

**СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ
1,2-ДИФЕНИЛЦИКЛОПРОПЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ
И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

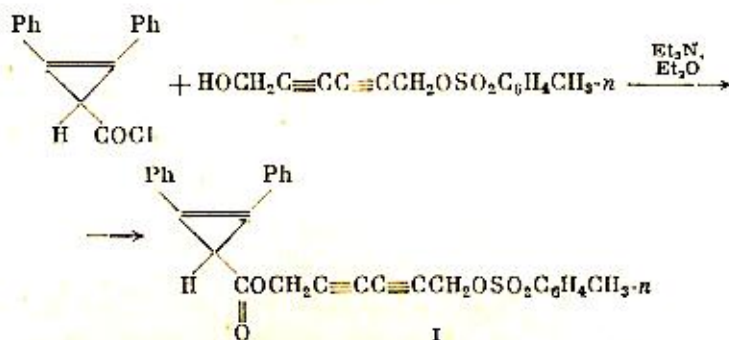
А. Л. Иванов, Жоссе Роже Жерар, И. Н. Домнин

Осуществлен синтез ранее неизвестных сложных эфиров 1,2-дифенилциклопропен-3-карбоновой кислоты, содержащих диацетиленовый фрагмент. Показано, что в реакции диацетиленовых гликолей с хлорагидридом 1,2-дифенилциклопропен-1(2)-карбоновой-3-кислоты в зависимости от условий проведения возможно получение продуктов взаимодействия как по одной, так и по обеим спиртовым группам. Получены предварительные данные по активности циклопропенилсодержащих диацетиленовых эфиров в реакции твердофазной топохимической полимеризации, инициируемой нагреванием, УФ или γ -облучением.

Сопряженные полимеры, в частности полиацетилены и полидиацетилены, вызывают большой интерес у исследователей. Первые из них являются основной моделью для изучения полимеров с электронной проводимостью, а вторые, являясь идеальными одномерными монокристаллическими системами, представляют особый интерес как объекты для решения многих фундаментальных проблем химии и физики твердого тела [1-3]. При этом было найдено, что качество образующихся в результате твердофазной полимеризации монокристаллов полидиацетиленов и легкость протекания полимеризации в существенной степени зависят от структуры и свойств заместителей в исходных мономерных диацетиленах. Ранее нами сообщалось о синтезе ранее не описанных в литературе диацетиленов, содержащих циклопропенильный заместитель, а именно: 6-гидрокси-2,4-гексадинил-(1,2-дифенилциклопропен-3-карбоксилата) и 2,4-гексадинил-1,6-плен-ди(1,2-дифенилциклопропен-3-карбоксилата) [4]. Было установлено, что последнее соединение легко вступает в термическую твердофазную топохимическую полимеризацию. Циклопропенильный заместитель, обладающий высокой реакционной способностью в реакциях [2+2]-циклоприсоединения [5], является перспективным для последующей модификации полидиацетиленов. Кроме этого, данный заместитель обладает выраженным электроподпорным эффектом, что,

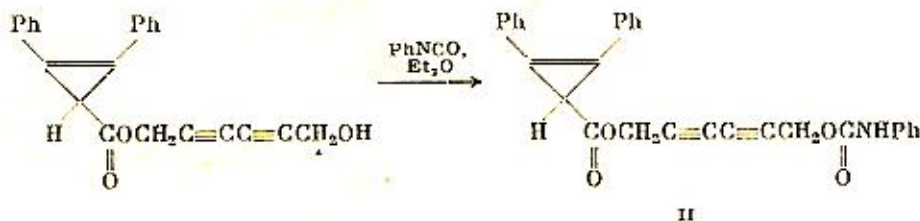
согласно литературным данным, способствует протеканию твердофазной топохимической полимеризации. Таким образом, цель настоящего исследования заключалась в синтезе и изучении свойств диацетиленов симметричной и несимметричной структуры, содержащих циклопропенильный фрагмент.

Диацетилены и полидиацетилены, содержащие тозилльную группу, изучены наиболее полно [6]. Найдено, что полимеры на основе диацетиленов с тозилльной группой обладают высокой кристаллическостью с минимумом структурных дефектов и способны образовывать монокристаллы весом до 1 г. Принимая во внимание эти данные, нами был осуществлен синтез 6-тозилокси-2,4-гексадинил-(1,2-дифенилциклопропен-3-карбоксилата) (I) реакцией хлорангидрида 1,2-дифенилциклопропен-3-карбоновой кислоты с 6-тозилокси-2,4-гексадин-1-олом [7].

