

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1968

Том (A) X

№ 7

УДК 541.64

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ  
N-ПРОПАРГИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**A. Г. Шабанова, А. М. Сладков, В. В. Коршак,  
Т. М. Хренкова**

Синтез полимеров с ацетиленовыми группировками в цепи осуществляют по реакции окислительной полидегидроконденсации, подробно описанной в [1].

С целью получения полимеров, содержащих в цепи этинильные группировки и атомы азота, мы исследовали возможность проведения реакции окислительной полидегидроконденсации синтезированных нами N-пропаргильных соединений.

Синтез и свойства исходных N-пропаргильных соединений: N,N-дипропаргиланилина (I), N,N-дипропаргил-*o*-нафтиламина (II), N,N,N',N'-тетрапропаргил-*n*-фенилендиамина (III), N,N,N',N'-тетрапропаргилбензидина (IV), N,N'-дипропаргилгидразобензола (V), N-пропаргилфталимида (VI), N,N'-дипропаргилдимида пиромеллитовой кислоты (VII) и N-этил-N-пропаргиланилина (VIII) описаны в [2] и приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Свойства N-пропаргильных соединений

Соединение	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Анализ								
			найдено, %			формула	вычислено				
			C	H	N		G	H	N		
I	115—117 [7]	—	85,29 85,06	6,57 6,44	8,10 —	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	85,20	6,50	8,29		
II	163—164 [6]	—	86,34 86,60	6,08 6,15	7,35	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N	87,10	5,93	6,39		
III	—	73—74	82,61 82,71	6,59 6,70	10,17 10,28	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	83,10	6,15	10,79		
IV	—	132,5	84,80	6,04	8,46	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	85,20	5,92	8,28		
V	—	51—54	79,90 81,10	6,32 6,33	13,20 13,40	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	83,00	6,15	10,75		
VI	—	150—151	70,51 70,37	3,72 3,65	7,56	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	71,30	3,78	7,56		
VII	—	360	64,86	2,86	9,30	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	65,70	2,74	9,56		
VIII	89—92 [4]	—	81,84	8,19	9,19	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N	83,00	8,17	8,80		

Во избежание окисления исходных N-пропаргильных соединений для получения полимеров мы воспользовались методом окислительной дегидроконденсации, предложенным Кастанером [3] для получения диаминов диацетиленового ряда, состоящим в окислении ацетиленидов хлорной медью в инертной атмосфере.

Окислительная дегидроконденсация VIII, успешно проведенная по-данному методу, позволила получить нам модельный диамин с 70%-ным выходом.

Окислительная полидегидроконденсация при совместном присутствии полуухлористой и хлорной меди изучена нами на примере II. Реакция была проведена при разных соотношениях II: CuCl : CuCl<sub>2</sub> и разных pH в водной среде при 60—70°. Состав конечного продукта зависел от условий проведения реакции. Благоприятными при получении ацетиленида были щелочная среда и эквимолярное соотношение пропаргиламина : CuCl. Для получения полимера необходима кислая среда при отношении пропаргиламина : CuCl, равном 1 : 1.

Таблица 2

Элементарный состав и свойства полиацетиленовых полнаминов в зависимости от способа получения (окислитель CuCl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)

Исходное соединение	Элементарный состав, %			Выход, %	Цвет полимера	Электрофизические свойства	
	C	H	N			$\rho$ , ом·см	$\Delta E$ , эВ
I	66,18	4,68	7,00	60	Темно-коричневый	$3,4 \cdot 10^{10}$	2,16
	67,81	4,55	8,78	30			
II	72,69	4,57	6,20	55	Черный	$6,3 \cdot 10^{10}$	2,8
	73,10	4,90	7,30	20			
III	64,60	4,76	9,00	50	То же Темно-коричневый	$1,56 \cdot 10^{12}$	—
	65,20	4,81	9,26	25			
IV	75,64	5,46	8,90	50	То же Коричневый	$4,2 \cdot 10^{10}$	1,68
	72,32	5,22	8,05	10			
IX *	71,56	5,19	11,00	55	Темно-коричневый	$2,5 \cdot 10^{10}$	2,4
VII	64,65	2,42	9,55	76,5	Желтый	—	—

\* IX —  $\text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{NHCH}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$ .

