

547.312

ПОЛИАЦЕТИЛЕНЫ

А. М. Сладков и Ю. П. Кудрявцев

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	509
II. Синтез полиацетиленов	510
III. Свойства полиацетиленов	519.
IV. Макроциклические соединения с сопряженными ацетиленовыми связями	527
V. Синтез полиацетиленов окислительной дегидрополиконденсацией бисацетиленов	533

I. ВВЕДЕНИЕ

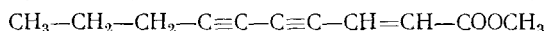
Полиацетилены или полиины — соединения общей формулы $R-(C\equiv C)_n-R$, молекулы которых построены из углеродных атомов, соединенных между собой чередующимися тройными связями.

Этот класс соединений давно привлекал внимание исследователей. Еще в 1885 г. Байер¹ пытался получить соединения с большим числом ацетиленовых связей, состоящие только из углеродных атомов. Байер предполагал, что эти соединения будут обладать своеобразными свойствами, окажутся «взрывчатыми алмазами».

Из пропиоловой кислоты через диацетилендикарбоновую кислоту Байеру удалось получить диацетилен, обладающий большой склонностью к полимеризации. Когда Байер попытался получить тетраацетилен, то ему не удалось выделить даже тетраацетилендикарбоновую кислоту, так как она тотчас превращалась в черную нерастворимую массу. Неустойчивость подобных соединений привела Байера к созданию теории напряжения.

После работ Байера в синтезе полиацетиленовых соединений наступает значительный перерыв, в литературе появляются лишь эпизодические работы. Интерес к этому классу соединений возник снова сравнительно недавно; в результате бурного развития химии ацетилена были созданы предпосылки синтеза полиацетиленовых соединений; так, бутиндиол и тексиндиол, — исходные материалы для получения диацетилена и триацетилена, — становятся доступными продуктами.

Важным стимулом для возобновления работ в этой области оказалось открытие представителей этого класса соединений в природе. В 1953 г. Вильямс с сотрудниками² выделил из эфирного масла *Lachnophyllum gossypinum* кристаллическое вещество следующего строения:



Это открытие привело к систематическому изучению полиацетиленовых соединений школами Джонса в Англии и Больмана в Германии.

В настоящее время синтезированы полиацетилены, имеющие до 10 сопряженных тройных связей в молекуле. Потребовались большие усилия, чтобы исследовать свойства таких соединений, для большинства

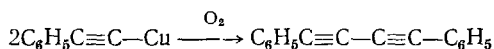
которых время существования в обычных условиях измеряется секундами. В последние годы были обнаружены интересные электрические и магнитные свойства у полиацетиленов.

Настоящий обзор охватывает работы в области синтеза полиацетиленов от простейших членов полиинового ряда до полимеров, включая макроциклические соединения, содержащие тройные связи. В обзоре не рассматриваются работы по синтезу природных полиацетиленовых соединений, так как это привело бы к увеличению объема данной статьи. Читатели могут подробно познакомиться с этими работами в исчерпывающих обзорах Больмана³, Джонса⁴ и Серенсена⁵.

II. СИНТЕЗ ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВ

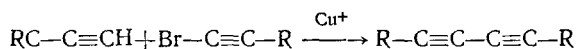
Кратко остановимся на основных методах синтеза полиацетиленов, проложивших путь широким исследованиям в этой области.

В 1870 г. Глейзер⁶ обнаружил, что медное производное фенилацетилена гладко окисляется кислородом воздуха в дифенилдиацетилен:

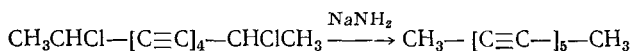


Реакция окислительной дегидроконденсации в различных вариантах является и сейчас основной реакцией полиацетиленового синтеза.

Другая важная реакция была открыта Кадио и Ходкевичем⁷, показавшими, что монозамещенные ацетилены вступают в реакцию с α -бромацетиленами в присутствии каталитических количеств одновалентных солей меди с образованием диацетиленовых соединений с высоким выходом:



Классическим методом получения тройной связи является реакция дегидрогалогенирования 1,1- или 1,2-дигалоидных соединений сильными основаниями⁸. Джонс применил этот метод для синтеза полиацетиленов, например⁹:



Варьирование этих основных методов и их сочетание дали возможность синтезировать большое число полиацетиленовых углеводородов.

1. Бутадиин-1, 3 (диацетилен)

Простейшим членом полиацетиленового ряда является диацетилен, впервые полученный Байером¹ с малым выходом декарбоксилированием диацетилендикарбоновой кислоты. Более удобный путь синтеза диацетилена — окисление металлических производных ацетилена. Штраус и Коллек¹⁰ проводили окисление ацетиленида Cu^{1+} хлорной медью. Так как оба водородных атома ацетилена могут замещаться на медь, то в результате окисления может происходить многократное удваивание углеродной цепи ацетилена вплоть до образования высокомолекулярных продуктов. Диацетилен в этой реакции является промежуточным продуктом; в основном образуются полимерные соединения.

Шлубах и Вольф¹¹, окисляя ацетиленид натрия воздухом в жидком аммиаке (в присутствии катализатора — окиси железа), получили диацетилен с выходом 5%.

Так как этот способ не дает удовлетворительных выходов (из-за того, что образующийся диацетилен тотчас реагирует с амидом натрия),

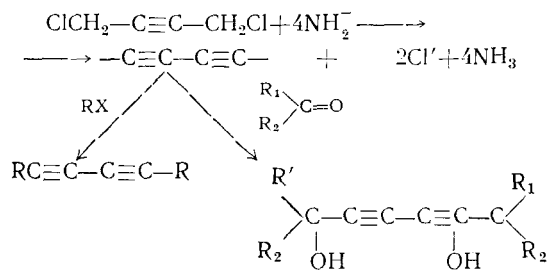
авторы пытались провести окисление другими агентами, из которых лучшим оказался перманганат калия, применение которого дало возможность получить диацетилен с выходом 35%. Наряду с диацетиленом образуется 17,6% полимера, являющегося продуктом более глубокой окислительной конденсации, образующегося в процессе реакции натрий-диацетилену.

Полимер представляет собой черный, внешне похожий на уголь, продукт, не сгорающий в пламени горелки.

Более удобный метод синтеза диацетилена был открыт Кейсснером¹² и развит Джонсом¹³. Метод состоит в дегидрохлорировании 1,4-дихлорбутина-2, легко получаемого из соответствующего диола. Исследования показали, что природа щелочного агента играет большую роль. Было найдено, что применение водных растворов едких щелочей Ca(OH)₂ и K₂CO₃ дает возможность получить диацетилен с 60%-ным выходом.

Диацетилен быстро разлагается при температуре, близкой к точке его кипения, поэтому хранить его можно только при температуре ниже —25°.

Если дегидрогалогенирование проводить амидом натрия в жидком аммиаке, то образуется динатриевое производное диацетилена, которое затем может реагировать с галоидными алкилами; результатом этого является образование несимметричных, сопряженных диацетиленовых углеводов и гликолей:



где R = Et, Bu, CH₂=CHCH₂; R₁ = C₆H₅CH=CH; R₂ = Me.

Попытки провести реакции динатрийдиацетилена с окисью этилена, окисью пропилена и эпихлоргидрином оказались безуспешными. В этих реакциях, очевидно, нет аналогии с поведением ацетиленуидат натрия и соответствующими производными диацетилена.

ТАБЛИЦА 1

Можно предположить, что такое различие обусловлено большей кислотностью диацетилена, что, с одной стороны, уменьшает реакционную способность его аниона как нуклеофильного агента по отношению к карбонильным соединениям и, с другой, — уменьшает возможность реакции с кетонами в енольной форме, являющимися кислотами.

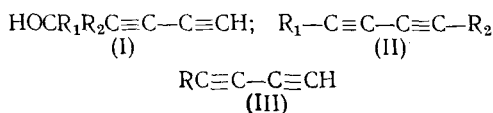
Интересно отметить, что Мансфельд¹⁴, исследуя относительную силу некоторых ненасыщенных кислот, в частности ацетиленовых кислот, установил, что последние сильнее, чем их этиленовые и насыщенные аналоги.

Сравнение констант диссоциации (*K* · 10⁻⁵) этих кислот дает величины¹⁵, приведенные в табл. 1.

R	RC≡C—COOH	RC≡C—CH=COOH	RC≡C—CH ₂ —COOH
CH ₃	246	5,6	1,5
CH ₃ (CH ₂) ₃	140	1,5	1,4
Ph	590	8,6	2,3
H	1400	5,5	1,2

Введение второй ацетиленовой связи в молекулу кислоты повышает константу диссоциации, но эффект дальнейшего увеличения кислотности полиацетиленовой кислоты незначителен.

До работ Джонса было получено только четыре монозамещенных диацетилена



2-Метилдиин-3,5-ол-2 [(I); $R_1=R_2=Me$] был приготовлен Залькиндром и Айзиковичем¹⁶ нагреванием гликоля (II) ($R_1=R_2=CMeOH$) со щелочными агентами.

Пентадин-1,3 [(III); $R=Me$] получили Шлубах и Вольф из ацетиленида натрия и иодистого метилена или из ацетиленида Na и бромистого пропаргила¹⁷. Они же синтезировали фенилдиацетилен¹⁸.

Джонс¹⁹ для синтеза монозамещенных диацетиленов применил метод дегидрогалогенирования 1,4-дихлорбутина-2 амидом натрия в жидком аммиаке. При применении 3 молей амида натрия получается, в основном, моносодийзамещенный диацетилен; добавление галогенида приводит к соответствующим замещенным диацетиленам. Так, с иодистым метилом был получен весьма неустойчивый пентадин-1,3 [(III); $R=Me$].

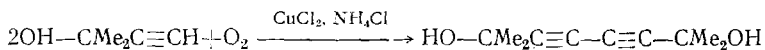
Гексадин-1,3 [(III); $R=Et$] и октадин-1,3 [(III); $R=Bu$] были приготовлены из соответствующих бромидов с выходом 45%.

С бромистым аллилом, по-видимому, образуется гептен-1-диин-4,6 [(III); $R=CH_2=CHCH_2$], не охарактеризованный авторами из-за легкости, с которой он разлагается.

Карбонильные соединения также реагируют моносодийдиацетиленом. Так, с ацетоном был получен 2-метил-гексадин-3,5-ол-2 [(I); $R_1=R_2=Me$]; с бензофеноном, масляным альдегидом и формальдегидом получены соответствующие спирты.

Было отмечено, что во всех этих реакциях образуется заметное количество соответствующих диацетиленовых гликолей. Последние представляют значительный интерес, так как позволяют перейти к триацетиленовым соединениям.

Но более удобным и простым способом получения диацетиленовых гликолей является окислительная конденсация ацетиленовых спиртов. Эту реакцию использовали Залькинд и Айзикович^{20, 21}. В качестве окислителя авторы применяли воздух, димеризацию вели в присутствии полухлористой меди:



Джонс и Боден²² улучшили этот метод, проводя реакцию при более высокой температуре ($\sim 55^\circ$). Однако повышение температуры приводит к осмолению получаемых соединений.

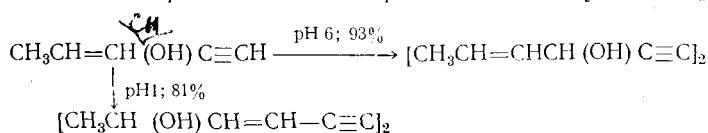
Коренное усовершенствование этого метода было сделано Залькиндром²⁰, применившим чистый кислород для окисления; это увеличило скорость конденсации, так как в реакции кислород является акцептором выделяющегося водорода. На примере окисления кислородом диметилэтинилкарбинола было показано, что скорость димеризации увеличивается примерно в 6 раз по сравнению с окислением воздухом.

