

**СИНТЕЗ АСИММЕТРИЧНЫХ ИНТЕРАЛЬНЫХ СОПРЯЖЕННЫХ ДИИНОВ,
ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ЧИСЛОМ МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП, И ИХ СПОСОБНОСТЬ
К ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Б.С. Танасейчук, М.К. Пряничникова, А.А. Буртасов

Борис Сергеевич Танасейчук *, Маргарита Константиновна Пряничникова, Алексей Анатольевич Буртасов
Кафедра органической химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарёва, ул. Большевикская, 68, Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация,
430005

E-mail: orgchem2014@yandex.ru *

*Асимметричные сопряженные диины представляют значительный интерес в связи с их способностью к твердофазной полимеризации с образованием полимеров с упорядоченной жесткой полиеновой структурой. Способность сопряженных диinov к такой полимеризации определяется наличием и характером заместителей в углеродной цепи диinov и их удаленностью от диацетиленового фрагмента. Для оценки влияния заместителей на способность асимметричных диацетиленов к упорядоченной твердофазной полимеризации были получены 4 неизвестных ранее простых эфира *n*-гидроксибензальдегида, содержащих диинильный фрагмент с различной удаленностью его от ароматического кольца. Синтез алкилдиинильных эфиров *n*-гидроксибензальдегида был осуществлен в 2 этапа. На первом этапе алкилированием *n*-гидроксибензальдегида соответствующими толуолсульфонатами терминальных алкинолов или ω -бромалкинами в присутствии этилата натрия были получены моноалкинильные эфиры *n*-гидроксибензальдегида, у которых терминальная тройная связь отделена от феноксильного фрагмента 1, 2, 3 и 4 метиленовыми группами. Использование в качестве алкилирующего агента толуолсульфонатов терминальных алкинолов, которые отличаются малой летучестью по сравнению с ω -бромалкинами, дает достаточно высокий (~60%) выход целевых продуктов. На втором этапе по методу Кадью-Ходкевича конденсацией 3-бромпропин-2-ола с соответствующими моноалкинильными эфирами *n*-гидроксибензальдегида получены алкилдиинильные эфиры *n*-гидроксибензальдегида, у которых терминальная тройная связь отделена от ароматического кольца 1, 2, 3 и 4 метиленовыми группами. На синтезированных асимметричных диинах было изучено влияние степени удаленности сопряженного диинового фрагмента от объемного *n*-формилфеноксильного заместителя на способность данных соединений к твердофазной полимеризации при УФ облучении. О скорости полимеризации судили визуально по изменению окраски. Все исследованные диины проявляли способность к твердофазной полимеризации, скорость которой в значительной степени зависела от числа метиленовых фрагментов, отделяющих *n*-формилфеноксильное кольцо от диинильного фрагмента. Если при облучении диinov, содержащих 3 или 4 метиленовых группы, изменение окраски от практически бесцветной до темно-коричневой происходило в течение 5–6 ч, то для диinov, содержащих 1 или 2 метиленовых фрагмента, для этого требовалось 24 ч. Это свидетельствует о том, что увеличение длины метиленовой*

*цепи, отдаляющей объемный *p*-формилфеноксильный фрагмент от сопряженного диинильного, облегчает твердофазную полимеризацию. Однако, отсутствие яркой окраски полимера, характерной для упорядоченных полидиацетиленовых структур, указывает на то, что в нашем случае полимеризация не была упорядоченной. Таким образом, результаты исследований показали, что введение метиленовых групп, обуславливающих различную степень удаленности сопряженного диинового фрагмента от объемного *p*-формилфеноксильного, оказывает значительное влияние на способность асимметричных сопряженных диinov к твердофазной полимеризации при УФ облучении. При этом увеличение степени удаленности способствует их твердофазной полимеризации, т.е. именно строение асимметричных диinov определяет их поведение в процессе полимеризации.*

Ключевые слова: алкилирование, алкин, конденсация, асимметричный диин, асимметричный диацетилен, сопряженный диин, твердофазная полимеризация, *n*-гидроксibenзальдегид, тозилные производные алкинов, толуолсульфонатные терминальные алкинолы, *n*-формилфеноксильный фрагмент, сопряженный диинильный фрагмент

SYNTHESIS OF ASYMMETRIC DIINES DIFFERING IN NUMBER OF METHYLENE FRAGMENTS AND THEIR ABILITY TO SOLID STATE POLYMERIZATION

B.S. Tanaseychuk, M.K. Pryanichnikova, A.A. Burtasov

Boris S. Tanaseychuk *, Margarita K. Pryanichnikova, Alexey A. Burtasov
Department of Organic Chemistry, National Research Mordovia State University by name of N.P. Ogarev, Bolshevistskaya st., 68, Saransk, Republic of Mordovia, 430005, Russia
E-mail: orgchem2014@yandex.ru *

