

УДК 541 (64+128).547.317:546.98

ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕПТАДИИНОВ-1,6

Л. А. АКОПЯН, Г. В. АМБАРՇУМЯՆ, М. С. МАՇՅԱՆ,  
 Э. В. ОВАКИМЯՆ и С. Г. МАՇՅԱՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VI 1977

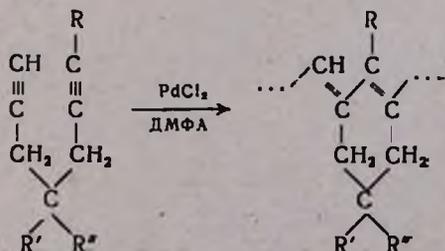
Изучена полимеризация ряда замещенных гептадинов-1,6 под влиянием  $PdCl_2$  в среде ДМФА в условиях гомогенного катализа. Исследованы некоторые свойства полученных растворимых полисопряженных циклополимеров.

Табл. 1, библиографических ссылок 14.

Ранее показано, что дипропаргильные эфиры, в том числе и с замещенным ацетиленовым водородом, в присутствии каталитических количеств  $PdCl_2$  в среде пиридина или диметилформамида (ДМФА) полимеризуются по циклическому механизму с образованием полисопряженных полимеров с кислородными гетероциклами в главной цепи [1, 2].

Настоящее сообщение посвящено изучению циклической полимеризации в ряду замещенных гептадинов-1,6, в которых в отличие от дипропаргильных эфиров ацетиленовые (пропаргильные) фрагменты соединены углеродным атомом, что позволяет осуществить синтез функционально замещенных карбоциклических полисопряженных полимеров. В качестве замещенных гептадинов-1,6 нами использованы дипропаргильные производные уксусной кислоты (I), уксусного (II), ацетоуксусного (III) и малонового (IV) эфиров. Для сравнения изучена также полимеризация монопропаргильных (V) и пропаргильвинилпропаргильмалоновых (VI, ПВПМЭ) эфиров.

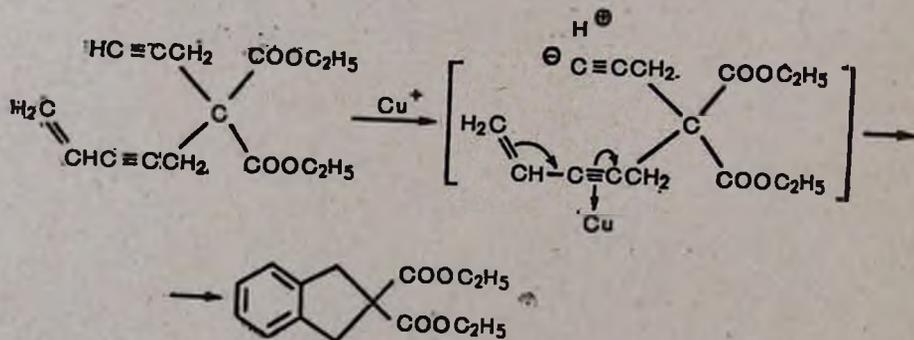
Как показали наши опыты, в среде кипящего ДМФА под действием  $PdCl_2$  замещенные гептадины-1,6 полимеризуются с хорошими выходами (до 90%), образуя исключительно растворимые полимеры с циклами в цепи.



В пользу циклического механизма полимеризации свидетельствует получение растворимых полимеров из диацетиленовых соединений при полном израсходовании тройных связей (отсутствие в ИК спектрах поглощений в области 3300, 2250 и 2150  $\text{см}^{-1}$ ); отсутствие в продуктах полимеризации ароматических систем (по ИК и УФ спектрам) свидетельствующее об отсутствии параллельно протекающей полициклолотримеризации [3, 4], и заметная активация диацетиленов (I—IV) по сравнению с соответствующим моноацетиленовым соединением (V) [5].

Аналогично полимеризуется и пропаргилвинилпропаргилмалоновый эфир (VI) с двузамещенным ацетиленовым фрагментом. Судя по ИК спектру (четкое поглощение в области 3090  $\text{см}^{-1}$ , характерное для  $=\text{CH}_2$  группы), винилпропаргилловый фрагмент участвует в полимеризации только по тройной связи. В этом отношении ПВПМЭ напоминает пропаргилловые эфиры винилацетиленовых спиртов [2]. Однако в отличие от последних ПВПМЭ при термической обработке не подвергается внутримолекулярной циклизации типа диенового синтеза [6]. Замена кислородного атома, соединяющего пропаргилловую и винилпропаргилловую группы, на углерод, как видно, играет решающую роль в внутримолекулярном диеновом синтезе и не оказывает существенного влияния при циклополимеризации, по-видимому, потому, что первой стадией полимеризации на металлокомплексных катализаторах, предшествующей раскрытию тройных связей, является координация ацетиленов на переходном металле, существенно активирующая тройные связи [7]. С другой стороны, при координации диацетиленовые соединения выступают как бидентатные лиганды и предпочтительная координация двух тройных связей одной мономерной молекулы на одном атоме металла способствует внутримолекулярному циклическому росту цепи.