В ранних работах по окислительной димеризации ацетиленовых спиртов²³ реакцию проводят в растворе комплекса NH_4Cl с полухло-

ристой медью при рН 3 перед добавлением ацетиленового соединения. Значения рН можно изменять путем добавления соляной кислоты или аммиака, при рН больше 5 обычно выпадают медные производные ацетиленов, но окислительная димеризация протекает гладко.

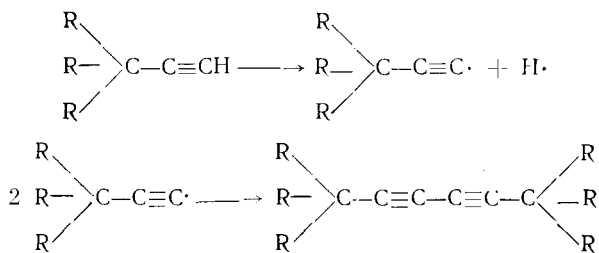
Залькинд²⁰ нашел, что реакция протекает и в концентрированном аммиачном растворе, но щелочной раствор (аммиакат меди — сильное основание) разрушает в некоторых случаях продукты реакции, что скажется на выходе.

Проведение реакции при повышенной кислотности среды также возможно без заметного уменьшения скорости реакции или выхода. Кислотность среды не препятствует окислительной димеризации, но в зависимости от среды могут образоваться различные продукты²⁴. Так, при окислительной дегидроконденсации пропенилэтилэтинилкарбинола в зависимости от рН возможно образование следующих продуктов:



Механизм окислительной дегидроконденсации является предметом нескольких исследований.

Залькинд с сотрудниками²⁵ считает, что процесс начинается с распада ацетиленового соединения на радикалы, которые далее рекомбинируются, образуя диацетиленовое производное:

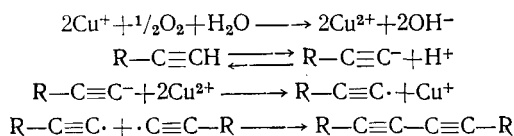


Авторы полагают, что образование диацетиленовых соединений идет тем легче, чем сильнее положительный индуктивный эффект групп или атомов, стоящих вблизи тройной связи. Выделяющийся в реакции водород либо расходуется на гидрирование части исходного ацетилена, либо окисляется кислородом воздуха в воду. В этой схеме остается невыясненной роль медных солей и кислорода воздуха.

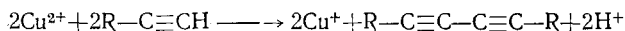
Мкрян и Папазян²⁶ на примере превращения метилацетилена в диметилдиацетилен в присутствии полухлористой меди и кислорода воздуха показали, что образование диацетиленового соединения является результатом взаимодействия однозамещенного ацетиленового производного с частично окисленным катализатором.

Клебанский с сотрудниками²⁷ считает, что образование диацетиленовых соединений в водных растворах протекает по ионо-радикальному механизму. Вначале происходит образование ионов ацетиленида. Если реакция проходит в кислой среде, как например, при окислении ацетиленовых соединений в присутствии полухлористой меди и кислорода воздуха, то образование ацетиленид-иона может происходить за счет вторичной диссоциации образующегося комплексного аниона $[\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CuCl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl})]^-$. Затем ацетиленид-ионы окисляются ионами двухвалентной меди в радикалы, которые рекомбинируются в моле-

кулу диацетиленового производного. Весь процесс можно изобразить следующими реакциями:



Понятно, что в отсутствие кислорода реакция образования диацетиленового соединения в присутствии солей одновалентной меди происходит не может. Применение солей одновалентной меди, а также кислорода воздуха не обязательно, что и было экспериментально подтверждено авторами на примере реакции моно-замещенных ацетилена с солями двухвалентной меди. В этом случае необходимо добавление аммиака или аминов (пиридина, триэтиламина) для связывания выделяющихся в процессе реакции протонов:

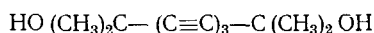


При проведении реакции с солями одновалентной меди, необходимость в этом отпадает, так как в результате окисления одновалентной меди в двухвалентную образуются гидроксильные ионы.

2. Гексатриин-1,3,5(триацетилен)

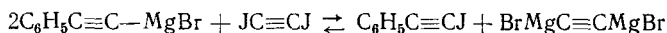
Гриньяр с сотрудниками²⁸ сообщил, не вдаваясь в подробности, о синтезе 1-иод и 1-фенилгексатриина-1,3,5.

Хунсман²⁹ при проведении электрокрекинга метана наблюдал образование триацетилена в качестве побочного продукта. Триацетилен был выделен в виде продукта присоединения его к ацетону — 2,9-диметил-декатриин-3,5,7-диола-2,9.

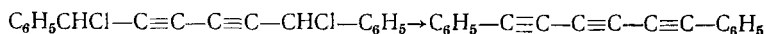


Этот же автор описал синтез триацетилена из дихлоргексадина²⁹.

Шлубах и Францен³⁰ нашли, что при взаимодействии реактива Гриньяра, полученного из фенилацетилена, с 1-фенил-2-иодацетиленом в присутствии хлористого кобальта образуется дифенилдиацетилен. Если же исходить из двух молей реактива Гриньяра и диодацетилена, то образуется дифенилтриацетилен; но тогда проходит и другая реакция:

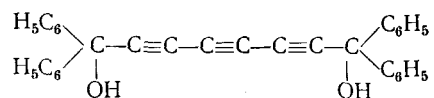


Боден³¹ получил 1,6-дифенилгексадин-2,4-диол-1,6, из которого (после предварительной обработкидиола тионилхлоридом с последующим отщеплением галоидоводорода спиртовой щелочью) получил дифенилтриацетилен:

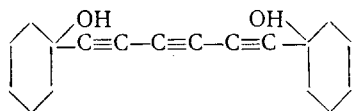


Дифенилтриацетилен, по сравнению с весьма неустойчивым триацетиленом, довольно устойчивое соединение, не изменяется на воздухе и на свету, плавится при 95°.

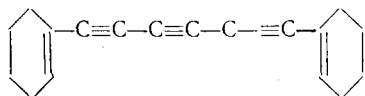
Кун и Цан³² описали тетрафенилоктатрииндиол:



Большман³³ получил дифенил- и дициклогексенилтриацетилены. В качестве исходного вещества для синтеза триацетилена он использовал 1,6-дихлоргексадин-2,4. Для дегидрохлорирования автор применил амид натрия. Триацетилен в момент образования конденсируется с кетонами и альдегидами. Так, с циклогексаноном получается бис-[1-окси-циклогексил-1]триацетилен:

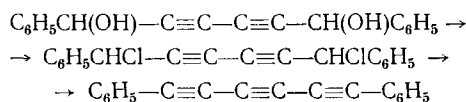


Отщеплением воды из этого диола получают бис-[циклогексен-1-ил-1]триацетилен:



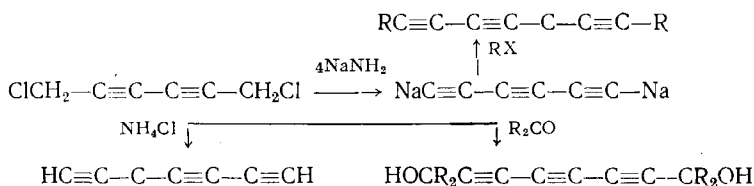
С бензофеноном был получен с хорошим выходом 1,1,8,8-тетрафенил-октатриин-2,4,6-диол-1,8, полученный Куном³².

Дифенилгексадин-2,4-диол-1,6 был превращен в дифенилтриацетилен по схеме:



Все эти соединения относительно устойчивы.

Джонс с сотрудниками³⁴ перенес ранее разработанный метод получения диацетилена на синтез триацетиленовых соединений:



При применении избытка амида натрия получают динатриевое производное, которое можно превратить в дизацетилен или триацетиленовый спирт. Выделение триацетилена значительно более сложная задача, чем его синтез, так как это вещество очень неустойчиво и полимеризуется даже при -50° .

Дифенилтриацетилены гораздо устойчивее алифатических триацетиленов^{35, 36}.

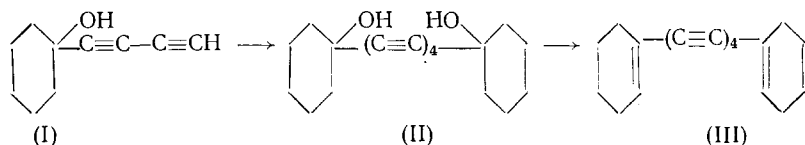
3. Октатетраин-1, 3, 5, 7 (тетраацетилен)

До 1951 г. единственным представителем производных тетраацетилена была очень неустойчивая дикарбоновая кислота, описанная Байером и Ландсбергом¹.

Шлубах и Францен³⁷ синтезировали диметилтетраацетилен и дифенилтетраацетилен. Диметилтетраацетилен был получен взаимодействием магнийбромметилдиацетилена с хлористой медью с 78%-ным выходом. Неустойчивость диметилтетраацетилена и невозможность исследования его свойств заставили авторов синтезировать дифенилтетра-

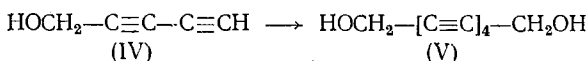
ацетилен, который оказался достаточно устойчивым соединением с т. пл. 113°.

Замещенные тетраацетилены были также синтезированы Большаком³⁸ окислительной димеризацией диацетиленовых соединений. Так, бис-(1-оксициклогексил-1)-тетраацетилен был получен следующим образом. Конденсация натрийдиацетилену с циклогексаном привела к получению 1-оксициклогексил-1-диацетилену (I). Окисление его воздухом в присутствии полухлористой меди позволило получить тетраацетиленовый спирт (II), из которого, после отщепления воды, образовался бис-(циклогексен-1-ил-1)-тетраацетилен (III):

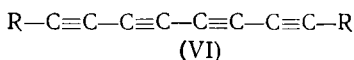


Диол II — относительно устойчивое соединение, плавится при 151° без разложения. Полученный из него углеводород III также устойчив, его т. пл. 127°; вещество окрашено в желтый цвет.

Конденсация диацетилену с формальдегидом приводит к получению пентадиин-2,4-ола-I (IV), очень неустойчивого продукта, склонного к полимеризации. При димеризации IV превращается в чрезвычайно подвижный бис-(оксиметил)-тетраацетилен (V), который на свету моментально переходит в синее, нерастворимое вещество:

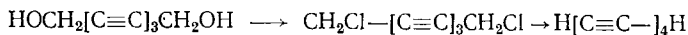


Джонс с сотрудниками³⁴ получал замещенные тетраацетилены (VI) окислительной димеризацией кислородом воздуха в присутствии полухлористой меди и хлористого аммония:



Таким путем из пентадиин-1,3 с хорошим выходом был получен декатетраин-2,4,6,8 (VI; R=Me).

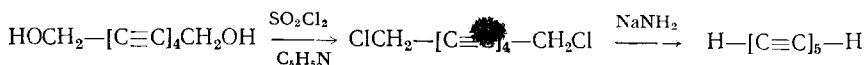
Авторами³⁴ были синтезированы тетраацетиленовые гликоли. Интересно отметить, что им удалось получить из 2-метилгексадиин-3,5-ола-2 с количественным выходом соответствующий диол (IV; R=MeOH) только при замене воздуха на кислород в реакции окислительной димеризации. Из вторичного спирта подобным образом был получен диол (VI; R=CHPrOH) с низким выходом. Незамещенный тетраацетилен был получен Джонсом³⁹ в виде гептанового раствора. Синтез его был проведен по схеме:



Исследование УФ-спектра гептанового раствора подтверждает образование тетраацетилену по этой схеме.