Эти условия были перенесены нами на полидегидроконденсацию других пропаргиламинов. Пропаргиламины предварительно переводили в хлоргидраты растворением в разбавленной (1 : 1) соляной кислоте. Полимеры получали также в форме хлоргидратов. Они содержали некоторое количество меди (3—9%) и представляли собой неплавкие нерастворимые порошки. Получить свободные амины многочасовой обработкой концентрированным водным аммиаком и кипячением в 10%-ном KOH, а также отмыть полимеры от меди кипячением в растворе соляной кислоты не удалось.

Элементарный состав полимеров приведен в табл. 2. Из-за ограниченной растворимости продуктов определить их молекулярный вес не представилось возможным.

При проведении окислительной полидегидроконденсации V в вышеописанных условиях мы получили полимер N,N'-дипропаргилбензидина, что можно объяснить бензидиновой перегруппировкой V в кислой среде аналогично N-алкилизамещенным гидразобензолам [4]. ИК-спектры полимера подтверждают это. В спектре наблюдаются полосы: 820  $\text{cm}^{-1}$  ( $n\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 960  $\text{cm}^{-1}$  (C—C ≡ C), 1410  $\text{cm}^{-1}$  (CH в  $\text{CH}_2\text{—C} \equiv \text{C}$ ), 1640, 3330  $\text{cm}^{-1}$  (NH).

Мы проводили окислительную полидегидроконденсацию в различных растворах полуухлористой меди с продувкой реакционной массы воздухом. При применении пиридина и смеси пиридина — метанол были получены смолообразные продукты неопределенного состава, что мы объясняем окислением исходных аминов с возможным образованием N-оксидных группировок. Проведение реакции в водных метаноле, ацетоне, диоксане при pH среды 2,5, как это делали Хеннион и Прайс [6] при получении диацетилен-

новых аминоспиртов, привело к получению полимеров, элементарный состав которых приведен в табл. 2. Очевидно, окисление приводит к получению аналогичных полимеров в форме солей, содержащих медь, но с более низкими выходами.

Увеличение выхода при окислении воздухом было достигнуто при проведении реакции в диметилформамиде в присутствии полухлористой меди или ацетата меди, что подтверждается экспериментальными данными об окислительной полидегидроконденсации дипропаргиланилина.

Ранее на примере дипропаргиловых эфиров было показано, что медь, остающаяся в полиэфирах, полученных окислительной полидегидроконденсацией, химически связана в виде комплексов с C—O и C≡C группами [5]. Не исключено, что и в нашем случае наблюдается комплексообразование по C≡C и N-группам, затрудняющее отмыкание полиаминов от меди.

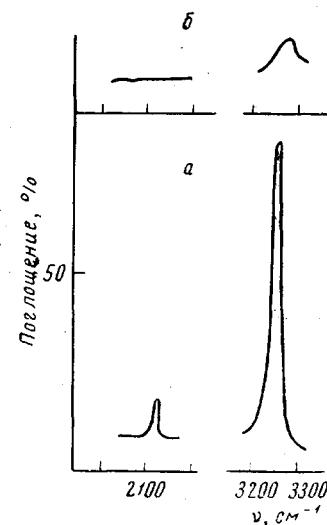
Рассмотрение ИК-спектров синтезированных полиаминов показало, что в большинстве случаев в спектрах полимеров отсутствует характеристическая частота валентных колебаний ≡C—H-связи. Это, по-видимому, объясняется образованием как полимерных звеньев, так и ацетиленидных группировок на концах полимеров и образованием медных комплексов за счет π-электронов тройных связей и неподеленной пары электронов атома азота. В ИК-спектрах наблюдаются слабые полосы поглощения, характерные для группировки C—C≡C (910—965  $\text{cm}^{-1}$ ) и колебаний CH в CH<sub>2</sub>—C≡C (1410—1450  $\text{cm}^{-1}$ ). Полоса колебаний C≡C-связи отсутствует, что можно объяснить жесткостью цепей полимеров.

