

ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,8-ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
 В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ  
 КАТАЛИЗАТОРОВ

Л. А. АКОПЯН, Г. В. АМБАРЦУМЯН, Э. В. ОВАКИМЯН,  
 С. Б. ГЕВОРКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

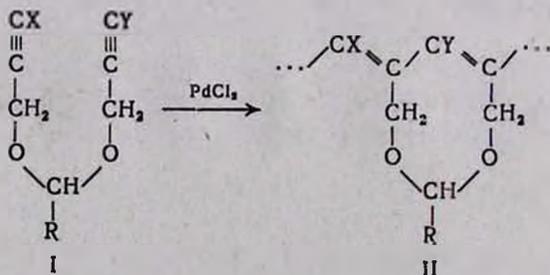
Поступило 20 I 1978

Показано, что ацетали α-ацетиленовых спиртов под действием PdCl<sub>2</sub> в условиях гомогенного катализа подвергаются циклополимеризации с образованием растворимых полисопряженных систем, а в присутствии каталитической системы NiCl<sub>2</sub>-P(Ph)<sub>3</sub>-NaBH<sub>4</sub> полициклотримеризуются. Изучены некоторые свойства полученных полимеров. Табл. 1, библиографических ссылок 13.

Ранее показано, что терминальные 1,6-диацетилены под влиянием хлористого палладия в среде пиридина или ДМФА подвергаются циклополимеризации с образованием циклических полисопряженных полимеров [1].

Настоящее сообщение посвящается изучению возможности циклополимеризации 1,8-диацетиленовых систем, в качестве которых выбраны дипропаргилацетали (ДПА). Как показали наши исследования, последние в условиях полимеризации 1,6-диацетиленов образуют исключительно растворимые полимеры, причем характерно, что соответствующее моноацетиленовое соединение—смешанный формаль пропаргилового и метилового спиртов, не полимеризуется в принятых условиях.

В ИК спектрах полученных полимеров полностью отсутствуют поглощения, характерные для —C≡СН групп, а также бензольных систем. Получение растворимых полимеров при полном израсходовании —C≡СН групп в процессе полимеризации, существенная взаимная активация двух ацетиленовых групп при их сочетании в одной молекуле [2] и данные ИК спектров говорят в пользу циклического механизма полимеризации.



В случае циклополимеризации 1,8-диацетиленов возможно образование 7-, 8- или 9-членных циклов. Предпочтение, по-видимому, можно отдать 8-членным циклам, при образовании которых тройные связи обоих фрагментов имеют одинаковое направление раскрытия.

При более жестких условиях полимеризации ДПА образуют структурированные полимеры. Для протекания полимеризации по циклическому механизму важное значение имеет взаимное расположение полимеризующихся групп. При повышении температуры молекулы ДПА могут участвовать в росте цепи частично в трансoidalной форме, что приведет к структурированию полимера. Как и следовало ожидать, в случае формаль пропаргилового спирта ( $I, X=Y=R=H$ ), когда нет пространственных затруднений для трансoidalной формы, структурирование происходит легче, чем в случае бутирала ( $I, X=Y=H, R=C_3H_7$ ) или бензала ( $I, X=Y=H, R=C_6H_5$ ).

Аналогично ведет себя ранее изученный дивинилформаль при катионной циклополимеризации [3]. Интересно также сравнение ДПА как 1,8-бифункциональных систем с диаллилацеталами. Последние в отличие от 1,6-дивиниловых аналогов дают полимеры с небольшим выходом, в которых доля циклических единиц не превышает 70% [4]. ДПА под действием  $PdCl_2$  подвергаются циклополимеризации так же легко, как и 1,6-диацетилены [1]. Надо полагать, что полимеризации 1,8-диацетиленов по циклическому механизму способствует предпочтительная координация двух ацетиленовых групп одной молекулы, которая фактически является первой стадией полимеризации ацетиленов на комплексах переходных металлов. Найдено, что разница между 1,8- и 1,6-диацетиленовыми системами проявляется при полимеризации мономеров, имеющих заместители у конечного ацетиленового углерода. Если таковые не влияют на полимеризацию 1,6-систем, [5], то на 1,8-системы такое замещение влияет ощутимо; так, смешанный формаль пропаргилового спирта и винилэтинилкарбинола ( $I, X=R=H, Y=CH=CH_2$ ), в принятых условиях не полимеризуется.

К растворимому полимеру циклического строения приводит также полимеризация формаль  $\beta$ -бромэтинилкарбинола ( $I, X=Y=Br, R=H$ ). Смешанный формаль пропаргилового спирта и  $\beta$ -бромэтинилкарбинола ( $I, X=R=H, Y=Br$ ) в тех же условиях структурируется аналогично пропаргиловому эфиру  $\beta$ -бромэтинилкарбинола [5].

