пропаргиламина невыгоден, поскольку выход самого пропаргиламина весьма низок [5]. Целесообразнее его синтезировать полимеризацией гидрохлорида пропаргиламина или пропаргилтиоизоцианата в присутствии хлористого палладия с последующим превращением полученных полимеров в полипропаргиламин.

Большую склонность к полимеризации гидрохлорида пропаргиламина и пропаргилтиоизоцианата по сравнению с пропаргиламином (табл. 1) можно объяснить влиянием акцепторных заместителей. С хорошим выходом (65%) полимеризуется также пропаргиланилин, в молекуле которого у азота имеется как фенильная группа, так и водород, способный образовать водородную связь с катализатором [6].

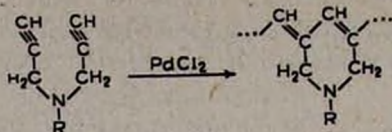


N,N-Диэтилпропаргиламин, как и следовало ожидать, полимеризуется значительно хуже (выходы не превышают 10%). В этом случае склонность к полимеризации также повышается при переводе азота в ионное состояние. Так, в отличие от N,N-диэтилпропаргиламина триэтилпропаргилламмоний хлорид и гидрохлорид N,N-диэтилпропаргиламина полимеризуются с выходами полимеров 21,8 и 34,2%, соответственно.

Полипропаргиламин—коричневый порошок, не растворимый в органических растворителях; частичное растворение наблюдается в минеральных кислотах. Независимо от способа получения содержание азота в полипропаргилаmine значительно ниже вычисленного. Это обусловлено спонтанным отщеплением молекул аммиака. Гидрохлорид полипропаргиламина стабилен. Отщепление аммиака может протекать как за счет двух соседних NH_2 групп, так и за счет межмолекулярной реакции, что в свою очередь приводит к структурированию полимера. Необычная реакция выделения аммиака из макромолекул полипропаргиламина, как и высокая подвижность брома в полипропаргилбромиде [2], специфичны для полисопряженных систем.

Полимеры N-пропаргиланилина ($[\eta] = 0,063$) и N,N-диэтилпропаргиламина ($[\eta] = 0,098$) в отличие от полипропаргиламина растворимы в органических растворителях и не структурируются в конденсированном состоянии даже при длительном хранении (эффект объемной группы).

Решить задачу синтеза растворимых полисопряженных систем, содержащих аминные группы, с хорошими выходами удалось циклополимеризацией N,N-дипропаргиламинов.



При полимеризации дипропаргиламинов в среде пиридина выходы полимеров составляют 80—90% ($[\eta] = 0,025 \div 0,045$). Замена пиридина на ДМФА несколько снижает выходы, однако при этом повышаются молекулярные массы $[\eta] = 0,05 \div 0,06$, (табл. 2). Аналогично циклополимеризации других дипропаргильовых соединений [3—6] и в этом случае имеют место, с одной стороны, полная реализация тройных связей, с другой — активация последних при сочетании двух пропаргильовых групп в одной молекуле.

Полученные полимеры — окрашенные порошки. В ИК спектрах имеется поглощение в области $1630\text{—}1610\text{ см}^{-1}$, характерное для полисопряженной системы. Все они парамагнитны и дают сигнал ЭПР. Полимеры на основе монопропаргиламинов — темно-окрашенные, характеризуются большей концентрацией неспаренных электронов (10^{19} спин/г), их электропроводности лежат в области $10^{-9}\text{—}10^{-10}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Полимеры на основе дипропаргиламинов имеют более светлую окраску, характеризуются меньшей концентрацией неспаренных электронов (10^{17} спин/г), а по электропроводности, скорее, изоляторы ($10^{-14}\text{—}10^{-15}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$).

Экспериментальная часть

ИК спектры образцов в виде таблеток с КВг снимали на спектрометре UR-20. Электропроводность полимеров измеряли в ячейке диаметром 18 мм под давлением 500 кг/см^2 с помощью прибора МОМ-ЗМ. Толщина полимерных таблеток колебалась в пределах 0,4—0,7 мм. Спектры ЭПР снимали на спектрометре ИХФ-2; эталоном служил дифенилпикрилгидразил. Пропаргиламин [5], его гидрохлорид [5], диэтилпропаргиламин [7], пропил- [8], бутил- [9], фенил- [10] и α -нафтилдипропаргиламины [11] синтезировали по известным методам.

Пропаргилтиоизоцианат. К 15,2 г (0,2 моля) роданистого аммония в виде взвеси в 30 мл этилового спирта при перемешивании медленно добавляли 23 г (0,2 моля) бромистого пропаргила. Перемешивание продолжали 2 ч при умеренном кипении реакционной смеси ($80\text{—}85^\circ$). После охлаждения обрабатывали водой, продукт высаливали NaCl , экстрагировали эфиром и сушили над хлористым кальцием. Получено 7,5 г (40,1%) пропаргилтиоизоцианата с т. кип. $73^\circ/12\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5152, d_4^{20} 1,1026. Найдено %: N 14,51; S 33,15. $\text{C}_4\text{H}_3\text{NS}$. Вычислено %: N 14,42; S 33,01.