4. Декапентаин-1, 3, 5, 7, 9 (пентаацетилен)

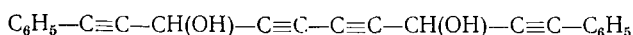
Пентаацетилен был получен Джонсом³⁹ в растворе в результате комплекса реакций:



Этот метод не может быть использован для дальнейшего наращивания этинильных групп, так как с увеличением числа ацетиленовых связей, выход углеводородов быстро падает в такой последовательности: диацетилен (60%), триацетилен (50%), тетраацетилен (12%), пентаацетилен (3%). Кроме того, последние углеводороды не были выделены в чистом виде из-за большой неустойчивости.

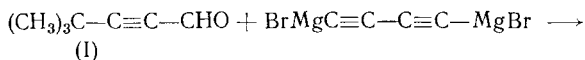
Выше было отмечено, что дифенильные производные тетраацетилена устойчивее диметильных. Была сделана попытка получения пентаацетилена с фенильными заместителями.

Шлубах и Францен⁴⁰ синтезировали 1,10-дифенил-декатетраин-1,4-6,9-диол-3,8 из фенилпропаргилового альдегида и дибромдимагниевого производного диацетилена:

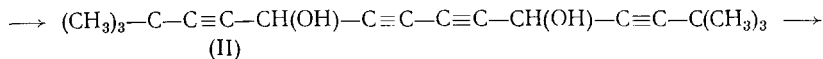


Диол был превращен в дихлорид, последний обрабатывали спиртовой щелочью. В результате хроматографической очистки был выделен дифенилпентаацетилен, относительно устойчивое по отношению к действию света и нагреванию соединение, окрашенное в темно-желтый цвет.

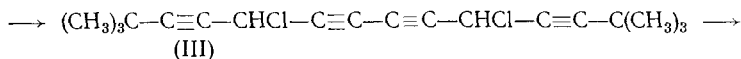
Больман⁴¹ нашел, что еще более стабильный пентаацетилен можно получить, вводя в качестве заместителя третичный бутильный радикал:



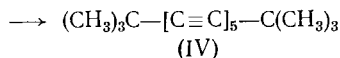
(I)



(II)



(III)

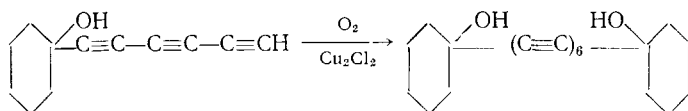


(IV)

Декапентаин (IV) получался с хорошим выходом. Соединение плавится без разложения при 129—130°.

5. Додекагексаин-1, 3, 5, 7, 11 (гексаацетилен)

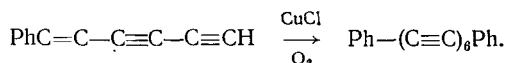
Больман³³ получил бис-[1-окси-циклогексил-1]-гексаацетилен конденсацией триацетилена с циклогексанолом с последующей димеризацией образующегося 1-окси-циклогексил-1-триацетилена:



К сожалению, этот диол не удалось получить в чистом виде, так как даже в темноте при 0° он превращается в черный нерастворимый полимер. Больман³³ считает, что синтез соединений с большим числом сопряженных тройных связей невозможен, так как из-за увеличивающегося содержания энергии в таких веществах наблюдается стремление к переходу в соединения энергетически более бедные. К этой же мысли

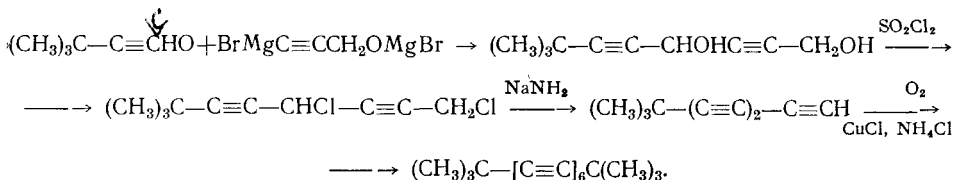
присоединился Джонс, который отмечал, что по мере получения новых членов полиацетиленового ряда все труднее и труднее выделить их из-за низкой растворимости этих соединений и увеличивающейся неустойчивости. Но вскоре этот барьер был преодолен; теми же авторами были получены высшие гомологи полиацетиленов с заместителями, стабилизирующими молекулу.

Убедившись в чрезвычайной неустойчивости диметилгексаацетилен, полученного окислительной димеризацией метилтриацетилен³⁹, Джонс разработал синтез дифенилгексаацетилен⁴², исходя из фенилтриацетилен:



Дифенилгексаацетилен оказался очень устойчивым соединением по сравнению с диметилзамещенным гомологом.

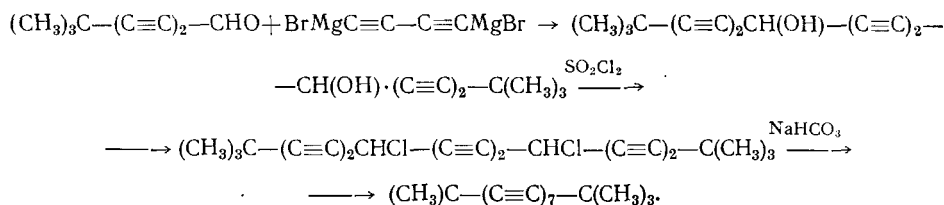
Больман⁴¹ получил ди-трет.-бутилгексаацетилен в результате следующих реакций:



Полученный ди-трет. бутилгексаацетилен оказался очень устойчивым, он плавится при 140°, превращаясь в черную массу.

6. Тетрадекагептаин-1,3,5,7,9,11,13 (гептаацетилен)

2,2,17,17-тетраметилоктадекагептаин-3,5,7,9,11,13,15 был получен Больманом⁴¹ следующим образом:

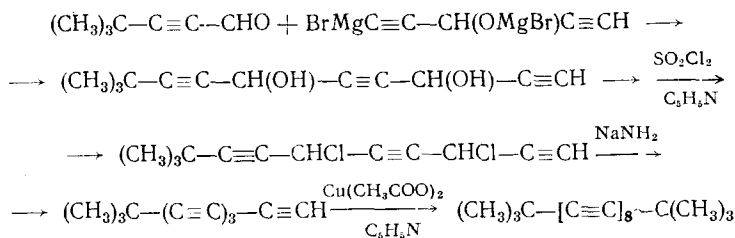


Это поразительно устойчивое соединение по отношению к свету и нагреванию, только при нагревании выше 150° оно превращается в нерастворимую черную массу.

7. Гексадекаоктатетраин-1,3,5,7,9,11,12,13,15 (октаацетилен)

Дифенилоктатетраин $\text{C}_6\text{H}_5-[\text{C}\equiv\text{C}]_8\text{C}_6\text{H}_5$ получен Джонсом⁴² из фенилоктатетраина с выходом ~0,5%, это вещество крайне неустойчиво, чувствительно к свету. Даже из разбавленных растворов выделяется черный, угледобный продукт. Данные элементарного анализа и УФ-спектр соединения подтвердили, что продукт является дифенилоктаацетиленом.

Более устойчивым оказался ди-трет.-бутилоктаацетилен, синтезированный Джонсом⁴² по схеме:



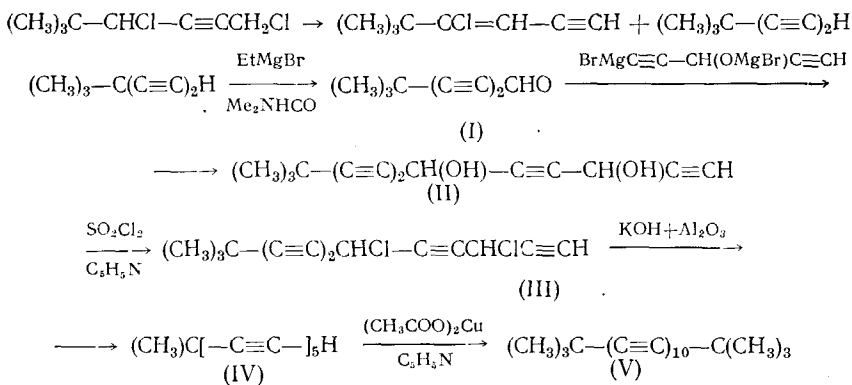
При синтезе наиболее трудной является стадия окисления тетраина в октаин. Попытки провести окислительную конденсацию в обычных условиях оказались безуспешными из-за чрезвычайно малой растворимости его медных производных.

Применив метод Эглинтон⁴³ (окисление пиридиновым раствором ацетата меди), Джонс получил октаин, который оказался устойчивым соединением, как и его низшие аналоги.

8. Эйкозадекаин-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19 (декаацетилен)

Введение трет.-бутильных заместителей в виде конечных групп полиацетиленов дало возможности синтезировать высшие полиины; трудность их получения и низкие выходы, однако, в первую очередь зависят от неустойчивости промежуточных продуктов.

Трет.-бутилдекаин был синтезирован Джонсом⁴⁴ по следующей схеме:



Главные затруднения встретились при синтезе 6,6-диметилгептадин-2,4-аля (I); стадия превращения гликоля (II) в дихлорид идет также с трудом, пентаин (IV) был получен с выходом 17%. Примечательно, что применение ацетата меди позволяет превратить дихлорид (III) непосредственно в декаин (V) с 24%-ным выходом.

Декаин выделен в виде розовато-желтых кристаллов, устойчивых в течение нескольких дней на воздухе и на свету при комнатной температуре. При нагревании превращается в углеподобное вещество.

III. СВОЙСТВА ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВ

1. Стабильность полиинов

Из вышеприведенных данных следует, что с увеличением числа ацетиленовых звеньев в цепи полиацетиленов, устойчивость их резко падает. Так, триацетилен значительно менее устойчив, чем диацетилен, а тетраацетилен вообще не может быть выделен в индивидуальном состоянии.

Полиацетилены, как правило, чувствительны к свету в твердом состоянии, в растворах они более устойчивы. Вероятно, это зависит от плотности упаковки молекул полиацетиленов в кристаллической решетке. Рентгеноструктурные данные показали, что линейные молекулы в диметилтетраацетилене или диацетилендикарбоновой кислоте в кристаллах находятся на расстоянии 3,8—4 Å друг от друга. При этом возможно взаимодействие цепей, приводящее к образованию нерастворимых сетчатых структур.

Устойчивость полиинов сильно увеличивается при замещении конечных водородных атомов алкильными или арильными радикалами. Объем и конфигурация заместителей также влияют на устойчивость.

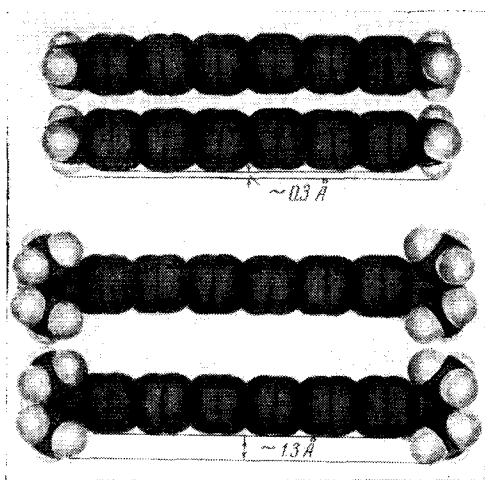


Рис. 1

Больман⁴¹, сопоставляя стьюартовские модели молекул диметилгексаацетилен и дитрет.-бутилгексаацетилен (см. рис. 1) приходит к выводу о том, что в первом случае (диметилгексаацетилен) возможно сближение выравненных параллельных полииновых цепей, в то время, как во втором случае из-за наличия объемных третичных бутильных заместителей, сближение параллельных цепей возможно только до расстояния 3 Å. Только при высоких температурах возможно дальнейшее сближение цепей и полимеризация полиацетилен.

Интересно сравнить точки плавления (соответственно разложения) метил- и трет.-бутилполиацетиленов (см. табл. 2).

Устойчивость ди-трет.-бутилдекаацетилен и высокий выход на последней стадии (40%) вселяют уверенность, что могут быть получены высшие члены ряда.