В присутствии аминных комплексов солей меди, когда имеют место своеобразная активация терминальной [8] и  $\pi$ -комплексное связывание двузамещенной тройных связей, ПВПМЭ циклизуется каталитически с образованием продукта внутримолекулярного диенового синтеза—диэтилового эфира гидринден-2,2-дикарбоновой кислоты.



В отличие от пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов, каталитическая циклизация которых протекает экзотермически [9], внутримолекулярная циклизация ПВПМЭ в присутствии солей меди требует нагревания.

Циклические полимеры на основе замещенных гептадинов-1,6 представляют собой каучуки (IV, IVa, V) или порошки (I—III, VI) коричневого цвета, растворимые в спиртах, кетонах, диоксане, ТГФ, пиридине и ДМФА. Как и следовало ожидать, они парамагнитны; однако по сравнению с полимерами на основе пропаргиловых эфиров [1, 2] характеризуются низкой электропроводностью ( $\tau_{20} < 10^{13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и малыми концентрациями неспаренных электронов. Причиной этого может быть наличие циклов, вносящих определенное напряжение в полимерную цепь и, тем самым, частично нарушающих копланарность полисопряженной системы. Кроме того, на электропроводность, по-видимому, отрицательно действуют также полярные заместители, стерически и электростатически препятствующие плотной упаковке полимеров. Выходы и некоторые свойства полученных полимеров приведены в таблице.

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре UR-10 в растворе в этаноле для каучуков и в виде таблеток с KBr для порошкообразных полимеров. УФ спектры получены на спектрофотометре Specord UV. Vis в растворе в этаноле.

Таблица

Циклополимеры на основе замещенных гептадинов-1,6

Соединение	Мономер	Выход полимера, %	[ $\eta$ ] в ДМФА при 20°, дМ <sup>2</sup>	$J^*$ , спин/2	$\Delta H^*$ , э	С, %		Н, %	
						найденно	вычислено	найденно	вычислено
I	$(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)_2\text{CHCOOH}$	92,7	0,115	$1,2 \cdot 10^{17}$	3,8	66,07	70,57	6,00	5,92
II	$(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	85,4	0,076	$1,6 \cdot 10^{15}$	6,6	68,71	73,14	6,75	7,36
III	$(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)_2\text{C} \begin{cases} \text{COCH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	82,6	0,110	$1,1 \cdot 10^{15}$	3,8	68,29	69,88	6,80	6,84
IV	$(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2^{**}$	90,4	0,065	$\sim 10^{14}$	—	62,40	66,08	6,45	6,82
IVa	$(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	72,0	0,060	$\sim 10^{14}$	—	61,27	66,08	6,95	6,82
V	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	65,5	0,095	—	—	60,67	60,59	7,40	7,11
VI	$\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} & \text{HC}\equiv\text{CCH}_2 \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHC}\equiv\text{CCH}_2 & \end{matrix}$	93,1	0,063	$3,9 \cdot 10^{16}$	5,0	69,17	68,68	6,85	6,91

\*  $J$  и  $\Delta H$  — концентрация неспаренных электронов и ширина сигнала. ЭПР, соответственно.

\*\* Полимеризация проведена в среде пиридина.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ИХФ-2; эталоном служил дифенилликрилгидразил.

Дипропаргилловые производные уксусной кислоты [10], уксусного [11], ацетоуксусного [12] и малонового [13] эфиров, а также монопропаргилмалоновый эфир [12] синтезированы по известным методам.

*Пропаргилвинилпропаргилмалоновый эфир.* К раствору 3,7 г (0,055 моля) этилата натрия в 30 мл абс. этанола при перемешивании медленно добавляли 10,8 г (0,055 моля) монопропаргилмалонového эфира (V), а затем раствор 5,48 г (0,055 моля) винилэтинилхлорметана в 5 мл спирта. Перемешивание продолжали 5 час. при комнатной температуре и 1 час при кипении этанола. После обычной обработки получено 10,5 г (74,0%) пропаргилвинилпропаргилмалонového эфира с т. кип. 95—96°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4732,  $d_4^{20}$  1,0258,  $M_{r_D}$  71,68, выч. 70,31. Найдено %: С 68,50; Н 6,70.  $C_{15}H_{18}O_4$ . Вычислено %: С 68,68; Н 6,87. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3305 ( $\equiv C-H$ ), 3110 ( $=CH_2$ ), 2240 ( $-C\equiv C-$ ), 2135 ( $-C\equiv CH$ ), 1740 (сложноэфирный  $C=O$ ), 1615 (сопряж.  $>C=C<$ ), 1200—1050 ( $C-O-C$ ).