Полипропаргиловый спирт, полученный кислотным гидролизом полиДПА, в отличие от исходных полиацеталей не растворяется в органических растворителях, что не является неожиданностью, поскольку полипропаргиловый спирт, полученный полимеризацией самого пропаргилового спирта в присутствии  $PdCl_2$ , также нерастворим [6]. Полиацетали же своей растворимостью обязаны наличию циклов, препятствующих плотной упаковке макромолекул и тем самым затрудняющих структурирование путем межмолекулярной делокализации  $\pi$ -электронов.

Формаль и бензаль пропаргилового спирта были заполимеризованы также в присутствии классического катализатора циклотримеризации ацетиленовых соединений—системы  $\text{NiCl}_2\text{—P(Ph)}_3\text{—NaBH}_4$  [7]. В отличие от циклополимеров продукты полициклотримеризации ДПА нерастворимы в органических растворителях, что говорит об их трехмерной структуре, не имеют характерной для полисопряженных систем темной окраски и непарамагнитны. Продукты кислотного гидролиза структурированных полициклотримеров представляют собой темно-коричневые массы, в ИК спектрах которых имеются поглощения, характерные для трехзамещенного бензольного кольца (3030, 1605, 1500, 1450 и 700  $\text{см}^{-1}$ ). Это дополнительно подтверждает, что продукты полимеризации ДПА в присутствии  $\text{PdCl}_2$  являются циклополимерами, а не полициклотримерами, что и следовало ожидать, поскольку под влиянием  $\text{PdCl}_2$  пропаргиловые соединения подвергаются только линейной полимеризации. В присутствии же других металлокомплексных катализаторов наряду с линейной полимеризацией ацетиленовых соединений имеет место и циклоолигомеризация. В этом отношении неслучайны различные представления у разных авторов о структуре полимера 1,6-гептадина, полученного в присутствии одного и того же катализатора [8, 9].

Полученные в присутствии  $\text{PdCl}_2$  полимеры дипропаргилацеталей представляют собой порошки от темно-коричневого до черного цвета, в ИК спектрах которых имеется четкое поглощение в области 1660—1640  $\text{см}^{-1}$ , которое следует приписать двойным связям полисопряженной системы; сдвиг в сторону высоких частот можно объяснить напряжением, вносимым циклами, из-за чего частично нарушается копланарность полисопряженной системы. Они парамагнитны и дают узкий сигнал ЭПР с  $g \approx 2$  (интенсивность ЭПР поглощения  $I$  и ширина сигнала  $\Delta H$  приведены в табл.). Их электропроводности ( $\sigma_{22}$ ) лежат в области высокоомных полупроводников.

По данным ДТА, потеря веса полимеров составляет 5—8% при 200° и до 30% при 300°.

### Экспериментальная часть

ИК спектры образцов в виде таблеток с КВг снимали на спектрометре UR-20, спектры ЭПР—на спектрометре ИХФ-2; эталоном служил дифенилпикрилгидразил.

Электропроводность полимеров измеряли под давлением 500  $\text{кг/см}^2$  с помощью прибора МОМ-3М.

Кривые динамического термогравиметрического анализа получены на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей, при скорости нагрева 5°/мин.

Формаль и бензаль пропаргилового спирта [10], формаль  $\beta$ -бромэтинилкарбинола и смешанный формаль пропаргилового спирта и  $\beta$ -бромэтинилкарбинола [11] синтезировали по известной методике.

Бутираль пропаргилового спирта синтезировали обычным методом [11]. Выход 48,2%, т. кип. 98°/18 тор,  $n_D^{20}$  1,4465,  $d_4^{20}$  0,9421,  $M_R^D$

47,03, выч. 47,46: Найдено %: С 72,28; Н 3,31,  $C_{10}H_{14}O_2$ . Вычислено %: С 72,30; Н 8,43.

*Смешанный формаль метилового и пропаргилового спиртов* синтезировали с 50% выходом из хлорметилпропаргилового эфира и метанола [12]. Т. кип. 111—112°/680 тор,  $n_D^{20}$  1,4120,  $d_4^{20}$  0,9408,  $MR_D$  26,48, выч. 26,57. Найдено %: С 59,73, Н 8,27.  $C_5H_8O_2$ . Вычислено %: С 59,98; Н 8,05.

*Смешанный формаль диметилвинилэтинилкарбинола и пропаргилового спирта* получили с выходом 36,5% из диметилвинилэтинилкарбинола и хлорметилпропаргилового эфира обычным методом [12]. Т. кип. 55—57°/1 тор,  $n_D^{20}$  1,4710,  $d_4^{20}$  0,9367,  $MR_D$  53,11, выч. 51,56. Найдено %: С 74,06; Н 8,09.  $C_{11}H_{14}O_2$ . Вычислено %: С 74,15; Н 7,86.