*Asymmetric conjugated diines are of considerable interest due to their ability to solid phase polymerization with the formation of polymers with an ordered rigid polyene structure. The ability of conjugated diinse to such polymerization is determined by the presence and nature of the substituents in the carbon chain of the diines and their remoteness from the diacetylene fragment. To assess the influence of substituents on the ability of asymmetric diacetylenes to ordered solid-phase polymerization, 4 previously unknown *p*-hydroxybenzaldehyde ethers were obtained, containing a dinyl fragment with different distances from the aromatic ring. Synthesis of alkyl diynyl esters of *p*-hydroxybenzaldehyde was carried out in 2 stages. At the first stage, monoalkynyl esters of *p*-hydroxybenzaldehyde were obtained by alkylation of *p*-hydroxybenzaldehyde with the corresponding terminal alkynol toluenesulfonates or ω -bromoalkines in the presence of sodium ethylate 1, 2, 3 and 4 methylene groups in which the terminal triple bond is separated from the phenoxy fragment. The use of toluenesulfonate terminal alkynols as an alkylating agent, which are characterized by low volatility compared with ω -bromoalkines, yields a rather high (~ 60% yield of the target products). At the second stage, alkyl diynyl esters of *p*-hydroxybenzaldehyde were obtained by the Kadio-Chodkiewicz method by condensation of 3-bromopropin-2-ol with the corresponding monoalkynyl esters of *p*-hydroxybenzaldehyde, in which the terminal triple bond is separated from the aromatic ring by 1, 2, 3 and 4 methylene groups. On the synthesized asymmetric diines, the effect of the degree of remoteness of the conjugated diine fragment from the bulk *p*-formylphenoxy substituent on the ability of these compounds to solid state polymerization under UV irradiation was studied. About the rate of polymerization was judged visually by discoloration. All studied diines showed the ability to solid state polymerization, the rate of which largely depended on the number of methylene fragments separating the *p*-formylphenoxy ring from the dinyl fragment. If, upon irradiation of the diines containing 3 or 4 methylene groups, the color change from almost colorless to dark brown occurred within 5–6 h, then for the diines containing 1 or 2 methylene fragments, this required 24 h. The fact that an increase in the length of the methylene chain, which separates the*

bulk p-formylphenoxy fragment from the conjugated diinyl one, facilitates solid-phase polymerization. However, the absence of bright polymer color characteristic of ordered polydiacetylene structures indicates that in our case the polymerization was not ordered. Thus, the results of studies showed that the introduction of methylene groups, causing different degrees of distance of the conjugated diene fragment from the bulk p-formylphenoxy has a significant impact on the ability of asymmetric conjugated dienes to solid-state polymerization under UV irradiation. At the same time, an increase in the degree of remoteness contributes to their solid-phase polymerization, i.e. it is the structure of asymmetric dienes that determines their behavior in the polymerization process.

Key words: alkylation, alkyne, condensation; asymmetric diene; asymmetric diacetylene; conjugated diene, solid state polymerization, *p*-hydroxybenzaldehyde, toluenesulfonates terminal alkynols, tosyl derivatives of alkynes, *p*-formylphenoxy fragment, conjugate dienes fragment

Для цитирования:

Танасейчук Б.С., Пряничникова М.К., Буртасов А.А. Синтез асимметричных интеральных сопряженных диенов, отличающихся числом метиленовых групп, и их способность к твердофазной полимеризации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 15–22

For citation:

Tanaseychuk B.S., Pryanichnikova M.K., Burtasov A.A. Synthesis of asymmetric dienes differing in number of methylene fragments and their ability to solid state polymerization. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 15–22

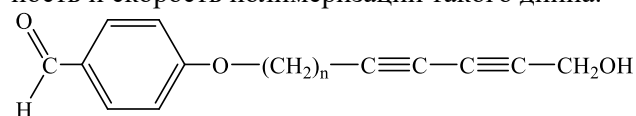
Полимеры, содержащие в боковой цепи в качестве заместителя стабильные свободные радикалы, представляют определенный практический интерес в связи с возможностью их использования в качестве органических магнитов [1-11] и аккумуляторных батарей [12-16]. Синтез таких полимеров может быть осуществлен на основе асимметричных сопряженных диацетиленов, обусловленный их способностью к твердофазной полимеризации с образованием полимеров с упорядоченной структурой. Такие полимеры характеризуются наличием сопряженных алленовых систем и имеют достаточно жесткую структуру [17].

Способность сопряженных диенов к полимеризации в твердой фазе определяется как наличием и характером заместителей в боковой цепи, так и их удаленностью от диацетиленового фрагмента. Роль заместителей в топохимической полимеризации сводится к тому, что они контролируют упаковку мономера, стерически влияют на его реакционную способность, определяя единственный путь реакции, контролируют изменения геометрических размеров кристаллической решетки, смягчают механические напряжения, возникающие в ходе полимеризации. Обязательным условием является наличие алкильных групп, которые, отделяя сопряженные тройные связи от заместителей, обеспечивают необходимую гибкость при повороте диацетиленовых фрагментов во время полимеризации. Кроме того, способность к топохимической полимеризации может быть связана и с существо-

ванием диацетиленов в различных кристаллических модификациях, из которых некоторые обладают высокой способностью к полимеризации, а другие, напротив, не могут быть заполимеризованы ни при каких условиях [17].