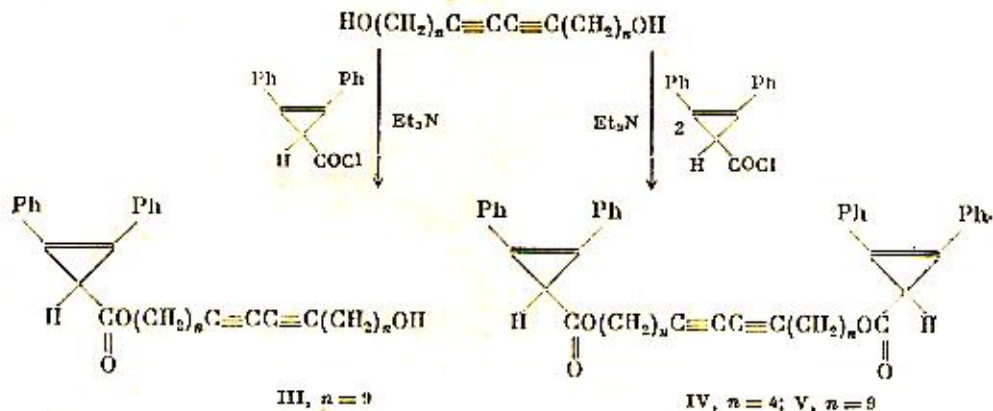


Предпринятая нами в начале попытка получения соединения (I) действием тозилхлорида на 6-гидрокси-2,4-гексадинил-(1,2-дифенилциклопропен-3-карбоксилат) привела к многокомпонентной смеси продуктов, выделить из которой целевой продукт не удалось.

Из литературных данных [8] известно, что помимо тозилльных групп N-фенилкарбамоильные группы за счет образования водородных связей в соседних структурных единицах боковых цепей полидиацетиленов способствуют их взаимному сближению и таким образом увеличивают легкость протекания твердофазной топохимической полимеризации. В нашем случае 6-N-фенилкарбамоил-2,4-гексадинил-(1,2-дифенилциклопропен-3-карбоксилат) (II) был получен при действии фенилизоцианата на 6-гидрокси-2,4-гексадинил-(1,2-дифенилциклопропен-3-карбоксилат).



Циклопропенилсодержащие диацетилены также нами были получены реакцией диацетиленовых гликолей с одним или двумя мольными эквивалентами хлорангидрида 1,2-дифенилциклопропенкарбоновой кислоты. 22-Гидрокси-10,12-докозадинил-(1,2-дифенилциклопропен-3-карбоксилат) (III) и 10,12-докозадин-1,22-илен-ди(1,2-дифенилциклопропен-3-карбоксилат) (V) синтезированы реакцией этого хлорангидрида с 10,12-докозадиин-1,12-диолом ($n=9$) [9], а 5,7-додекадин-1,12-илен-ди(1,2-дифенилциклопропен-3-карбоксилат) (IV) реакцией с 5,7-додекадин-1,12-диолом ($n=4$) [9].



Структура и состав ранее не описанных в литературе диацетиленов (I—V) однозначно доказана с помощью спектральных данных и данных элементного анализа.

Выше уже упоминалось о том, что целью синтеза диацетиленовых мономеров (I—V) было испытание их способности вступать в реакцию твердофазной topoхимической полимеризации. Как и можно было предполагать на основе литературных аналогий [10], полимер, полученный на основе соединения (II), оказался нерастворимым в органических растворителях. Это существенно осложняет изучение структуры такого полимера и делает его возможным лишь с помощью спектральных приборов, предназначенных для исследования твердых веществ. Однако известно, что введение достаточно большого числа метиленовых групп между диацетиленовым фрагментом и боковой цепью существенно увеличивает растворимость полидиацетиленов в органических растворителях [11]. Именно с этой целью нами и был проведен синтез диацетиленовых мономеров (III—V), содержащих 4 или 9 метиленовых групп в боковых цепях. Растворимость полидиацетилена, полученного полимеризацией соединения (III), в дейтерохлороформе оказалась достаточной для регистрации его спектра ЯМР ^{13}C на приборе высокого разрешения (125.76 МГц). Полученный спектр полностью подтверждает структуру этого полидиацетилена.