Так, незамещенный триацетилен при -10° разлагается со взрывом, диметилтетраацетилен устойчив до 50° , бис-(1-окси-циклогексил)-тетраацетилен плавится без разложения при 151° . Наибольшее стабилизирующее действие оказывают трет.-бутильные концевые группы. Это было объяснено⁴⁴ способностью объемных концевых групп, имеющих цилиндрическую симметрию, удерживать палкообразные полиацетиленовые цепи на достаточно большом расстоянии.

В то же время у дизамещенных ацетиленов возможность атаки, например, свободными радикалами конечного водородного атома, исключается.

ТАБЛИЦА 2

<i>n</i>	Метил, т. пл. °С	Третичный бутил, т. пл. °С
2	64	130—132
3	128	70
4	Разлагается при 80	99—100
5	Разлагается при —5	129—130
6	Разлагается при —5	140
7	—	Разлагается при 150
8	—	Разлагается при 130
10	—	Разлагается при 100

2. Спектры поглощения полиацетиленовых углеводородов

Сопоставляя ИК-спектры поглощения ряда фенильных замещенных полиацетиленов $\text{Ph} - [\text{C} \equiv \text{C}]_n - \text{Ph}$, можно заметить⁴², что углеводороды [I; $n=2,3,4,6$] поглощают в области, характерной для фенильной группы (3070, 1660, 1490, 1445, 920 и 680 см^{-1}). Кроме того, частота, характерная для $\text{C} \equiv \text{C}$ -связи (2200 см^{-1}) наблюдается у всех углеводородов и интенсивность ее увеличивается с увеличением n .

Изменение частоты с n (см^{-1})

(I; $n=2$)	(I; $n=3$)	(I; $n=4$)	(I; $n=6$)
2200	2200	2205	2180, 2166

Положения максимумов полос поглощения полиацетиленов сведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

n	A		B		C		D	
	λ_{max} , Å	$10^{-3} \cdot \epsilon$	λ_{max} , Å	$10^{-3} \cdot \epsilon$	λ_{max} , Å	$10^{-3} \cdot \epsilon$	λ_{max} , Å	$10^{-3} \cdot \epsilon$
2	3270	27,8	3060	31,0	2880	22,0	—	—
3	3580	20,2	3300	30,3	3120	23,0	—	—
4	3970	21,2	3670	34,0	2415	33,8	3180	27,3
6	4600	8,75	4240	17,7	3920	17,4	3610	25
8	5090	4,45	4660	9,6	4300	12,3	3950	33

Полосы средней интенсивности (A—D) увеличиваются по интенсивности от $E=200$ до $E=500-20\,000$ с сохранением сверхтонкой структуры.

Интенсивность полос дифенилполиинов несколько ниже, чем интенсивность алифатических полиинов. Как и в алифатической серии интенсивность полос увеличивается с увеличением n , хотя и не в таких пропорциях, так как средняя интенсивность полос меньше.

В ряду трет.-бутилполиинов спектры поглощения имеют ту же самую картину. На рис. 2 сопоставлены спектры поглощения ди-трет.-бутилполиинов⁴⁵.

Полосы средней интенсивности лежат в видимой области и совпадают с интенсивностями низших гомологов полиинового ряда. Эти результаты подтверждают положение о том, что интенсивность поглощения в этой области не зависит от длины цепи полиина⁴⁴. Полосы высокой интенсивности, как и следовало ожидать, более интенсивны у высших гомологов ряда.

По сравнению с диметилполиинами простые ди-трет.-бутилполиины обнаруживают более сложную тонкую структуру в длинноволновой области, чем это наблюдается у полиацетиленов, имеющих одну или более этильную группу.

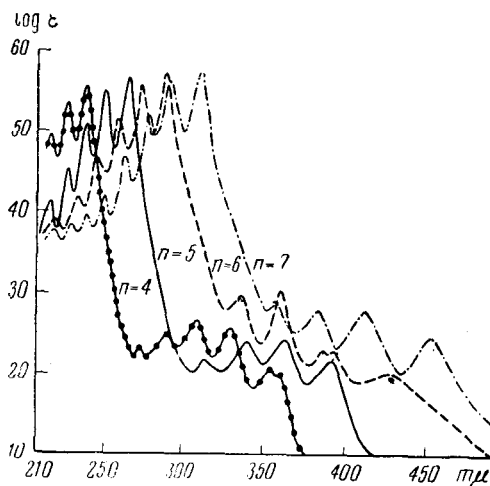


Рис. 2

Интересно сравнить спектры поглощения полиинов с полиенами, как это сделал Больман⁴¹. У полиинов замечен значительный сдвиг максимумов в коротковолновую область по сравнению с соответствующими полиенами. В табл. 4 сопоставлены главные максимумы поглощения полиинов и полиенов.

Причину различных положений максимумов следует искать в различных расстояниях связи и в различиях π -электронных слоев. Благодаря двойному количеству π -электронов у полиинов по сравнению с полиенами, повышается вероятность перехода и соответственно интенсивность поглощения вдвое.

Различия в структурах также сказываются на спектрах. По Куну⁴⁶, из-за зигзагообразной конфигурации *транс*-полиенов должно понижаться теоретически ожидаемое значение интенсивности поглощения

ТАБЛИЦА 4

n	Полиин		Полиен	
	λ_{max} , Å	ϵ	λ_{max} , Å	ϵ
2	200	—	226	22 500
3	217	11 900	263	51 500
4	243	276 000	296	64 000
5	265	442 000	326	72 500
6	290	500 000	360	82 200 *

* В бензоле.

на фактор 0,75. Это положение не соблюдается для полностью выравненных полииновых цепей. Наконец, резкость полос у полиинов связана с неподвижностью молекулы, — чем неподвижнее молекула, тем резче тонкая структура и острота максимумов⁴⁷. Еще сильнее отличаются спектры дифенилполиацетиленов от дифенилполиенов⁴⁸.

Распространенное в литературе мнение о том, что ацетиленовые соединения поглощают в более коротковолновой области, чем соответствующие этиленовые соединения, сохраняется здесь для низших членов ряда. Поразительно мал коэффициент поглощения первых полос дифенилполиинов, который еще больше падает с увеличением сопряжения, что находится в противоречии с ожидаемым.

3. Реакции полиацетиленов

В этом разделе сопоставлены химические свойства ацетилена и его высших гомологов полиинового ряда, обусловленные наличием и числом сопряженных тройных связей. Особое место, которое занимают ацетиленовые углеводороды среди органических соединений объясняется их специфической реакционной способностью.

Причина аномальной реакционной способности ацетиленовых соединений объясняется следующим образом. Электронная структура ацетиленовой связи отличается от этиленовой тем, что σ -связь образуется из 2 *sp* гибридных орбит. Реакционная способность ненасыщенной системы определяется только π -электронами, которые легко перемещаются, вследствие чего образуются полярные реакционные формы. Казалось бы, что $\text{C} \equiv \text{C}$ -связь, построенная с участием двух пар π -электронов, должна проявлять склонность к электрофильным реакциям.

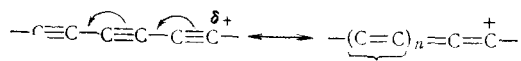
Физико-химические данные показали, что π -электроны тройной связи менее подвижны, чем π -электроны двойной связи. Это видно, например, из данных УФ-спектров⁵⁰. Очевидно, что часть общей энергии $\text{C} \equiv \text{C}$ -связи составляет энергия π -связи. Оценка этой величины⁴⁹ с учетом кулоновского отталкивания показала, что энергия ацетиленовой π -связи на 15—20% выше, чем у этиленовой π -связи. При этом следует учитывать еще и стерический фактор; образование π -комплексов, которое наблюдается при электрофильных реакциях двойной связи, для

$C\equiv C$ -связи едва ли возможно, так как электроны размазаны по всей молекуле.

Нуклеофильная реакционная способность ацетиленовой связи и кислотность ацетиленового водорода объясняется асимметрией электронного распределения.

При осуществлении каждой электронной связи обнаруживается сдвиг электронной плотности к середине связи. Величина этого сдвига больше для каждой σ -связи, чем для π -связи. В то время, как у олефинов возникает приблизительно симметричный сдвиг, у ацетиленов обнаруживается асимметрия. $C\equiv C$ группировка уже в основном состоянии имеет электрофильные углеродные атомы.

У полиинов наблюдается повышение этого эффекта по мере увеличения числа тройных связей, так как каждая сопряженная связь оказывает влияние на соседнюю. В результате возникает тенденция к сдвигу π -электронов в середину молекулы, что может быть изображено в виде мезомерной кумуленоподобной структуры.

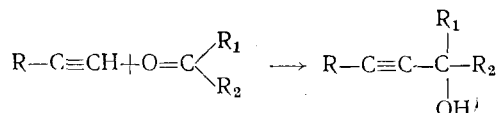


Благодаря этому становится ясной легкость протекания нуклеофильных реакций у полиинов. Любой донор электронов должен ослаблять этот эффект.

а. *Реакции замещения водорода.* Вследствие электроно-акцепторного характера тройной связи отщепление водорода в виде гидрид-аниона, по-видимому, исключено. Разрыв $\equiv C-H$ связи с образованием свободных радикалов был постулирован Залькиндом²⁵ как чисто гипотетический при объяснении механизма образования бисацетиленов из моноацетиленовых углеводородов.

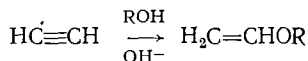
Чрезвычайно характерной реакцией незамещенных ацетиленовых углеводородов является отрыв водорода в виде протона. Сам ацетилен является слабой C -кислотой, силу которой можно сопоставить с силой N -кислот типа фталимида. Исследований сравнительной кислотности ацетилена и полиацетиленов не имеется; можно предполагать, что увеличение числа $C\equiv C$ -групп вызовет повышение кислых свойств. Это следует из данных Мансфельда¹⁴ о том, что введение еще одной $C\equiv C$ -группы в молекулу пропиоловой кислоты приводит к заметному повышению константы диссоциации. Введение большего числа $C\equiv C$ -связей лишь незначительно сказывается на повышении кислотности.

Известно, что ацетилениды полиацетиленов значительно менее растворимы, чем Cu -ацетиленид ацетилена⁴². Замещение водорода щелочными металлами (Li , Na) происходит легче у диацетилена по сравнению с ацетиленом. В то время, как ацетилен может конденсироваться с кетонами в присутствии KOH в безводной среде, такая же реакция с диацетиленом идет в водном растворе, что, без сомнения, связано с повышением кислотности атома водорода в полиацетилене⁴⁹:

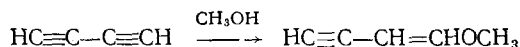


б. *Реакции нуклеофильного присоединения.* Олефины реагируют с нуклеофильными реагентами только, если они поляризованы электроно-акцепторным заместителем; для ацетиленовой связи такой поляризации не требуется.

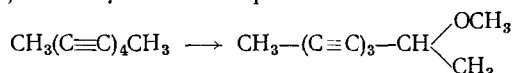
Типичным примером является образование виниловых эфиров⁵¹:



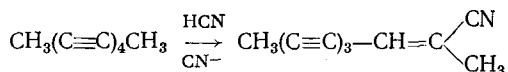
К диацетилену присоединение происходит еще легче; с метанолом образуется интересный в препаративном отношении 1-метоксибутен-1-ин-3⁵⁰:



Еще быстрее вступают в реакцию нуклеофильного присоединения три- и тетраацетиленовые соединения⁵². В этом случае, из-за большого различия в скоростях реакции присоединения, можно выделить эфиры моноенолов. Из диметилтетраацетилена получают, например, эфир енола в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров:

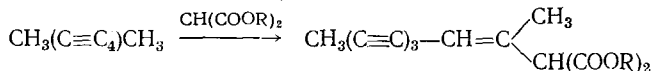


Так же как и спирты, реагируют амины, особенно легко с полиинами⁵³. Полиины легко присоединяют синильную кислоту в присутствии цианид-ионов⁵⁴:

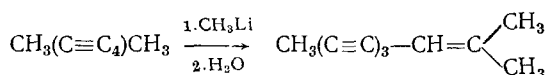


Введение в эту реакцию ацетилена требует применения комплексных катализаторов.