Мы проводили реакцию окислительной де- гидроконденсации VI, являющегося модельным ИК-спектры VII (a) и поли- соединением для полимера из VII. Димеризация легко протекала при окислении воздухом в пиридиново-метанольном растворе как ацетата меди, так и полухлористой меди, а так же в диметилформамидном растворе полухлористой меди. Об образовании димера судили по исчезновению полосы поглощения ≡C—H-связи в получаемом продукте.

Условия димеризации VI в диметилформамиде были перенесены на получение полимера из VII, представляющего собой неплавкий, нерастворимый продукт. Элементарный состав полимера VII приведен в табл. 2. ИК-спектр полимера характеризуется как общим понижением интенсивности поглощения, так и понижением интенсивности поглощения ≡C—H-связи в области 3280  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса колебаний C≡C-связи отсутствует (см. рисунок), что характерно для симметричных сопряженных систем.

Продукт окислительной полидегидроконденсации VII не содержит меди, что видно из данных элементарного состава. Это еще раз подтверждает тот факт, что комплексообразующие свойства атома азота в имидах слабее, чем в аминах, и объясняет невозможность полного удаления меди из полиацетиленовых полиаминов, полученных окислительной полидегидроконденсацией.

Нами были измерены величины удельного электросопротивления полимеров, полученных из I—V методом разряда конденсатора. По температурной зависимости ρ была определена энергия активации проводимости ΔE. Результаты этих измерений приведены в табл. 2. Все полимеры при комнатной температуре имели высокое омическое сопротивление ( $10^{10}$ — $10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$ ) и энергию активации проводимости 1,6—2,8 эВ.



Уменьшение удельного электросопротивления образцов полимеров при повышении температуры характерно для органических полупроводников. Особенно ясно это выражено для полимера из V.

С целью определения термостойкости олигомеров было проведено исследование потери веса образца V в зависимости от температуры. Образцы нагревали в токе аргона до 800° со скоростью 5 град/мин. Образцы разлагались на 35—40%. Максимум разложения приходится на 450—550°. Полимер из VII разлагался на 60% и был стоек к нагреванию до 400°.

### Экспериментальная часть

Дегидроконденсация VIII. 1,0 г полуухлористой меди растворили в 15 мл концентрированного аммиака, добавили небольшое количество солянокислого гидроксиамина. 1,6 г VIII растворили в 15 мл этилового спирта и 13 мл соляной кислоты. При работающей мешалке постепенно прилили раствор VIII к раствору полуухлористой меди. Довели pH до 7, а затем прилили раствор 2,0 г хлорной меди и 2,0 г хлористого аммония в 10 мл воды; pH смеси — 6,5; перемешали в токе аргона на холода в течение 2,5 час. и при 60° в течение одного часа. Экстрагировали реакционную массу эфиром, эфирные втяжки сушили поваром, после чего отгоняли эфир. Получили 1,1 г диамина с т. пл. 106° (из спирта).

Найдено, %: C 81,86; 81,73; H 7,39; 7,65; N 8,53; 8,27.  
 $C_{22}H_{22}N_2$ . Вычислено, %: C 86,50; H 7,65 N 8,85.

Полидегидроконденсация II. 1. Изучение условий реакции при окислении двухвалентной медью проводили по следующим методикам: а) 4,0 г полуухлористой меди растворили в 40 мл концентрированного водного аммиака с добавлением небольшого количества солянокислого гидроксиамина. 4,4 г II растворили в 50 мл спирта, добавили 10 мл соляной кислоты (1:2) и постепенно при перемешивании влили в раствор полуухлористой меди. Для доведения pH среды до 7,5—8,5 добавили 24 мл соляной кислоты (1:2) и 30 мл концентрированной соляной кислоты. Добавили раствор 4,0 г хлорной меди и 4,4 г хлористого аммония в 20 мл воды и выдержали реакционную смесь в токе аргона при 60—70° 25 час.; pH — 7,5. Отфильтровали осадок, промыли его аммиаком, раствором хлористого аммония, водой, спиртом, эфиром. Получили 2,31 г (52% от теоретич.) продукта.

Найдено, %: C 55,19; H 3,23; N 4,71.  
 $C_{16}H_{21}NCu_2$ . Вычислено, %: C 55,8; H 3,19; N 4,06.