*Циклополимеризация.* Раствор 0,03 моля ДПА и 0,0009 моля  $PdCl_2$  (3 мол.%) в 20 мл пиридина или ДМФА нагревали 5 час.. Температура полимеризации приведена в таблице. Полимеры выделяли из реакционной смеси осаждением эфиром и сушили при 54° и 12 тор.

Таблица

Полидипропаргилацетали

X	Y	R	Условия полимеризации		Выход полимера, %	$[\eta]$ в ДМФА при 20°, дл/г	$\bar{M}_n$	$\sigma_{30}^2$ , см <sup>-1</sup>	J, спин/г	$\Delta H, \text{э}$
			среда	T, °C						
H	H	H	пиридин	80	60,8	0,125	3100	$8,0 \cdot 10^{-12}$	$5,2 \cdot 10^{17}$	5,2
H	H	H	.	125	94,1	—	—	$4,9 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{17}$	4,9
H	H	$C_3H_7$	.	125	44,6	0,126	3100	$3,3 \cdot 10^{-14}$	$8,2 \cdot 10^{17}$	5,6
H	H	$C_6H_5$	.	130	55,7	0,095	1750	$3,1 \cdot 10^{-13}$	$3,7 \cdot 10^{17}$	4,3
H	H	$C_6H_5$	ДМФА	150	93,3	—	—	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{18}$	3,2
Br	Br	H	.	80	50,0	0,118	2730	$9,3 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{17}$	4,4
H	Br	H	.	80	78,1	—	—	$6,9 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{18}$	4,5

*Гидролиз полидипропаргилбутирала* проводили по обычной методике [13]. Из 1,44 г циклополимера получено 0,936 г (96,3%) полипропаргилового спирта. Найдено %: С 66,07; Н 6,82 ( $C_3H_4O$ )<sub>n</sub>. Вычислено: %: С 64,27; Н 7,19.

*Полициклотримеризацию* формаль и бензаль пропаргилового спирта проводили в присутствии каталитической системы, описанной в [7] К раствору 0,01 моля ДПА в 20 мл абс. этанола, нагретому до 50°, добавляли 0,0013 трифенилфосфина, 0,00064 моля хлористого никеля и 0,0012 моля боргидрида натрия. Процесс экзотермичный и заканчивается за 15 мин. Полимеры фильтровали, промывали дважды ацетоном, водой, горячим этиловым спиртом и сушили при 54° и 12 тор.

Полициклотример формаль пропаргилового спирта получается с выходом 72,1% в виде губчатой массы, не растворимой в органических

растворителях. Найдено %: С 65,58; Н 6,14. ( $C_7H_8O_2$ )п. Вычислено %: С 67,64; Н 6,49.

Полициклотример бензоля пропаргилового спирта: выход 61,4%, нерастворим, гидролизуеться на холоду разбавленными минеральными кислотами. Найдено %: С 76,36; Н 6,42. ( $C_{13}H_{12}O_2$ )п. Вычислено %: С 77,58; Н 6,51.

1,8-ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ  
ՄԵՏԱԴԱԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Է. Վ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ,  
Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ  $\alpha$ -ացետիլենային սպիրտների ացետալները  $PdCl_2$  ազդեցությամբ հոմոգեն կատալիզի պայմաններում ենթարկվում են ցիկլապոլիմերացման, լուծելի բազմազուգորդված սիստեմների առաջացմամբ, իսկ  $NiCl_2-P(Ph)_3-NaBH_4$  կատալիտիկ սիստեմի ներկայությամբ պոլիցիկլատրիմերանում են: Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների որոշ հատկությունները:

CONVERSION OF 1,8-DIACETYLENIC COMPOUNDS IN THE  
PRESENCE OF METAL COMPLEX CATALYSTS

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

It has been shown that acetals of  $\alpha$ -acetylenic alcohols undergo cyclopolymerization, forming polyconjugated systems under the influence of  $PdCl_2$  in homogeneous conditions while in the presence of the catalytic system  $NiCl_2-P(Ph)_3-NaBH_4$ , they polycyclorimerize. Some properties of the produced polymers have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., А19, 271 (1977).
2. G. B. Bytler, J. Polymer. Sci., 48, 279 (1960).
3. С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, А. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 455 (1963).
4. К. Султанов, И. А. Арбузова, Узб. хим. ж., 1963, № 4, 58.
5. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., А19, 1068 (1977).
6. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., А17, 2517 (1975).
7. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина, Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, В. Г. Данилов, Высокомол. соед., Б17, 916 (1975).
8. J. K. Stille, D. A. Frey, J. Am. Chem. Soc., 83, 1697 (1961).
9. A. J. Hubert, J. Daly, J. Am. Chem. Soc., 1965, 3160.

10. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацюян, Высокомолекулярные соединения, Б12, 611 (1970).
11. Л. А. Акопян, Э. В. Овакисян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 25, 626 (1972).
12. Ю. В. Поконова, Галоидэфиры, Изд. «Химия», М., 1966.
13. А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Гондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 134.