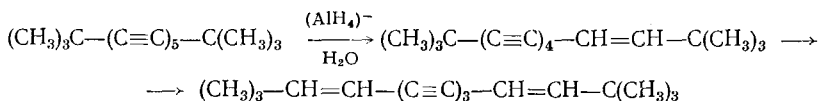
Для полиинов возможно осуществление присоединения типа Михаэля. Так, натриймалоновый эфир присоединяется к полиинам⁵⁴:



Присоединение литийалкилов не наблюдалось ни к ацетилену, ни к диацетилену; для этого нужно по крайней мере 3 сопряженных ацетиленовых связи; так, диметилтетраацетилен моментально присоединяет литийметил, после гидролиза получают замещенные полиенины⁴⁹:



Аналогично реагирует алюмогидрид лития. Присоединение этого реагента возможно только к полиинам⁴⁹. Тетраин реагирует очень быстро, в то время как трин реагирует очень медленно. Так как реакция, в конечном счете, протекает через частичное гидрирование одной тройной связи, можно использовать этот путь для синтеза полиенинов:



Этот пример особенно отчетливо показывает, что скорость нуклеофильного присоединения повышается при переходе к полиинам.

в. *Реакции электрофильного присоединения.* Типичные реакции электрофильного присоединения у ацетиленов протекают медленнее, чем у олефинов (примерно в 10 раз). Особенно это заметно на окислительных реакциях. Даже полиенин реагирует с надкислотами медленно, образуя частично эпоксицированное производное⁵²:



Лишь при большом избытке надкислоты реагирует тройная связь.

Озонируются ацетилены гораздо медленнее, чем олефины.

Реакции с галогеноводородами идут очень медленно, особенно это ясно проявляется при переходе от ацетилена к полиинам. В то время как скорость реакций нуклеофильного присоединения возрастает в 10 раз при переходе от ацетилена к полиинам, для реакции электрофильного присоединения наблюдается обратный порядок⁵³. Так, ацетилен очень медленно реагирует с галогеноводородами, а тетраацетилен вообще не реагирует⁵⁵.

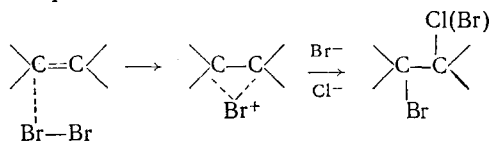
Присоединение воды (в присутствии кислот) происходит подобным образом. Если диацетилен относительно быстро превращается в кетон, то триацетилен реагирует медленно. Тетраацетиленовые соединения вообще не реагируют⁵⁶. Устойчивый ди-трет.-бутилпентаацетилен можно в течение часа нагревать с концентрированной H_2SO_4 при 50° без видимого взаимодействия.

Из этих примеров ясно, что при электрофильном присоединении с увеличением числа сопряженных тройных связей реакционная способность быстро падает.

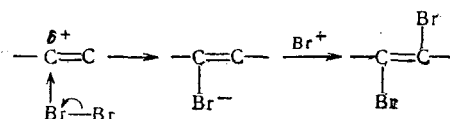
Галоиды взаимодействуют с олефинами по реакции электрофильного присоединения.

Бромирование протекает очень быстро и в темноте. Ацетилен реагирует с бромом в темноте чрезвычайно медленно, диацетилен несколько быстрее. Еще быстрее бром присоединяется к три- и тетраацетиленам⁵⁶.

Подтверждением электрофильного механизма галогенирования олефинов является то, что при бромировании в присутствии хлора образуются хлорбромсодержащие соединения:

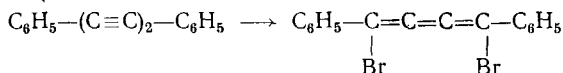


В тех же условиях при реакции с диметилтетраацетиленом образуются только бромиды, что подтверждает механизм нуклеофильного присоединения:

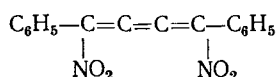


г. *Радикальные реакции.* При присоединении брома под действием света в ряду полиинов наблюдается другая закономерность. Децин⁴⁹ на свету реагирует с бромом в 40 раз быстрее, чем в темноте. Ди- и тетраацетилены реагируют с бромом быстрее исключительно за счет увеличения числа тройных связей⁵⁵.

Шлубах⁴⁰ показал, что у дифенилполиинов присоединение брома идет к концам цепи:



Шлубахом и Роттом⁵⁷ было найдено, что двуокись азота в эфирном растворе реагирует аналогично. В этой реакции с дифенилацетиленами удалось выделить динитропроизводные с кумуленовой структурой:

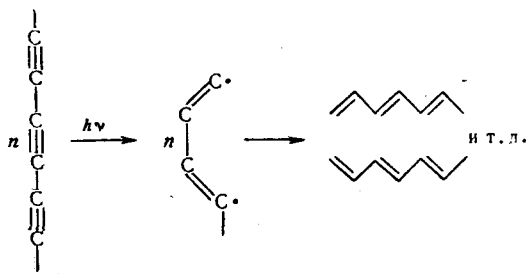


д. *Каталитическое гидрирование.* Тройная связь гидрируется до двойной легче, чем происходит гидрирование олефинов в парафины. При сравнении скоростей гидрирования моно-, ди- и тетраацетиленовых соединений было найдено⁵⁵, что с увеличением числа сопряженных тройных связей скорость реакции увеличивается линейно и пропорционально числу тройных связей. По-видимому, механизм каталитического гидрирования ацетиленов заключается в предварительной диссоциации молекул водорода на свободные радикалы (атомы) на поверхности катализатора. Атомарный водород быстро присоединяется по тройной связи.

е. *Полимеризация полиацетиленовых соединений.* Ацетилен при освещении его ультрафиолетовым светом переходит в высокомолекулярный продукт⁵⁸. В качестве побочных продуктов образуются диацетилен и бензол.

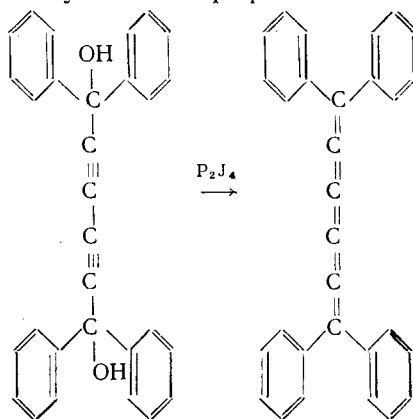
Особенно легко вступают в реакцию полимеризации полиины. Тетраин в несколько секунд переходит в черный, нерастворимый полимер. Ди- и триацетилены полимеризуются медленнее, образуются полимерные продукты от коричневого до красного цвета.

Гипотетический механизм этой реакции предложен Больманом⁴⁹. Под действием света разъединяются электронные пары; образовавшиеся радикалы рекомбинируются в макроциклы ароматического характера:



ж. *Образование кумуленов из полиинов.* Из полиацетиленовых спиртов путем восстановления можно получить соединения с сопряженными двойными связями алленового типа — кумулены.

Например, если подействовать на полученный из бензофенона и диацетилендимагнийбромида 1,1,6,6-тетрафенилгексадиин-2,4-диол-1,6-фосфордиодидом, то получается тетрафенилгексапентаен⁵⁹:



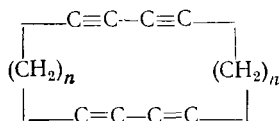
Нужно сразу отметить, что кумулены также являются чрезвычайно неустойчивыми веществами и что для их стабилизации используются те же приемы, что и при синтезе полиацетиленов, а именно — введение фенильных и трет.-бутильных заместителей⁶⁰. Введение на концы кумуленовой цепи последних заместителей позволило осуществить синтез гептаена и нонаена⁶⁰.

По Куну⁵⁹, механизм образования кумуленов из ацетиленовых гликолей под действием фосфордиоксида состоит в замене гидроксильной группы на иод с последующим самопроизвольным отщеплением иода и перегруппировкой в кумуленовую структуру. Замена гидроксильных групп на атомы хлора (действие HCl) в присутствии восстановителей (типа хлористого ванадия или хлористого хрома) позволила резко повысить выход кумуленов⁵⁹.

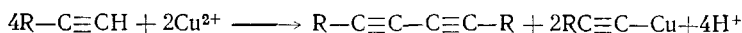
Кумулены (как и полиины) представляют собой жесткие, неподвижные «палки», состоящие из атомов углерода⁵⁹.

IV. МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С СОПРЯЖЕННЫМИ АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СВЯЗЯМИ

Зондхаймер⁶¹ и независимо от него Эглинтон⁶² нашли, что при окислительной димеризации бис-ацетиленов $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{CH}$ наряду с линейными продуктами $\text{H}[-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}]_m$ образуются циклические соединения:

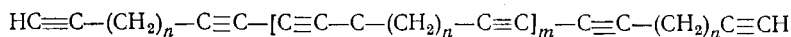


Эглинтон⁶³ показал, что ион двухвалентной меди является окислителем ацетиленовых углеводородов. Реакцию проводят в водной среде при pH 6, из моноацетиленов образуются α , γ -диины с 50%-ным выходом. При этом половина этинильного соединения превращается в нерастворимый ацетиленид меди (I):



Ацетиленид может быть превращен в α , γ -диин при избытке ионов двухвалентной меди, окислении кислородом и другими окислителями.

Для получения циклических соединений из бис-ацетиленов реакцию следует проводить в гомогенном растворе и при большом разбавлении, чтобы избежать образования линейного полимера:



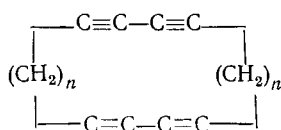
Образованию циклических соединений способствует жесткость четырехатомной системы $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ⁶⁴.

Наиболее пригодной средой для проведения реакции является смесь пиридина с метанолом, в которой растворимы все компоненты. Пиридин одновременно связывает кислоту, выделяющуюся в процессе реакции. Для препаративных целей удобнее применять избыток ацетата меди. Иногда в процессе реакции наблюдается образование нерастворимого красно-коричневого ацетилениды.

При использовании в качестве окислителя кислорода воздуха в присутствии полухлористой меди из диина (I)



где $n=2$ и 6, не было получено циклических продуктов; с ацетатом меди с хорошим выходом образовались, в основном, циклические продукты



где $n=4$ и 5.

Этот факт указывает на то, что гомогенная среда благоприятствует реакции циклизации.

Когда Зондхаймер тоже применил этот окислитель⁶⁵, то из диацетиленов (I) были получены не только циклические димеры (II), а также циклические тримеры (III), тетрамеры (IV), пентамеры (V), гексамеры (VI) и еще более высшие циклические полиацетилены (см. схему 1).