Полимеризация. Раствор 0,02 моля ацетиленового соединения и 0,0006 моля хлористого палладия (3 мол.%) в 20 мл пиридина или ДМФА кипятили 5 ч. Полимеры на основе моноацетиленовых мономеров выделяли осаждением эфиром. Полимеры пропил- и бутилдипропаргиламинов выделяли отгонкой растворителя, очищали осаждением из ра-

створа в ДМФА водным аммиаком (12%). Полимеры фенил- и α -нафтилдипропаргиламинов осаждали из реакционной смеси водой, очищали повторным осаждением из раствора в ДМФА водой. Полимеры сушили до постоянного веса при 54° и 12 тор.

Таблица 1

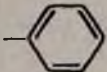
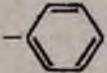
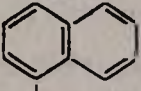
Полимеры на основе монопропаргильовых соединений

R	Среда	Выход, %	N, %	
			найдено	вычислено
NCS	Пиридин	100	14,10	14,42
NCS	ДМФА	96	14,07	14,42
NH ₂ ·HCl	ДМФА	100	15,07	15,30
NH ₂	Пиридин	42	16,30	25,42
NH ₂	ДМФА	72	16,74	25,42
NCS $\longrightarrow$ NH ₂	—	100*	16,93	25,42
NH ₂ ·HCl $\longrightarrow$ NH ₂	—	95*	16,70	25,42
NHC ₆ H ₅	Пиридин	66	11,20	10,69
N(C ₂ H ₅) ₂	Пиридин	7	11,96	12,59
N(C ₂ H ₅) ₂	ДМФА	10	12,05	12,59

* С учетом выделения NH₃.

Таблица 2

Полимеры на основе дипропаргиламинов

R	Среда реакции	Выход, %	Азот, %	
			найдено	вычислено
C ₂ H ₅	Пиридин	84	10,06	10,36
C ₂ H ₅	ДМФА	47	9,71	10,36
C ₄ H ₉	Пиридин	88	8,79	9,38
C ₄ H ₉	ДМФА	87	9,74	9,38
	Пиридин	89	8,06	8,28
	ДМФА	85	8,01	8,28
	Пиридин	91	6,61	6,39

Полипропаргилламин из полипропаргилтиоизоцианата. К 1,14 г полипропаргилтиоизоцианата добавляли 40 мл 22% соляной кислоты и кипятили 10 ч (до прекращения выделения CO₂ и H₂S). Полимер фильтровали, промывали 10% водным раствором КОН и сушили. Получено 0,65 г полипропаргилламина в виде не растворимого в органических растворителях коричневого порошка, в ИК спектре которого отсутствует поглощение в области 2060 см⁻¹, характерное для —N=C=S группы, и имеется полоса в области 3400—3200 см⁻¹, соответствующая NH₂.

Полипропаргиламин из гидрохлорида. 1,8 г гидрохлорида полипропаргиламина в 50 мл 10% раствора КОН перемешивали при комнатной температуре 4—5 ч. Полимер фильтровали, промывали водой и сушили. Получено 1,04 г (95,4%) полипропаргиламина.

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՆԵՐՎԱՅՈՒԹՅԱՄԸ

Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Վ. Հ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ, Վ. Բ. ՂԱՎԱԼՅԱՆ,
Հ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք ազոտ պարունակող մոնո- և դիպրոպարգիլային միացությունների պոլիմերացումը պիրիդինի կամ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում պալադիումի քլորիդի ազդեցությամբ։ Ցույց է տրված, որ դիպրոպարգիլամինները պոլիմերանում են ցիկլիկ մեխանիզմով՝ լուծելի բազմազուգորդված ցիկլոպոլիմերների առաջացմամբ։ Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների որոշ էլեկտրաֆիզիկական հատկությունները։

THE POLYMERIZATION OF PROPARGYLAMINES IN THE PRESENCE OF PALLADIUM CHLORIDE

G. V. AMBARTSUMIAN, S. B. GUEVORKIAN, V. G. KHARATIAN,
V. B. GAVALIAN, A. A. SAKIAN, S. G. GRIGORIAN and L. A. AKOPIAN

The polymerization of a variety of nitrogen-containing mono- and dipropargylic compounds in the presence of palladium chloride has been investigated in pyridine and dimethylformamide media. It has been shown that dipropargylamines polymerize by a cyclic mechanism with the formation of soluble polyconjugated cyclopolymers. Certain electro-physical properties of these polymers have been studied as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Х. Юсупбеков, И. Вахплов, А. Б. Кучкаров, Ф. К. Курбанов, М. Мирзабеков, ВМС, Б16, 563 (1973).
2. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамкочин, С. Г. Мацюян, ВМС, А17, 2517 (1975).
3. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацюян, ВМС, А19, 271 (1977).
4. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, М. С. Мацюян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 30, 771 (1977).
5. U. K. Dgassy, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Soc., 76, 1404 (1955); РЖХ, 1957, 26684.
6. H. Singer, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., A, 1968, 849.
7. R. F. Parcell, C. B. Pollard, J. Am. Chem. Soc., 72, 2385 (1950).
8. G. F. Hennlon, R. H. Ode, J. Org. Chem., 31, 1975 (1966).
9. G. B. Butler, R. A. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 76, 713 (1954).
10. W. Reppe, Liebigs Ann. Chem., 596, 77 (1955).
11. А. М. Сладков, А. Г. Шабанова, Проблемы получения полупродуктов органического синтеза, Изд. «Наука», Л., 1967, стр. 110.