б) 2,0 г полуухлористой меди растворили в 40 мл концентрированного аммиака и добавили раствор 2,2 г II в 90 мл спирта и 6 мл соляной кислоты (1:2). Довели pH смеси до 7 и добавили раствор 4,0 г хлорной меди и 4,0 г хлористого аммония в 25 мл воды; pH — 5,5—6,5. Выдержали под аргоном 25 час., после чего осадок отфильтровали, промыли аммиаком, водой, соляной кислотой (1:1), водой спиртом, эфиром. Получили 1,12 г (51% от теоретич.) продукта.

Найдено, %: C 58,58; H 4,04; N 6,0.  
 $C_6H_{12}NCICu$ . Вычислено, %: C 60,6; H 3,70; N 4,40.

в) 1,35 г CuCl растворили в 21 мл концентрированного водного аммиака с добавлением небольшого количества солянокислого гидроксиамина. 2,9 г II растворили в 40 мл соляной кислоты (1:2) и 80 мл спирта и при перемешивании постепенно прилили к раствору полуухлористой меди. Довели pH до 7,5 добавлением 5 мл аммиака, а затем прибавили раствор 2,7 г хлорной меди и 2,7 г хлористого аммония в 15 мл воды; pH реакционной смеси — 6,5. Выдерживали все при 60—70° в токе аргона 18 час. Отфильтровали осадок, промыли его соляной кислотой (1:2); кипятили с 60 мл соляной кислоты (1:2), промыли водой и аммиаком, кипятили с 10%-ным водным раствором KOH, снова промыли и сушили. Получили 1,56 г полимера.

2. Окисление воздухом. 1,5 г хлоргидрата II растворили в 25 мл ацетона и прилили к раствору 0,2 г CuCl и 0,3 г  $NH_4Cl$  в 25 мл ацетона и 0,5 мл воды. При перемешивании через раствор пропускали воздух в течение 7 час.; температура реакции 50—60°. После добавления 40—50 мл концентрированного раствора аммиака отфильтровали полимер, промыли его раствором аммиака, водой, соляной кислотой (1:1), водой, ацетоном и высушили. Получили 0,23 г полимера.

Полидегидроконденсация I. 1. Полимер получили из 2,2 г I, растворенных в 50 мл соляной кислоты (1:1), 1,35 г CuCl в 15 мл раствора аммиака, 2,7 г  $CuCl_2$  и 2,7 г  $NH_4Cl$  в 15 мл воды аналогично полимеру из II. Выход — 1,3 г.

2. а) 1,0 г I в 20 мл метанола, 1,0 г CuCl, 1,0 г  $NH_4Cl$  в 100 мл метанола и 15 мл воды обработали воздухом при 50—60° в течение 20,0 час. Осадок обработали аналогично полимеру из II. Получили 0,3 г продукта реакции.

б) 1,69 г I растворили в 200 мл диметилформамида и добавили 2,4 г уксусно-кислой меди. Через однородный раствор при 60—70° пропускали воздух в течение

15 час. Обработали реакционную смесь 300 мл концентрированного раствора аммиака, отфильтровали выпавший осадок, который дополнительно промыли и затем высушили. Выход 1,31 г (от теоретич. 80%).

Найдено, %: C 72,2; 72,31; H 4,55; 4,64; N 8,0; Cu 4,62; 4,38. Вычислено для полимера, имеющего структуру:

$\text{H}[\text{C} \equiv \text{C}—\text{CH}_2—\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)—\text{CH}_2—\text{C} \equiv \text{C}]_n\text{Cu}$ , %: CH<sub>3</sub>COOH C 7140; H 5,03; N 5,95; Cu 3,4.

в) 1,69 г I растворили в 260 мл диметилформамида, добавили 2,0 г полуухлористой меди и продули через однородную реакционную смесь воздух при 60—70° в течение 15 час. Обработали реакционную массу 300 мл концентрированного раствора аммиака, отфильтровали выпавший осадок, который дополнительно промыли и высушили. Выход 0,95 г (60% от теоретич.). Найдено, %: C 69,82; 69,88; H 4,1; 4,25; N 7,36; Cu 2,87; 2,23. Вычислено для полимера:

$\text{H}[\text{C} \equiv \text{C}—\text{CH}_2—\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)—\text{CH}_2—\text{C} \equiv \text{C}]_n\text{Cu}$ , %: C 68,5; H 4,76; N 6,66; Cu 3,02.