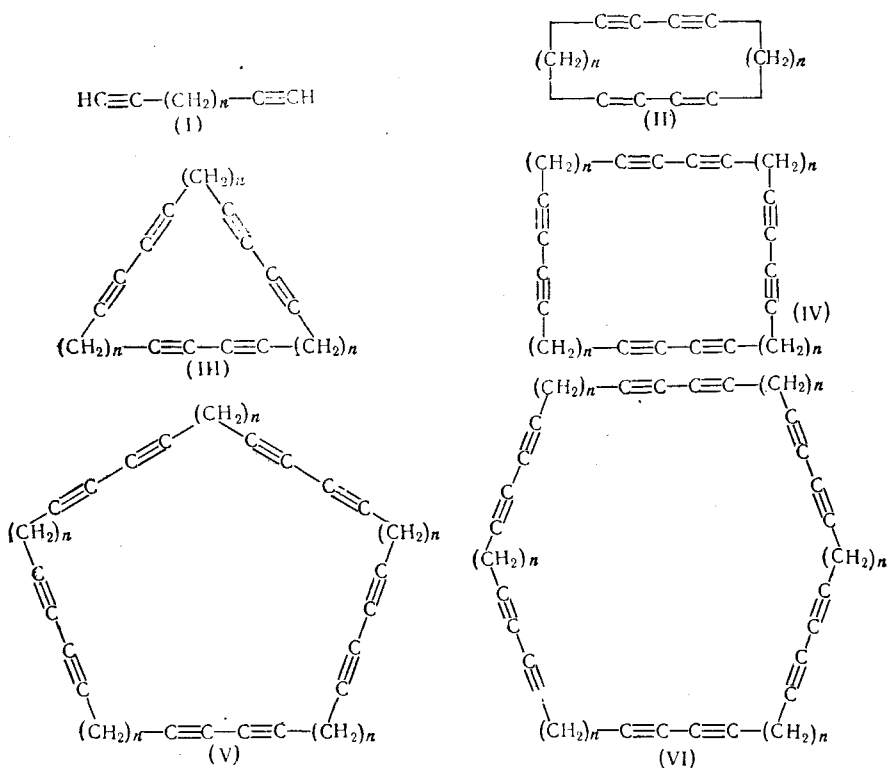
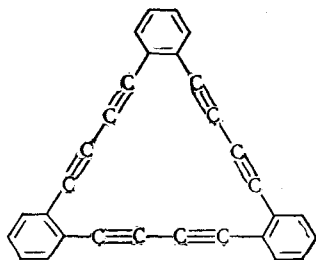


Схема 1

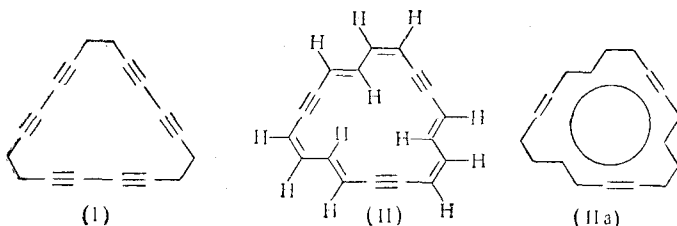
здесь $n=2, 3, 4, 5$. При $n=2$, наблюдается одновременное образование линейного продукта.

При окислительной димеризации *o*-диэтинилбензола Эглинтон⁶⁶ получил с 30%-ным выходом кристаллическое вещество, которому на основании элементарного анализа и данных ИК-спектра приписывают следующую структуру:



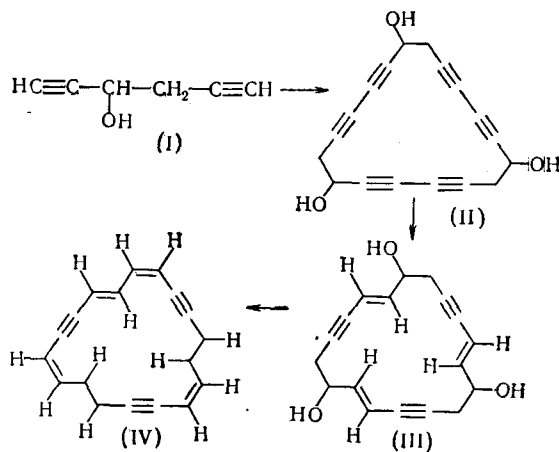
Вещество устойчиво в течение нескольких месяцев при -5° , но разлагается со взрывом при нагревании или при стоянии при комнатной температуре.

Примечательно, что циклические ацетилены перегруппировываются под действием трет.-бутилата калия в полностью сопряженные циклические енины⁶⁷. Так, циклооктадека-1,3,7,9,13,15-гексаин (I) превращается в циклооктадека-1,7,13-(*цис*)-3,9,15-(*транс*)-триен-5,11,17-триин:



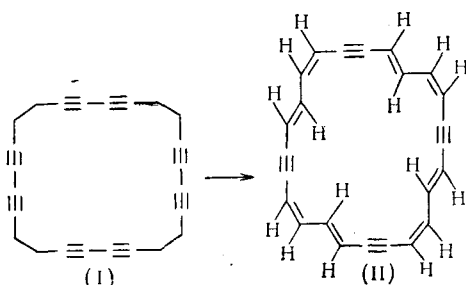
Углеводород (II) имеет 18 сопряженных π -электронов. В этом соединении выполняются условия правила Хюккеля [наличие $(4n+2)$ сопряженных π -электронов]⁶⁸, хотя, конечно, не все углерод-углеродные связи здесь эквивалентны, как это требуется для максимальной устойчивости автоматических соединений. Как и следовало ожидать, соединение (II) довольно устойчиво, оно не изменяется в течение нескольких дней при обычных условиях.

Сопряженный гексаэнтриин (IV) был получен и другим путем⁶⁷:



Окислением (ацетатом меди в пиридине) был получен циклический полиол (II), из которого после дегидратации бисульфатом калия в кипящей смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой был получен описанный гексаен — триин (IV).

Аналогично из циклотетракоза-1,3,9,13,15,19,21-октаина обработкой алкоголятом трет.-бутилового спирта был получен сопряженный 24-членный циклический продукт циклотетракоза-1,3,7,9,13,15,19,21-октаен-5,11,17,23-тетраин⁶⁷:



Молекула октаена — триина не может быть плоской из-за наличия четырех двойных связей в *цис*-положении.

Частичное гидрирование октаена — триина на палладиевом катализаторе привело к получению соединения, разлагающегося при нагревании. Авторы на основании анализа этого соединения и данных ИК-спектра приписывают ему структуру циклотетракоза-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23-додекаена. ИК-спектр и цвет вещества указывают на то, что все 12 двойных связей являются частью одной хромофорной системы и, вследствие этого, происходит *транс*-присоединение водорода.

Циклотетракозадодекаен является 24 π -электронной системой, и, в отличие от синтезированного ранее циклооктадеканонаена⁶⁹, не подчиняются правилу Хюккеля. Поэтому циклотетракозадодекаен гораздо менее устойчив, чем циклооктадеканонен.

В дальнейшем Зондхаймер⁷⁰ с сотрудниками получил кислородсодержащие полиацетиленовые циклические соединения. В качестве исходного вещества был выбран гепта-1,6-диин-4-ол (Ia). Окисление проводили кислородом в присутствии полухлористой меди в одном спирте, подкисленном соляной кислотой. Был выделен кристаллический, нерастворимый продукт (взрывающийся при нагревании до 235°), который по данным элементарного анализа и ИК-спектра (наличие α -диацетилена и отсутствие конечных этинильных групп) представлял собой один из двух возможных стереоизомеров циклотетрадека-1,3,8,10-тетраин-6,13-диолдиацетата (II).

В результате хроматографии на окиси алюминия реакционной смеси после удаления (I) было получено три различных кристаллических продукта: циклогексанэйкоза-1,3,8,10,15,17-гексаин-6,12,20-триолтриацетат (V) (вероятно смесь двух возможных стереоизомеров) и циклооктакоза-1,3,8,10,15,17,22,24-октаин-6,13,20,27-тетраолтетраацетат (VIII).

Наряду с этими продуктами был получен не циклический продукт, авторами не исследованный; ИК-спектр его показал, что молекула этого вещества линейная и содержит ацетиленовые связи.

Строение полученных циклических соединений доказывалось гидрированием их до соответствующих циклических углеводов (см. схему 2).

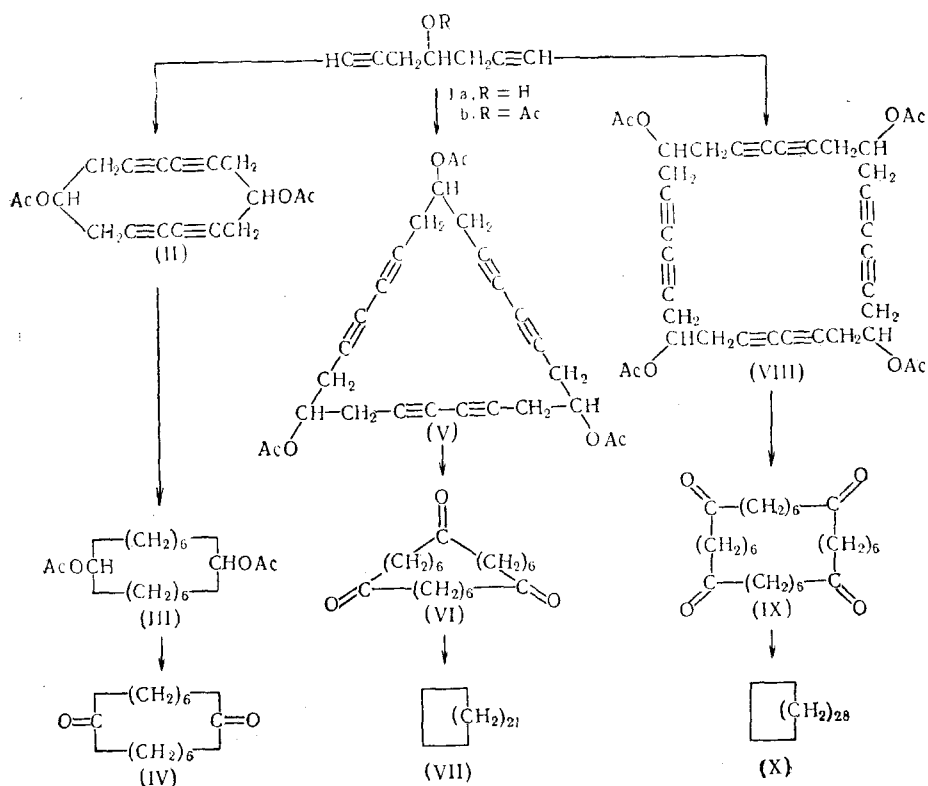


Схема 2

Гепта-1,6-диин-4-ол (Ia) является главным диацетиленом, из которого в условиях окислительной дегидроконденсации (кислород — полухлористая медь — хлористый аммоний — водный этанол) помимо циклических димеров (II) получены более сложные соединения (V) и (VIII). Этот результат указывает на отсутствие существенного различия в двух методах получения циклических полиацетиленов. Основное значение имеет растворимость. Карбинол (Ia) более растворим в водном этаноле, чем ранее описанные углеводороды. Если вместо карбинола (Ia) вводят гепта-1,6-диин-4-олацетат (Iб) в реакцию окислительной дегидроконденсации (кислород воздуха в присутствии $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$), то получается в основном циклический димер (II). Очевидно, это объясняется меньшей растворимостью ацетата в водном этаноле, чем карбинола (Ia). В случае же окисления (Iб) ацетатом меди получается, в основном, циклический тример V.

В последних сообщениях Зондхаймера с сотрудниками^{71, 72} описываются синтезы по получению сопряженных циклических систем.

Интересно отметить образование цикло-триаконта-1,3,7,9,13,15,19,21,25,27-декаен-5,11,17,23,29-пентаина (II) из 1,3,7,9,13,15,19,21,25,27-декаина (I) обработкой алкоголятом трет.-бутилового спирта (см. схему 3).

Здесь II представляет моноциклическую систему с 30 π-электронами, подчиняющуюся правилу Хюккеля, весьма устойчивую.

