

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.561+547.398

ПРЕВРАЩЕНИЕ  $\alpha$ -АЦЕТИЛЕНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕДИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 VI 1975

Показано, что пропиоловая и ацетилендикарбоновая кислоты в присутствии однохлористой меди в диметилформамиде декарбоксилируются при комнатной температуре в  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ . В присутствии уксуснокислой меди параллельно декарбоксилированию имеет место полимеризация выделяемого ацетилена.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Ранее нами было показано, что пиридиновые комплексы солей меди катализируют полимеризацию ацетиленовых и диацетиленовых соединений с образованием полисопряженных полимеров, обладающих парамагнитными и полупроводниковыми свойствами [1].

В настоящей работе изучена возможность полимеризации пропиоловой и ацетилендикарбоновой кислот в присутствии солей меди. Во избежание солеобразования и побочных реакций [2] вместо пиридина в качестве растворителя использовали диметилформамид. Оказалось, что после смешивания пропиоловой кислоты и ацетата меди уже при комнатной температуре начинается образование черного нерастворимого полимерного продукта, сопровождающееся обильным выделением углекислоты и ацетилена. Увеличение количества ацетата меди в системе приводит к повышению выхода полимерного вещества и уменьшению объема выделившихся газов. Аналогичная картина наблюдается и в случае ацетилендикарбоновой кислоты (табл. 1). Вода является ингибитором изучаемой реакции.

Наблюдаемое явление можно объяснить при допущении, что под влиянием ацетата меди происходит декарбоксилирование  $\alpha$ -ацетиленовых кислот с последующим уплотнением (окислительной дегидрополиконденсацией по Эглингову [3]) выделяющегося ацетилена

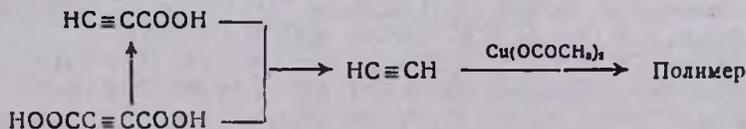


Таблица 1

Превращение пропиоловой, ацетилендикарбоновой кислот (0,05 моля) и ацетилена в диметилформамиде (50 мл) при 20° в присутствии ацетата меди:

Кол-во катализатора, моли	Продолжительность реакции, час	Кол-во $\text{CO}_2 + \text{CH}\equiv\text{CN}$ , мл	Выход полимера, %	Электропроводность полимера при 20°, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Концентрация неспаренных электронов, спин/г	Ширина ЭПР сигнала, эрст
Пропиоловая кислота						
0,012	6	1480	23,1	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{18}$	4,7
0,025	6	1210	43,8	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{18}$	4,7
0,037	6	1120	63,8	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{18}$	4,7
0,050	6	1010	70,0	$0,8 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{18}$	4,7
Ацетилендикарбоновая кислота						
0,015	6	2960	29,2	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{19}$	4,7
0,025	6	2835	43,8	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{19}$	4,7
0,037	6	2610	57,7	$0,8 \cdot 10^{-10}$	$0,9 \cdot 10^{19}$	4,7
0,050	6	2530	69,2	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$0,7 \cdot 10^{19}$	4,7
А ц е т и л е н						
0,050	24	—	85,4	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{19}$	4,7
0,075	48	—	79,0	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{19}$	4,7
0,100	62	—	74,0	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{19}$	4,7

Известно, что относительно легко декарбоксилируются кислоты, имеющие в  $\alpha$ -положении акцепторные группы. Протекание декарбоксации уже при комнатной температуре объясняется увеличением акцепторных свойств тройной связи и образованием  $\pi$ -комплекса с солями меди. Известно, что декарбоксирование пропиоловой и ацетилендикарбоновой кислот в отсутствие катализатора начинается выше 100° [4]. При замене ацетата меди на однохлористую медь происходит декарбоксирование пропиоловой и ацетилендикарбоновой кислот без образования полимера (табл. 2), т. к. каталитическое действие соли одновалентной меди без доступа кислорода недостаточно для окислительной дегидрополиконденсации ацетилена.

С другой стороны, известно, что под действием раствора солей двухвалентной или одновалентной меди с применением кислорода [5] ацетилен превращается в полиин. Нами специально было изучено поведение ацетилена в принятых условиях. Оказалось, что в этих условиях также имеет место аналогичное превращение ацетилена (табл. 1).

В пользу предложенной схемы образования полимеров из  $\alpha$ -ацетиленовых кислот говорит также обнаружение уксусной кислоты (в коли-

честве, эквивалентном ацетату меди), неизбежно сопровождающее реакцию Эглинтонна. Кроме того, полимеры на основе ацетиленовых кислот весьма близки по составу (С 70—75, Н 3—4%). Нужно отметить, что полимеры на основе ацетиленов, полученные другими авторами, также характеризуются заниженным содержанием углерода, не превышающим 80% [5].