Вопреки ожиданиям, диацетилен (I) оказался практически неактивным в реакции твердофазной topoхимической полимеризации. Диацетилен (II) имел невысокую активность при термическом иницировании полимеризации, однако оказался довольно активным (31 % превращения в полидиацетилен, определенное гравиметрическим способом) при фотолитическом варианте проведения процесса. В отличие от 2,4-гексадиин-1,6-илен-ди(1,2-дифенилциклопропен-3-карбоксилата), обнаружившего высокую активность (70 % превращения) [4] в условиях термической полимеризации, диацетиленовые мономеры (IV) и (V) с симметричной структурой практически не вступали в реакцию полимеризации при любом способе ее иницирования. Диацетилен (III) показал высокую активность при полимеризации, протекающей под действием γ -лучей. На основании данных спектроскопии ЯМР ^{13}C установлено, что полимерный остов полидиацетилена, полученного на основе соединения (III), обладает в основном диециновой структурой, бутатриеновой структурой обладает лишь незначительная часть полимера (~25 %). Величины химических сдвигов атомов углерода этого полидиацетилена аналогичны соответствующим величинам в спектрах ЯМР ^{13}C других функционально замещенных полидиацетиленов, полученных на основе 10,12-докозадиин-1,12-диола [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе UR-20 для 5%-ных растворов веществ в CCl_4 . Спектры ПМР сняты на приборе Tesla BS (100 МГц) для 20%-ных растворов веществ в CCl_4 с TMS в качестве внутреннего стан-

дарт. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на приборе Bruker AM-500 (125.76 МГц). Радиационную обработку образцов диацетиленовых мономеров проводили на установке γ -облучения К-300000 с изотопом ^{60}Co при комнатной температуре (25 °C) для диацетилена (I) и при 0 °C для диацетиленов (III—V). Поглощенная доза для всех соединений 50 Мрад, мощность поглощенной дозы 1 Мрад/час.

6 - Т о з п л о к с и - 2,4 - г е к с а д и н и л - (1,2 - д и ф е н и л - ц и к л о п р о п е н - 3 - к а р б о к с и л а т) (I). Раствор 0.5 г хлорангидрида 1,2-дифенилциклопропен-3-карбоновой кислоты, 0.5 г 6-то-вилокси-2,4-гексадин-1-ола и 0.2 г триэтиламина в 100 мл безводного эфира перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 1 сут. Затем реакционную смесь промывали водой и сушили MgSO_4 . После удаления растворителя остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент — хлороформ—эфир, 9 : 1, R_f 0.8. После перекристаллизации из ацетона выделили 0.85 г (93 %) соединения (I) с т. пл. 97—98 °C. ИК спектр (cm^{-1}): 3090, 3085, 3045, 2970, 2940, 2175, 1845, 1735, 1605, 1500, 1455, 1435, 1390, 1370, 1230, 1200, 1190, 1165, 1020, 990. Спектр ПМР (δ , м. д.): 2.36 с (3H, CH_2), 2.85 с (1H, II циклопропенового кольца), 4.75 с (4H, OCH_2), 7.25—7.90 м (14H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C (δ_c , м. д.): 173.8 (C=O), 145.5, 132.9, 130.0, 129.6, 129.0, 128.4, 128.2, 126.8 (C_6H_5 , C_6H_4), 107.2 (C' и C''), 75.6, 72.8, 70.8, 69.5 (C = CC = C), 57.7 (CH_2OSO_2), 52.0 ($\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 21.6 (C^3), 21.4 (CH_2). Найдено %: C 72.05; H 4.67; S 6.31. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$. Вычислено %: C 72.19; H 4.60; S 6.63.