Окислительная конденсация *транс*-4-октен-1,7-диина (I) кислородом воздуха в присутствии полухлористой меди, хлористого аммония, этилового спирта, содержащего разбавленную соляную кислоту, привела

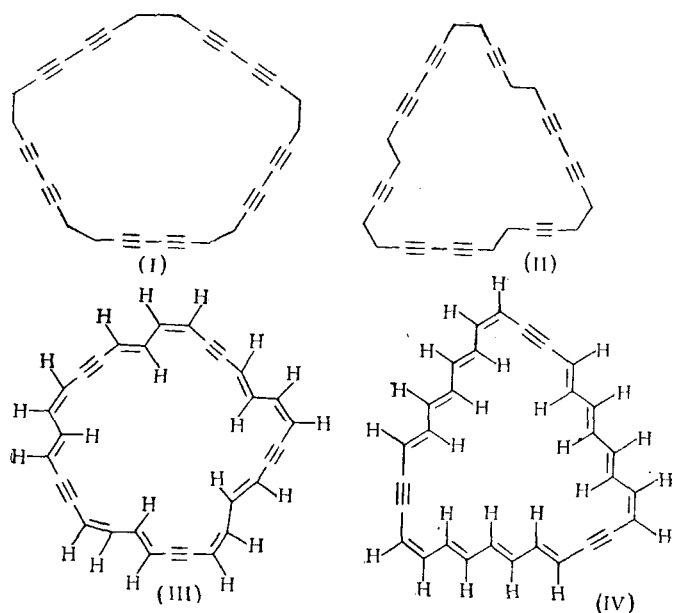


Схема 3

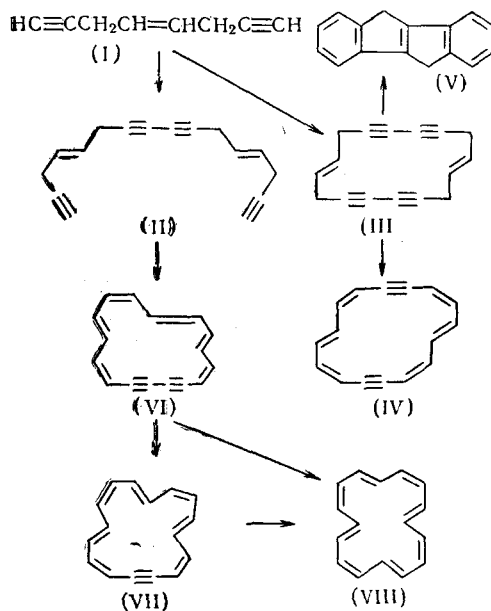


Схема 4

к получению линейного *транс-транс*-4,12-гексадекадиена-1,7,9,15-тетраина (II) и циклического димера — *транс-транс*-1,9-циклогексадекадиена-4,6,12,14-тетраина (III). Обработка циклического димера (III) алкоголем калия в бензоле приводит к смеси изомеров, которой авторы приписывают структуру (IV). Кроме этого, образуется с заметным выходом 10-дифенилсукциден (V).

Окислительная конденсация линейного димера (II) ацетатом меди приводит к образованию нового циклического соединения (IV), частичное гидрирование которого дает соединения, которым авторы приписывают структуры (VII) и (VIII).

В заключение обзора работ по синтезу макроциклических полиацетиленов можно сказать, что при окислении диацетиленов типа $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{CH}$ наряду с получением интересных и важных в теоретическом отношении продуктов образуются и линейные полимерные продукты. Необходимо отметить, что выход линейных полимеров резко падает с увеличением n , с увеличением степени разбавления реагирующих веществ (в случае окисления ацетатом меди). При большом разбавлении выход линейных продуктов практически равен нулю (см. схему 4).

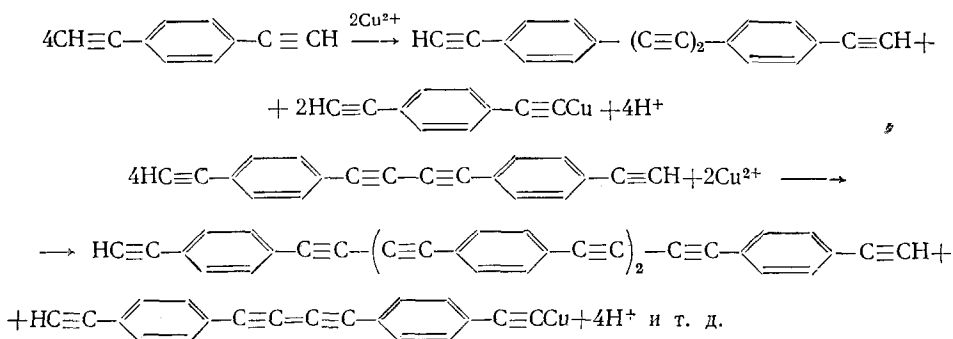
V. СИНТЕЗ ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ БИС-АЦЕТИЛЕНОВ

В 1960 г. Хэй⁷³ распространил реакцию окислительной дегидроконденсации на *m*- и *p*-диэтинилбензолы. В качестве окислителя автор применил кислород воздуха, окисление вели в присутствии каталитических количеств полухлористой меди, в среде пиридина.

Из *m*-диэтинилбензола был получен полимер, растворимый в хлорбензоле и нитробензоле. ИК-спектр показал наличие конечных групп $\equiv\text{CN}$ (3290 см^{-1}). По их количеству можно было судить, что молекулярный вес равен 7000.

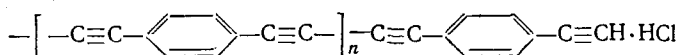
Полимер устойчив при комнатной температуре и разлагается при 180° с выделением водорода и метана.

При окислении *p*-диэтинилбензола был получен желтый продукт, нерастворимый в органических растворителях. Одновременно⁷⁴⁻⁷⁶ полимер *p*-диэтинилбензола был получен окислительной дегидрополиконденсацией *p*-диэтинилбензола двухвалентной медью. Очевидно, что в процессе окисления *p*-диэтинилбензола образуется смесь полиацетиленовых углеводородов и ацетиленидов меди (I).



Дополнительное окисление реакционной смеси (например, водным раствором красной кровяной соли) приводит к образованию полииновых углеводородов, имеющих строение $\left(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}\right)_n$. Основной продукт реакции — нерастворимый в органических растворителях порошок; авторам⁷⁴ удалось выделить и растворимую низкомолекулярную часть — *p,p'*-диэтинилдифенилбутадиин. ИК-спектр *p,p'*-диэтинилдифенилбутадиина идентичен со спектром нерастворимой части⁷⁵ продукта окислительной дегидрополиконденсации *p*-диэтинилбензола. Аналогичный полимер был получен Котляревским и другими⁷⁷, применившими

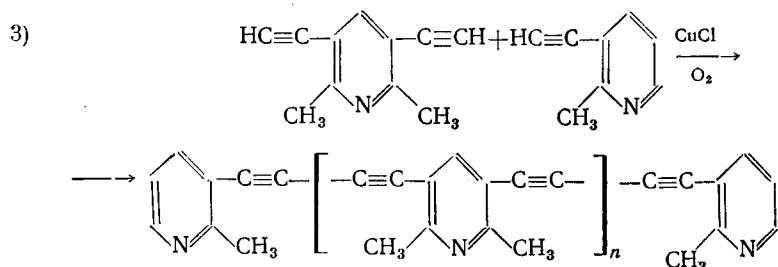
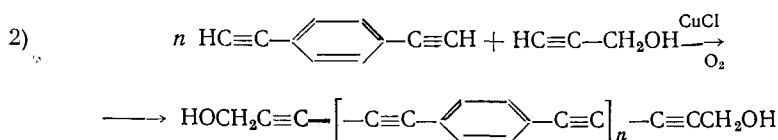
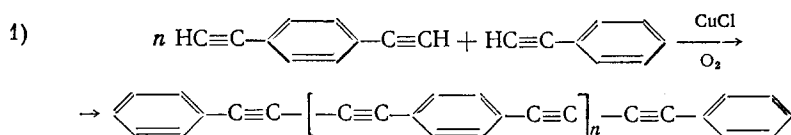
в качестве окислителя кислород воздуха, в присутствии полухлористой меди и хлористого аммония. Образец содержал 4,2% хлора, что авторы объясняют наличием концевой группы:



Интересные результаты были получены⁷⁵ при окислении ацетилен. При пропускании ацетилен в аммиачный раствор азотнокислой меди образуется черный нерастворимый порошок, представляющий собой, очевидно, смесь полиацетиленов и ацетиленидов меди. Дополнительное окисление красной кровяной солью привело к получению вещества с большим содержанием углерода (до 98%). Образец содержал небольшое количество меди. Рентгенограмма полиацетилена содержит относительно сильную интерференционную полосу, отвечающую периоду 3,85 Å, который может быть приписан межмолекулярному расстоянию в упорядоченной системе параллельных линейных молекул $(-\text{C}\equiv\text{C}-)_n$. При высокотемпературной обработке не наблюдается углеобразования или графитации. Только обработка при 2300° приводит к образованию графита. Но графитовая структура может быть получена при длительном кипячении прокаленных образцов полиацетилен в концентрированной соляной кислоте.

Необходимо отметить, что применение более сильных окислителей (перекись водорода), а также окисление по методу Эглинтон⁶¹ приводит к сшитым структурам.

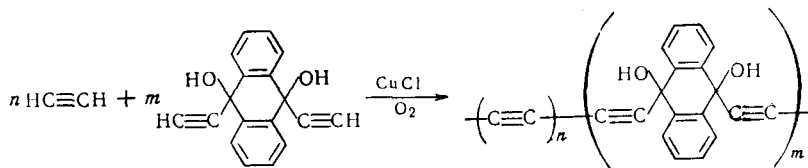
Для получения растворимых полимеров, содержащих в своем составе сопряженные тройные связи, были проведены опыты по совместной окислительной дегидрополиконденсации *p*-диэтинилбензола с фенилацетиленом (1), *p*-диэтинилбензола с пропаргиловым спиртом (2), 2,6-диметил-3,5-диэтинилпиридина с 2-метил-5-этинилпиридином (3)⁷⁵. Следовало ожидать образования следующих продуктов:



Изменяя количества вступающих в реакцию веществ удалось выделить (наряду с нерастворимыми) растворимые продукты совместной окислительной дегидрополиконденсации перечисленных веществ. Структура со-

единений подтверждалась данными ИК-спектра и рентгеноструктурного анализа.

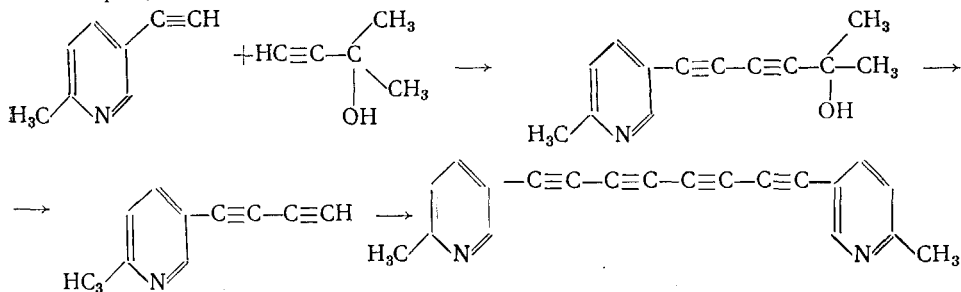
При совместной окислительной дегидрополиконденсации ацетилена и 9,10-диэтинил-9,10-диокси-9,10-дигидроантрацена также был получен растворимый продукт⁹⁰:



Очевидно, что введение объемных заместителей раздвигает жесткие линейные молекулы полиацетилена, облегчая проникновение молекул растворителя.

Продукт окислительной дегидрополиконденсации 9,10-диэтинил-9,10-диокси-9,10-дигидроантрацена был получен Котляревским и сотрудниками наряду с другими бис-ацетиленами^{78, 79}. Им же был осуществлен синтез пиридилполиацетиленов путем наращивания ацетиленовой цепи за счет окислительной конденсации пиридилацетиленов с диметилэтинилкарбинолом и разложением полученных спиртов на монопиридилацетилены и ацетон⁸⁰.

Дипиридилполиацетилены получают окислительной димеризацией монопиридилацетиленов:



Свойства полученных полиацетиленов

Нерастворимые продукты окислительной дегидрополиконденсации ацетиленов (ацетилен, *p*-диэтинилбензола, диэтинилпиридина и т. д.) характеризуются наличием узкого сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), характерного для сопряженных систем, с концентрацией неспаренных электронов от 10^{16} до 10^{19} *e/g* вещества. Растворимые продукты совместной окислительной конденсации ацетиленов не дают сигналов ЭПР, что согласуется с положением о росте концентрации неспаренных электронов с ростом цепи⁸¹⁻⁸³. Исключение составляет полимер, полученный в результате совместного окисления ацетилена и 9,10-диэтинилдиоксиантрацена⁷⁶. В этом случае растворимый продукт реакции содержит неспаренные электроны, концентрация которых составляет $2,2 \cdot 10^{17}$ *e/g* вещества.