*Полимеризация.* Раствор 0,03 моля ацетиленового соединения и 0,0009 моля хлористого палладия (3 мол.%) в 20 мл ДМФА кипятили 5 час. Полимеры выделяли из реакционной смеси осаждением водой и сушили до постоянного веса при 54°/12 мм.

*Циклизация ПВПМЭ.* Смесь 12 мл триэтиламина, 0,32 г однохлористой меди и 5,0 г ПВПМЭ перемешивали 3 часа при комнатной температуре и 4 часа при 80°. После охлаждения обрабатывали 10 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты, экстрагировали эфиром, промывали водным поташом и сушили. После удаления эфира при 111—116°/1 мм перегнали 2,5 г трудноразделимой смеси продукта циклизации и исходного ПВПМЭ ( $n_D^{20}$  1,5030). Последний овязали в виде ацетиленида, обрабатывая насыщенным водным раствором 10 г хлористого аммония, содержащего 3,0 г однохлористой меди. Получено 1,5 г (30,0%) диэтилового эфира гидринден-2,2-дикарбоновой кислоты с т. пл. 37—38° (из этанола) [14]. В ИК спектре имеются поглощения, характерные для бензольного кольца (1580, 1530, 1460, 1450, 1380, 760 и 750  $cm^{-1}$ ), и полностью отсутствуют поглощения, присущие исходному ПВПМЭ.

### ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 1,6-ՀԵՊՏԱԴԻԵՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼՈՂՈՒՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Լ. Ա. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՇՈՒՄՅԱՆ, Մ. Ս. ՄԱՑՈՅԱՆ,  
Է. Վ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երկպրոպարգիլ տեղակալված քացախաթթվային, աքետաքացախաթթվային և մալոնային էթիլ էսթերների պոլիմերացումը դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում պալադիումի քլորիդի ազդեցությամբ և ցույց

է տրված, որ այն ընթանում է ցիկլիկ մեխանիզմով, լուծելի բազմազուգորդ-  
ված ցիկլոպոլիմերների առաջացմամբ: Ուսումնասիրված են ստացված պո-  
լիմերների մի շարք հատկությունները:

## CYCLOPOLYMERIZATION OF SUBSTITUTED HEPTADI-INS-1,6

L. A. HAKOPIAN, G. V. HAMBARTSUMIAN, M. S. MATSOYAN,  
E. V. HOVAKIMIAN and S. G. MATSOYAN

The polymerization of dipropargylic derivatives of acetic acid, acetic, acetoacetic and malonic esters has been studied in the presence of palladium chloride and in the medium of dimethylformamide. It was shown to proceed via a cyclic mechanism with the formation of soluble polyconjugated cyclopolymers. Some of the properties of the polymers thus obtained have been investigated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацоян, *Высокомолекулярное соед.*, А19, 271 (1977).
2. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Е. Мацоян, *Высокомолекулярное соед.*, А19, 1068 (1977).
3. A. J. Hubert, J. Dale, *J. Chem. Soc.*, 1965, 3160.
4. S. Isoaka, K. Kogami, J. Kumanotani, *Makromol. Chem.*, 135, 1 (1970).
5. G. V. Butler, *J. Polymer. Sci.*, 48, 279 (1960).
6. С. Г. Мацоян, Дж. И. Гезалян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, *Арм. хим. ж.*, 28, 215 (1973).
7. М. Г. Чаусер, Ю. М. Родионов, В. М. Мисин, М. И. Черкашин, *Усп. хим.*, 45, 695 (1976).
8. А. Л. Клебанский, И. В. Грачев, О. М. Кузнецова, *ЖОХ*, 27, 2977 (1957).
9. Л. А. Акопян, Дж. И. Гезалян, С. Г. Мацоян, *Арм. хим. ж.*, 28, 73 (1975).
10. G. Eglington, R. A. Raphael, R. G. Willis, J. A. Zabkiewicz, *J. Chem. Soc.*, 1964, 2597.
11. Л. А. Акопян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацоян, *Высокомолекулярное соед.*, Б10, 752 (1972).
12. G. Eglington, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3052.
13. G. Eglington, A. R. Golbraith, *J. Chem. Soc.*, 1959, 889.
14. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 2, стр. 207.