HCl

Полидегидроконденсация III. 1. Полимер получили из 1,3 г III, растворенных в 15 мл спирта и 50 мл соляной кислоты (1:2), 1,0 г CuCl в 20,0 мл раствора аммиака, 2,0 г NH<sub>4</sub>OH и 2,0 г CuCl<sub>2</sub> в 13 мл воды аналогично полимеру из II; выход 0,65 г.

2. 1,91 г III, 0,3 г CuCl, 0,6 г NH<sub>4</sub>Cl растворили в 50 мл ацетона и 12 мл 5%-ной соляной кислоты. Обработали воздухом при 50—60° аналогично полимеру из II; выход 0,5 г.

Полидегидроконденсация IV. 1. Полимер получили из 3,32 г IV, растворенных в 50 мл соляной кислоты (1:2), 2,0 г CuCl в 30 мл раствора аммиака 4,0 г CuCl<sub>2</sub> и 4,0 г NH<sub>4</sub>Cl в 30 мл воды; выход 1,13 г.

2. 2,0 г IV, 0,3 г CuCl, 0,5 г NH<sub>4</sub>Cl растворили в 60 мл диоксана и 10 мл 5%-ной соляной кислоты. Обработали воздухом аналогично полимеру из II; выход 0,2 г.

Дегидроконденсация VI. 2,53 г VI растворили в 30 мл диметилформамида и прилили раствор 1,2 г CuCl в 75 мл диметилформамида. Пропустили воздух в течение 2 час. при 50—60°. Обработали реакционную массу 20%-ной соляной кислотой и отфильтровали осадок; т. пл. 252,5—253° (из циклогексанона), 253,5° (из диоксана).

Найдено, %: C 72,15; 71,88; H 3,36; 3,41; N 7,6; 7,54.

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 71,9; H 3,26; N 7,6.

Полидегидроконденсация VII. 2,9 г мономера растворили в 200 мл диметилформамида и добавили раствор 2,0 г полуухлористой меди в 200 мл диметилформамида. Через смесь пропускали воздух в течение 14,5 час. при 60—70°. Выпавший осадок отфильтровали и промыли соляной кислотой (1:1), водой, аммиаком; выход 2,22 г.

### Выводы

1. Проведена окислительная полидегидроконденсация N-пропаргильных соединений. Установлено, что благоприятной для получения олигомеров является слабокислая среда. Олигомеры из N-пропаргиламинов находятся в форме соли и содержат медь. В условиях реакции в случае дипропаргилгидразобензола наблюдается бензидиновая перегруппировка.

2. Измерение удельного электросопротивления и энергии активации проводимости показало, что синтезированные слизомеры являются органическими полупроводниками.

3. Исследованы термические свойства олигомеров из N-пропаргильных соединений.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 IV 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев. Успехи химии, 32, 509, 1963.
2. А. М. Сладков, А. Г. Шабанова. Сб. Проблемы получения полупродуктов, изд-во «Наука», 1966, стр. 8.
3. Пат. ФРГ 871004, 1953; Chem. Abstrs, 50, 8712, 1956.
4. G. R. Clemo, T. B. Lee, J. Chem. Soc., 1954, 2417.
5. А. Г. Махсумов. Диссертация, 1964.
6. G. F. Hennion, L. Price, J. Organ. Chem., 27, 1587, 1962.

### OXIDATION POLYDEHYDROCONDENSATION OF N-PROPARGYL COMPOUNDS

A. G. Shabanova, A. M. Sladkov, V. V. Korshak, T. M. Khrenkova

#### Summary

Oligomers of acetylenic series have been prepared by oxidation polydehydrocondensation of N-propargyl derivatives in weakly acidic medium. The oligomers are in salt form and contain copper. In case of dihydropyropargylhydrazobenzene benzidine rearrangement occurs. Electrophysical and thermal behavior of the oligomers has been investigated.