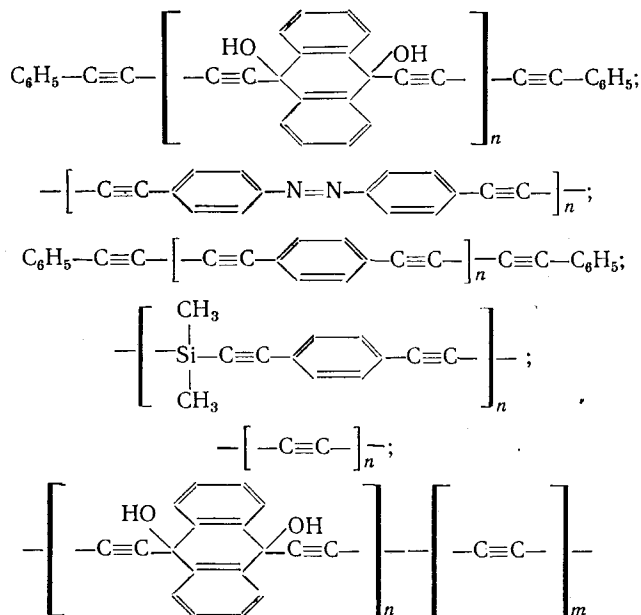
Предварительные данные по термической обработке полученных полиацетиленов показали, что при быстрой скорости нагрева образцов происходит разложение со взрывом. Уменьшение скорости нагревания позволяет избежать такого разложения. При этом электрические характеристики полученных полиацетиленов, как правило, повышаются. Например, магнитная восприимчивость полимера *p*-диэтинилбензола ($X \cdot 10^6 = 0,2$) при прогреве образца до 200° увеличивается в 10 раз⁷⁷.

Для образца полиацетилена, полученного окислением ацетилена красной кровяной солью, удельное электросопротивление $\rho \sim 10^6$ ом/см. С повышением температуры ρ падает, что может быть объяснено накоплением кристаллической меди вследствие термической диссоциации и выделения концевых атомов меди из полиацетилена. Однако удельное электросопротивление продолжает уменьшаться и при более высокой температуре ($>2000^\circ$), когда медь испарилась из образца, что можно объяснить увеличением длины полиацетиленовых цепочек в процессе пирогенетического синтеза благодаря термической диссоциации и выделению меди с последующей рекомбинацией образующихся свободных радикалов⁷⁴.

Для исходного образца полиацетилена величина термо-э. д. с. имеет отрицательный знак и равна $1,38 \cdot 10^4$ мВ/град. При температуре 1300 и 1500° α имеет положительный знак и изменяется в зависимости от температуры по своеобразной кривой с максимумом при 2300° , который отвечает температуре перехода полиацетилена в графит.

Результаты измерения ρ - и α -полиацетилена позволяют высказать предположение о том, что изученный образец относится к полупроводникам n -типа, в котором роль доноров играют атомы меди. Наблюдаемое изменение знака термо-э. д. с. отвечает переходу полиацетилена в полупроводник p -типа с дырочными положительными носителями тока. Такой переход сопряжен с термической диссоциацией с отщеплением атомов меди и водорода от углеродной цепи и, по-видимому, связан с акцепторными свойствами концевых углеродных атомов.

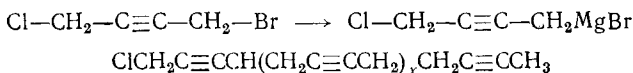
Следует отметить также, что некоторые из полиацетиленов, синтезированных в последнее время⁸⁴, обнаружили высокую фотоэлектрическую чувствительность в модулированном свете. К ним относятся полимеры:



Обнаруженная значительная фотополупроводниковая чувствительность данных полимеров намечает пути подхода к проблеме синтеза фоточувствительных полимеров.

Приведем интересную работу Байлейя (Bailey) по синтезу полидиметилацетилена⁸⁵. В качестве исходного материала для синтеза

таких полимеров был выбран 1-хлор-4-бром-2-бутин. При избытке магния образуется легко реактив Гриньяра, который при стоянии образует смесь растворимых и нерастворимых полиметиленацетиленов:



Молекулярный вес растворимой части равнялся 1500. При гидрировании полидиметиленацетилена образовывался линейный полиметиленацетилен. Интересно отметить, что температура размягчения полидиметиленацетилена 550°, а для полиметилена 65—90°.

В последнее время появились сообщения о синтезе полииоднов из 4,4'-диэтинилдифенила⁸⁶ и 4,4'-бис-(диацетиленил)-дифенилоксида⁸⁷ окислительной дегидрополиконденсацией этих соединений.

Из рассмотренного обзора видно, что полиацетилены представляют очень интересный класс органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bayer, Ber., 18, 674, 2269 (1885).
2. В. В. Вильямс, В. В. Смирнов, В. П. Гольмов, ЖОХ, 5, 1195 (1935).
3. F. Bohlmann, Angew. Chem., 65, 385 (1953).
- 3а. В. П. Гольмов, Н. М. Афанасьев, Усп. хим., 27, 785 (1958).
4. E. R. H. Jones, Proc. Chem. Soc., 1960, 199.
5. N. A. Sørensen, J. pure a. appl. Chem., 2, 569 (1961).
6. K. Glaser, Ann., 154, 159 (1870).
7. P. Cadiot, W. Chodkiewicz, С. г., 245, 1634 (1957).
8. C. Jacobs, Organic Reactions, 5, 1, (1949).
9. J. B. Armitage, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1951, 44; 1952, 2883.
10. F. Straus, L. Kollek, Ber., 59, 1664 (1926).
11. H. Schlubach, V. Wolf, Ann., 568, 141 (1950).
12. E. Keyssner, Герм. пат. 740637 (1943).
13. A. W. Johnson, J. Chem. Soc., 1946, 1009.
14. G. H. Mansfield, J. H. Whiting, Там же, 1956, 4761.
15. A. W. Johnson, The Chemistry of acetylenic Compounds, London, 2, 35 (1950).
16. Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ, 9, 961 (1939).
17. H. Schlubach, V. Wolf, Ann., 568, 153 (1950).
18. H. Schlubach, V. Wolf, Там же, 573, 105 (1951).
19. J. B. Armitage, E. R. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1952, 1993.
20. Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ, 7, 227 (1937).
21. Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович, Там же, 9, 971 (1939).
22. K. Bode, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1952, 1993.
23. K. Glaser, Ber., 2, 422 (1869).
24. J. B. Armitage, J. L. Cook, N. Entwistle, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1952, 1998.
25. Ю. С. Залькинд, Б. М. Фундылер, ЖОХ, 9, 1725 (1939).
26. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН Груз. ССР, 16, 1726 (1953).
27. А. Л. Клебанский, И. В. Грачев, О. М. Кузнецова, ЖОХ, 27, 2977 (1957).
28. V. Grignard, F. K. Tcheoufaki, С. г., 188, 359 (1929).
29. W. Hunsman, Ber., 83, 213 (1950).
30. H. Schlubach, V. Franzen, Ann., 573, 115 (1951).
31. K. Bode, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1947, 1579.
32. R. Kuhn, H. Zahn, Ber., 84, 566 (1957).
33. F. Bohlmann, Angew. Chem., 63, 218 (1951).
34. E. R. H. Jones, C. L. Cook, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1952, 2010.
35. E. R. H. Jones, Там же, 1954, 147.
36. M. Nakagaira, J. Chem. Soc. Japan, 4, 564 (1950).
37. H. Schlubach, V. Franzen, Ann., 572, 116 (1951).
38. F. Bohlmann, Ber., 84, 785 (1951).
39. C. L. Cook, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1952, 2883.
40. H. Schlubach, V. Franzen, Ann., 573, 105 (1951).
41. F. Bohlmann, Ber., 85, 63, 657 (1953).

42. E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 147.
43. G. Eglinton, A. Galbraith, *Там же*, **1959**, 889.
44. E. R. H. Jones, *Там же*, **1960**, 3483.
45. F. Bohlmann, *Angew. Chem.*, **63**, 388 (1953).
46. R. Kuhn, *J. phys. Chem.*, **17**, 1198 (1949).
47. G. Körtüm, G. Dressen, *Ber.*, **84**, 182 (1951).
48. H. Schlubach, *V. Franzen. Ann.*, **573**, 110 (1951).
49. F. Bohlmann, *Angew. Chem.*, **69**, 82 (1957).
50. W. Reppe, *Neuere Entwicklung auf dem Gebiete des Acetylenes und des Kohlenoxyds*, Weinheim, 1949.
51. A. Walsch, *Quarterly Rev.*, **2**, 73 (1948).
52. F. Bohlmann, *Ber.*, **88**, 1017 (1955).
53. R. A. Raphael, *Acetylenic Compounds in Organic Synthesis*, London, 1955.
54. F. Bohlmann, E. Inoffen, J. Politt, *Ann.*, **604**, 207 (1957).
55. F. Bohlmann, *Ber.*, **89**, 1281 (1956).
56. F. Bohlmann, *Ann.* **594**, 67 (1955).
57. H. Schlubach, W. Rott, *Там же*, **594**, 59 (1955).
58. M. Zelikopi, *J. Chem. Physics*, **24**, 1034 (1956).
59. R. Kuhn, *Ber.*, **71**, 785 (1938).
60. F. Bohlmann, *Там же*, **87**, 1363 (1954).
61. G. Eglinton, A. Galbraith, *Chem. a. Ind.*, **1956**, 737.
62. F. Sondheimer, J. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4178 (1956).
63. G. Eglinton, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 889.
64. W. Baker, J. F. W. McOmie, W. D. Ollis, *Там же*, **1951**, 200.
65. F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4247, 5817, 6263 (1957).
66. G. Eglinton, *Proc. Chem. Soc.*, **1957**, 350.
67. F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1771, 4755 (1959).
68. E. Hückel, *Ztschr. für Phys.*, **70**, 204 (1931).
69. F. Sondheimer, R. Wolowsky, *Tetrahedron Letters*, **1959**, N 3, 3—6.
70. F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6301 (1959).
71. F. Sondheimer, *Там же*, **82**, 754, 5765 (1960).
72. F. Sondheimer, *Там же*, **83**, 1259, 4863 (1961).
73. A. S. Hay, *J. Org. Chem.*, **25**, 1275 (1960).
74. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, *Высокомолекулярное соед.*, **2**, 1824 (1960).
75. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. Н. Кудрявцев, К. Усенбаев, *АН*, **136**, 1342 (1961).
76. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, *Там же*, **144**, 115 (1962).
77. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. Л. Слинкин, А. А. Дулов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 950.
78. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Б. Г. Круглов, *Там же*, **1961**, 184.
79. И. Л. Котляревский, Л. И. Верещагин, *Там же*, **1962**, 162.
80. А. Захарова, *ЖОХ*, **11**, 939 (1941).
81. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, *Высокомолекулярное соед.*, 1647 (1959).
82. F. H. Winslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4751 (1955).
83. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, А. Л. Слинкин, А. Э. Калмансон, *Журн. структ. химии*, **1** (1960).
84. В. С. Мыльников, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Л. К. Лунова, В. В. Коршак, А. Н. Теренин, *АН*, **144**, 840 (1962).
85. W. J. Bailey, *J. Org. Chem.*, **24**, 545 (1959).
86. Тани Хисия, Тога Хидэмицуо, Мацуда Корэцура, *Сборник «Кобунси торонкай коэн есию» (Материалы Токийского симпозиума по высокомолекулярным соединениям)*, 1961 г.
87. М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, В. Н. Андреевский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 575.

Институт элементоорганических соединений АН СССР