Таблица 2

Каталитическое декарбоксилирование пропиоловой (ПК) и ацетилендикарбоновой (АДК) кислот (0,05 моля) в диметилформамиде при 20°

Количество $Cu_2Cl_2$ , моли	Количество диметилформамида, мл	Продолжительность реакции, час		Количество $CO_2$ и $CN \equiv CH$ , мл		Степень декарбоксилирования, %	
		ПК	АДК	ПК	АДК	ПК	АДК
0,005	50	102	54	1700	1460	75,9	43,5
0,015	50	78	30	1720	1810	76,8	53,9
0,015	25	78	72	1720	1830	76,8	54,5
0,025	50	30	30	2080	1990	92,9	59,2

Полученные полимеры до обработки содержат значительное количество меди и взрываются при трении, по-видимому, из-за наличия ацетиленидов меди. Для удаления катализатора они обрабатывались разбавленной соляной кислотой. Все полимеры представляют собой черные, не растворимые в органических растворителях порошки, обладающие парамагнитными и полупроводниковыми свойствами, характерными для полисопряженных систем (табл. 1).

В ИК спектрах полученных полимеров обнаруживаются частоты поглощения, характерные для сопряженной двойной связи ( $1625—1620\text{ см}^{-1}$ ), карбонильной ( $1740—1720\text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильной ( $3440—3340\text{ см}^{-1}$ ) групп. Поглощение ацетиленовой связи отсутствует. На наш взгляд все указанные поглощения связаны со вторичной структурой полимеров. По-видимому, наличие сопряженной двойной связи обусловлено дальнейшим уплотнением первоначально образующихся макромолекул с раскрытием тройных связей, а карбонильной и гидроксильной групп — обработкой полимеров. Доказательством сделанных предположений служит тот факт, что полимер ацетиленов, полученный классическим методом Эглинтонна (в пиридине), идентичен с полученными полимерами (в ДМФ).

### Экспериментальная часть

Пропиоловая [6] и ацетилендикарбоновая [7] кислоты синтезированы по известным методам.

Электропроводность полимеров измеряли в специальной ячейке диаметром 18 мм под давлением 500 кг/см<sup>2</sup> с помощью прибора МОМ-3М. Толщина полимерных таблеток колебалась в пределах 0,5—0,7 мм.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ИХФ-2, эталоном служил дифенилпикрилгидразил.

*Преращение  $\alpha$ -ацетиленовых кислот в присутствии солей меди.* Опыты проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным с емкостью для измерения объема выделившихся газов. Количества  $\alpha$ -ацетиленовой кислоты, соли меди и диметилформамида, а также продолжительность процесса приведены в табл. 1. Реакционную смесь обрабатывали водой, полимер отфильтровывали, обрабатывали разбавленной (1:10) соляной кислотой, затем водой и сушили в вакууме (12 мм) при 54°.

Наличие CO<sub>2</sub> и CH $\equiv$ CH в газовой смеси показано при помощи баритовой воды и раствора Илосвая, соответственно. В ИК спектрах выделившихся газов имеются только частоты поглощения, характерные для углекислого газа (2370 см<sup>-1</sup>) и ацетилена (3303, 1353, 1316 см<sup>-1</sup>).

*Окислительная дегидрополиконденсация ацетилена в присутствии ацетата меди.* В герметизированную колбу помещали диметилформамид, ацетат меди и при перемешивании через барботер подавали ацетилен. После прекращения поглощения ацетилена выделяли полимеры, как описано выше.

**α-ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽԹՈՒՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ՊՂՆՁԻ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ**

Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պրոպիոլա և ացետիլենդիկարբոնաթթուները միարժեք պղնձի քլորիդի ներկայությամբ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում սենյակային ջերմաստիճանում դեկարբոքսիլանում են մինչև CO<sub>2</sub> և CH $\equiv$ CH: Երկարժեք պղնձի ացետատի ներկայությամբ դեկարբոքսիլացմանը զուգահեռ տեղի ունի անջատվող ացետիլենի պոլիմերացում: Ուսումնասիրված են ստացվող պոլիացետիլենի էլեկտրաֆիզիկական հատկությունները:

**CONVERSION OF  $\alpha$ -ACETYLENIC ACIDS IN THE PRESENCE OF COPPER SALTS**

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

It has been shown, that in the presence of copper salts decarboxylation of propiolic and acetylenedicarboxylic acids takes place until CO<sub>2</sub> and CH $\equiv$ CH are formed. In the presence of copper acetate the polymerization of acetylene proceeds parallel to decarboxylation.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 26, 1006 (1973); Высокомолекуляр. соед., Б16, 804 (1974).
2. J. Retsch, Angew. Chem., 75, 1203 (1963).
3. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, Изд «Наука», Новосибирск, 1967, стр. 197.
4. E. A. Halonen, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A, II, № 55, 7 (1954); Acta Chem. Scand., 9, 631 (1955).
5. Ю. П. Кудряцева, Прогресс полимерной химии, Изд. «Наука», М., 1969, стр. 108.
6. V. Wolf, Chem. Ber., 86, 735 (1953).
7. Синтез орг. препаратов, ИЛ, М., 1949, т. 2, стр. 71.