6 - N - Ф е н и л к а р б а м о н л - 2,4 - г е к с а д и н и л - (1,2 - д и ф е н и л ц и к л о п р о п е н - 3 - к а р б о к с и л а т) (II). Раствор 0.25 г 6-гидрокси-2,4-гексадина-1,2-дибензилциклопропен-3-карбоксилата, 0.3 г свежеперегнанного фенилизоцианата, 0.01 г триэтиламина и 0.05 г дибутилового дилаурата в 50 мл безводного ТГФ перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 3 ч при температуре 50 °C. Затем добавляли 100 мл гексана и реакционную смесь перемешивали еще 10 мин. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали гексаном. После перекристаллизации из смеси хлороформ—гексан, 1 : 1 получили 0.2 г (59 %) диацетилена (II) с т. пл. 105—107 °C. ИК спектр (cm^{-1}): 3435, 3090, 3085, 3040, 2970, 2940, 2180, 1845, 1740, 1720, 1600, 1525, 1450, 1380, 1370, 1330, 1320, 1210, 1170, 1095, 1075, 1050, 1020. Спектр ПМР (δ , м. д.): 2.85 с (1H, H циклопропенового кольца), 4.70 с (4H, OCH_2), 7.2—7.9 м (16H, $3\text{C}_6\text{H}_5$, NH). Найдено %: C 77.64; H 4.60; N 3.24. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено %: C 77.84; H 4.73; N 3.13.

5,7 - Д о д е к а д и н - 1,12 - и л е н - д и (1,2 - д и ф е н и л - ц и к л о п р о п е н - 3 - к а р б о к с и л а т) (IV). К раствору 1 г 5,7-додексадин-1,12-диола и 1.2 г триэтиламина в 50 мл безводного ТГФ прибавляли при перемешивании по каплям раствор 2.8 г хлорангидрида 1,2-дифенилциклопропен-3-карбоновой кислоты в 90 мл эфира. Реакционную смесь перемешивали 1 сут, затем промывали водой, раствором соды, насыщенным раствором NaCl и сушили MgSO_4 . После удаления растворителя и перекристаллизации из смеси гексан—эфир, 2 : 1, получили 2.7 г (79 %) диацетилена (IV) с т. пл. 116—117 °C. ИК спектр (cm^{-1}): 3090, 3060, 3035, 2930, 2845, 2180, 1860, 1710, 1600, 1500, 1450, 1370, 1310, 1250, 1185, 1170, 1080, 1010, 920. Спектр ПМР (δ , м. д.): 1.30—1.80 м (8H, 4CH_2), 2.19 т (4H, $2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.82 с (2H, II циклопропенового кольца), 4.13 т (4H, $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 7.24—7.90 м (20H, $4\text{C}_6\text{H}_5$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ_c , м. д.): 174.9 (C=O), 130.0, 129.4, 129.0, 127.2 (C_6H_5), 107.7 (C' и C''), 76.9 (C = CC = C), 65.8 (C = CC = C), 63.7 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 27.9, 24.8, 18.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 21.7 (C^3). Найдено %: C 83.80; H 6.11. $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{O}_4$. Вычислено %: C 83.75; H 6.07.

22 - Г и д р о к с и - 10,12 - д о к о з а д и н и л - (1,2 - д и ф е н и л - ц и к л о п р о п е н - 3 - к а р б о к с и л а т) (III). К раствору 1.1 г 10,12-докозадин-1,22-диола и 0.6 мл пиридина в 50 мл безводного ТГФ

прибавляли по каплям в течение 3 ч раствор 0.9 г хлорагидрида 1,2-дифенилциклопропен-3-карбоновой кислоты в 50 мл ТГФ. Затем реакционную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре 1 сут, удаляли растворитель и остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент — гексан—эфир—хлороформ, 1 : 1 : 3. Выделили 0.9 г (64 %) диацетилен (V), R_f 0.8 и 0.6 г (31 %) диацетилен (III), R_f 0.4, т. пл. 34—35.5 °С (гексан—эфир, 2 : 1). ИК спектр (см^{-1}): 3605, 3500—3400, 3080, 3060, 3030, 2930, 2850, 2165, 1845, 1720, 1605, 1505, 1450, 1375, 1315, 1245, 1180, 1170, 1075, 1010, 910. Спектр ПМР (δ , м. д.): 1.05—1.77 м (28H, 14CH₂), 2.22 т (4H, 2CH₂C \equiv C \equiv C), 2.83 с (1H, H диклопропенового кольца), 3.61 т (2H, CH₂OH), 3.83 с (1H, OH), 4.13 т (2H, CH₂OC=O), 7.25—7.80 м (10H, 2C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C (δ_c , м. д.): 175.0 (C=O), 129.9, 129.3, 128.9, 127.3 (C₆H₅), 107.7 (C' и C²), 77.5 (C \equiv CC \equiv C), 65.4 (C \equiv CC \equiv C), 64.5 (CH₂OC=O), 64.2 (CH₂OH), 32.7—22.0 (7CH₂), 21.5 (C³), 19.2 (CH₂C \equiv C). Найдено %: С 82.75; Н 8.82. C₂₈H₄₈O₃. Вычислено %: С 82.57; Н 8.75.

