

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 12

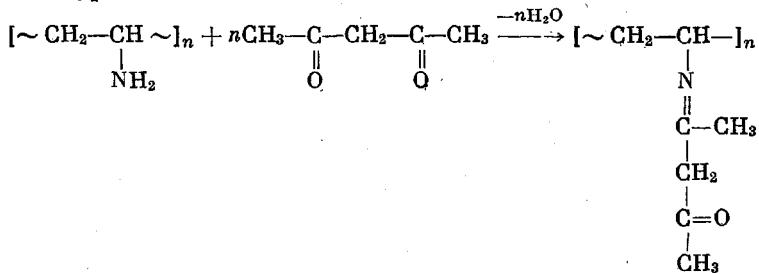
УДК 678.01 : 54+678.745

ПОЛИ-Н-ЭТИЛИДЕН-(α -МЕТИЛ- β -АЦЕТИЛ)ВИНИЛАМИН И ХЕЛАТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ *

B. M. Бондаренко, A. F. Николаев

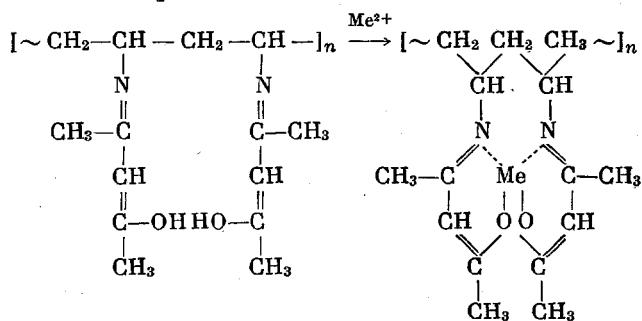
Ранее было показано [1, 2], что поливиниламин (ПВАМ) образует с альдегидами поли-N-(алкил, арил) иденваниламины, относящиеся к классу полимерных шиффовых оснований. Одно из них — поли-N-салицилidenваниламины [3] — способен образовывать хелаты с ионами металлов переменной валентности (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

В данной статье описывается синтез нового производного поливиниламина с ацетилацетоном — поли-N-этилиден-(α -метил- β -ацетил)ваниламина (ПЭВА) и хелаты на его основе. Взаимодействие ПВАМ с ацетилацетоном протекает по уравнению:



Выделенный полимер представляет собой порошок светло-желтого цвета, размягчающийся при $174-176^\circ$, хорошо растворимый в ледяной уксусной кислоте, метиловом, этиловом и бензиловом спиртах и не растворимый в воде, эфире, ацетоне, хлорированных и ароматических углеводородах. Подобно ранее полученным полишиффовым основаниям [2], он легко гидролизуется 0,1 н. HCl.

Полихелаты имеют строение:

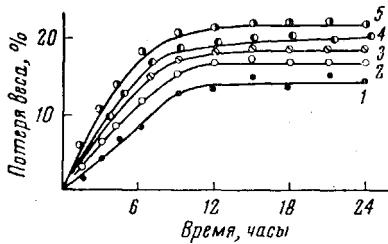


* 7-е сообщение из серии «Поливиниламин и его производные».

Свойства и состав полихелатов на основе поли-N-этилиден-(α -метил- β -ацетил)-виниламина

Металл	Формула	Выход, %	Т. разм., °C	Вычислено, %				Найдено, %				Цвет	Степень замещенности Мет+, %
				C	H	N	Ме	C	H	N	Ме		
Cu^{2+}	$[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}]_n$	89,6	>250	54,0	6,45	9,0	20,4	51,2	5,8	8,0	17,5	Зеленый	85,0
Fe^{2+}	$[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Fe}]_n$	90,1	>250	55,5	6,6	9,2	18,4	52,3	5,6	8,4	16,2	Коричневый	89,0
Co^{2+}	$[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co}]_n$	86,9	>250	55,0	6,5	9,1	19,3	53,1	6,0	8,7	17,8	Светло-коричневый	92,0
Ni^{2+}	$[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}]_n$	88,1	>250	55,1	6,52	9,1	19,4	54,2	6,2	8,45	18,1	То же	93,0
Zn^{2+}	$[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}]_n$	87,9	>250	53,5	6,4	8,95	20,1	51,6	5,4	8,0	19,2	Светло-желтый	95,0

Они представляют собой аморфные окрашенные порошки, нерастворимые в обычных растворителях, устойчивые при кипячении в 5—7% -ном растворе NaOH и набухающие в горячей 15% -ной HCl (таблица).



Термостабильность полихелатов на основе поли-N-этилиден-(α -метил-, β -ацетил)ваниламина: 1 — Cu^{2+} , 2 — Ni^{2+} , 3 — Co^{2+} , 4 — Zn^{2+} , 5 — Fe^{2+}

При нагревании на воздухе полихелаты не плавятся и до 250° почти не изменяют внешнего вида. При 250° за 3 часа потеря в весе достигает 3—10%, а за 24 часа — 14—22% (рисунок). Термостабильность полихелатов при нагревании на воздухе зависит от металла и может быть представлена следующим рядом: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.

Экспериментальная часть

Поли-N-этилиден-(α -метил- β -ацетил)ваниламин (ПЭВА). К 50 г 4%-ного раствора ПВАМ в этиловом спирте [1] (0,05 моля) добавляют при перемешивании 4,6 г (0,05 моля) свежеперегпанного ацетилацетона (т. кип. 139°, n_{D}^{20} 1,4520) и реакционную смесь нагревают на водяной бане при 75—80° в течение 2 час. После концентрирования раствора в вакууме и выливания в этиловый эфир получают полимер в виде порошка светло-желтого цвета. Очистка его производится пересаждением из раствора в этиловом спирте в эфир, а сушка — над гранулированным NaOH при 20° (3 мм); выход полимера составляет 97—98%.

Найдено, %: С 66,45; Н 8,31; 11,82.
Вычислено, %: С 67,2; Н 8,8; 11,20.

Полихелаты приготавливают сливанием 0,01 M растворов в диметилформамиде уксусно-кислых солей Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и ПЭВА в метиловом спирте при тщательном перемешивании и нагревании при 65° в течение 2 час. Полихелаты осаждают в этиловый эфир; они являются окрашенными аморфными порошками. Их сушат при 80—90° до постоянного веса.

Выводы

1. Описан поли-N-этилиден-(α -метил- β -ацетил)ваниламин.
2. Получены хелаты на основе поли-N-этилиден-(α -метил- β -ацетил)ваниламина и двухвалентных металлов — меди, железа, цинка, кобальта и никеля.
3. Показано, что наибольшей термостойкостью обладают полимеры, содержащие медь и никель.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
18 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. «Наука», 1964, стр. 146.
 2. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Высокомолек. соед., 6, 1825, 1964.
 3. В. М. Бондаренко, А. Ф. Николаев, К. А. Макаров, Высокомолек. соед., 6, 1829, 1964.
-

POLY-N-ETHYLIDENE-(α -METHYL- β -ACETYL)- α -VINYLMINE AND CHELATES BASED ON IT

V. M. Bondarenko, A. F. Nikolaev

Summary

For the first time poly-N-ethylidene-(α -methyl- β -acetyl)- α -vinylamine was synthesized and its properties such as solubility, hydrolytic stability etc. were characterized. On the basis of the synthesized polymer polychelates containing bivalent metals such as Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} were prepared and their thermostability was studied.