10,12 - Докозадиин-1,22-иленди (1,2 - дифенилциклопропен-3-карбоксилат) (V). Получали по методике, аналогичной вышеописанной для диацетилен (III), исходя из 0.67 г 10,12-докозадиин-1,22-диола и 1.02 г хлорагидрида 1,2-дифенилциклопропен-3-карбоновой кислоты с выходом 1.33 г (86 %), т. пл. 49—50 °С (гексан—эфир, 2 : 1). ИК спектр (см^{-1}): 3080, 3060, 3030, 2930, 2850, 2160, 1845, 1720, 1610, 1500, 1450, 1380, 1330, 1310, 1245, 1180, 1170, 1075, 1010, 910. Спектр ПМР (δ , м. д.): 1.08—1.80 м (28H, 14CH₂), 2.23 т (4H, 2CH₂C \equiv C), 2.77 с (2H, H диклопропенового кольца), 4.08 т (4H, 2CH₂O), 7.30—7.80 м (20H, 4C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C (δ_c , м. д.): 174.8 (C=O), 130.0, 129.3, 128.9, 127.3 (C₆H₅), 107.8 (C' и C²), 77.5 (C \equiv CC \equiv C), 65.5 (C \equiv CC \equiv C), 64.4 (CH₂O), 29.7—22.0 (7CH₂), 21.5 (C³), 19.2 (CH₂C \equiv C). Найдено %: С 84.16; Н 7.56. C₅₄H₈₈O₄. Вычислено %: С 84.12; Н 7.58.

Поли-22 - гидроксид-10,12-докозадиинил - (1,2 - дифенилциклопропен-3-карбоксилат). В вакуумную и заполненную аргоном ампулу помещали 1 г соединения (III), ампулу запаивали и подвергали γ -облучению в течение 50 ч. После вскрытия ампулы ее содержимое тщательно промывали ацетоном, удаляя таким образом не вступивший в реакцию топохимической полимеризации мономер (III). Остаток высушивали в вакууме и взвешивали. Выход 0.7 г (70 %). Спектр ЯМР ¹³C (δ_c , м. д.): 207.0 (C=C=C=C), 175.0 (C=O), 129.9—129.2 уш. с (C=C), 129.9, 129.3, 128.7, 127.2 (C₆H₅), 107.6 (C' и C²), 99.7 уш. с (C \equiv C), 64.5 (CH₂OC=O), 62.8 (CH₂OH), 35.5 (CH₂C \equiv C), 29.7—25.9 (7CH₂), 21.7 (C³).

Список литературы

- [1] Лопырев В. А., Мечина Г. Ф., Шевалевский О. И., Хидекель М. Л. // Высокомолекулярное соединение. 1988. Т. 30. Вып. 10. С. 2019—2037; Naarmann H., Theophilou N. // Synthetic Metals. 1987. Vol. 22. N 1. P. 1—8.
- [2] Crystallographically Ordered Polymers // Ed. Sandman D. L., Washington: ACS Symposium Series, 1987. № 337; Nakanishi H., Matsuda H., Kato M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. Vol. 105. N 1—4. P. 77—88.
- [3] Гуллет Дж. // Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. 435 с.
- [4] Иванюк А. Л., Домини И. И., Фаборская Н. А. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. Вып. 9. С. 1855—1857.
- [5] Baird M. S. // Top. Curr. Chem. 1987. Vol. 144. P. 137—209.
- [6] Bloor D., Ando D. J., Preston F. H., Stevens G. C. // Chem. Phys. Lett. 1974. Vol. 24. N 3. P. 407—411.
- [7] Bertault M., Fouquet L. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1987. N 2. P. 443—447.
- [8] Liang R. Ch., Reiser A. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1987. Vol. 25. N 2. P. 451—465.
- [9] Eglinton G., Galbraith A. R. // J. Chem. Soc. 1959. N 3. P. 889—896.

- [10] Polydiacetylenes / Eds D. Bloor, R. R. Chance. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., 1985.
- [11] *Plachetta Ch., Norbert O. R., Schulz R. C.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. Vol. 96. N 1-4. P. 141-151.

Ленинградский государственный
университет

Поступило 15 XII 1988