Но так как объемные заместители, стоящие вблизи от диенового фрагмента, могут и должны препятствовать процессу полимеризации, представляет интерес оценить степень удаленности содержащего функциональную группу объемного заместителя от сопряженного диинильного на способность асимметричных диацетиленов к упорядоченной твердофазной полимеризации.

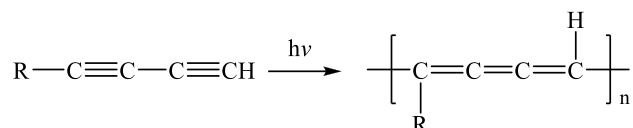
Для подтверждения данного предположения нами был осуществлен синтез алкилдиинильных эфиров *n*-гидроксibenзальдегида **1a-g**, отличающихся числом метиленовых групп, отделяющих тройную связь от ароматического кольца, что позволяет на качественном уровне оценить, как влияет степень удаленности *n*-гидроксibenзальдегидного заместителя от диинильного фрагмента на возможность и скорость полимеризации такого диена.



1a-g
(**1a-g**)

где $n = 1, 2, 3, 4$
(where is $n = 1, 2, 3, 4$)

При этом нами предполагалось, что удаление объемного *n*-формилфеноксильного заместителя от диинильного фрагмента будет способствовать упорядоченной твердофазной полимеризации диена с образовыванием полиеновой структуры.



Выбор *n*-гидроксibenзальдегидного фрагмента в качестве заместителя в углеводородной цепи, содержащей сопряженный диинильный фрагмент, обусловлен и тем, что наличие альдегидной группы позволяет получить на основе диinov **1a-g** целый ряд различных соединений, которые могут быть использованы в качестве строительных блоков при синтезе имеющих упорядоченную алленовую структуру полимеров со специально заданными свойствами, в том числе и полимеров с радикальными центрами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры веществ регистрировали с помощью Фурье-спектрометра «Инфра-Люм ФТ-02» в таблетках KBr. Спектры ¹H ЯМР соединений были сняты на спектрометре Bruker «AMX-400» (100 МГц) для растворов веществ в CD₃Cl. Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе VarioMICRO. Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюент – бензол – ацетон (4:1), проявление в иодной камере. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L40/100 μ; элюент – бензол – ацетон (4:1). Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (MettlerToledo, Швейцария).

Получение (n-формилфенокси)алкадиин-2,4-олов-1 1a-g. Общая методика. Через смесь 0,28 г (0,0014 моль) хлорида меди (I), 0,42 мл (0,0028 моль) N,N,N',N'-тераметилэтилендиамина и 5 мл сухого метанола пропускали в течение 15 мин азот до появления синего окрашивания. Затем к реакционной смеси при постоянном пропускании азота последовательно прибавили 0,0056 моль 4-(*n*-формилфенокси)алкинов-1 **5a-g** и раствор 0,0056 моль 3-бромпропин-2-ола-1 **7** в 15 мл сухого метанола. Перемешивание в токе азота при комнатной температуре продолжили 2 ч. Затем реакционную смесь подкислили 5% раствором соляной кислоты до pH 2. Выпавший осадок отфильтровали и промыли на фильтре эфиром. Маточник экстрагировали эфиром. Эфирные экстракты промыли водой до отрицательной реакции на Cu²⁺, сушили безводным сульфатом магния. Сушили на воздухе. После отгонки эфира получили целевые продукты **1a-g**, которые очищали флэш-хроматографией на силикагеле и (или) кристаллизацией.

6-(*n*-Формилфенокси)гексадиин-2,4-ол-1 (**1a**).

Игольчатые кристаллы белого цвета. Выход 0,67 г (56%), T_{пл.} 136-137 °C (этанол).

ИК спектр, ν, см⁻¹: 1230 (C–O–C), 1510, 1620 (ароматическое ядро), 2950 (C–H CH₂), 1700 (C=O), 2050 (C≡C), 3400 (группа –OH).

Найдено, %: C 72,60; H 4,69. C₁₃H₁₀O₃. Вычислено, %: C 72,89; H 4,71.

7-(*n*-Формилфенокси)гептадиин-2,4-ол-1 (**1b**).

Белые со слегка кремоватым оттенком игольчатые кристаллы. Выход 0,75 г (58,3%), T_{пл.} 109-110 °C.

ИК спектр, ν, см⁻¹: 1240 (C–O–C), 1500, 1610 (ароматическое ядро), 2950 (C–H CH₂), 1710 (C=O), 2160 (C≡C), 3450 (группа –OH).

Найдено, %: C 73,61; H 5,35. C₁₄H₁₂O₃. Вычислено, %: C 73,67; H 5,30.

8-(*n*-Формилфенокси)октадиин-2,4-ол-1 (**1b**).

Белые со слегка кремоватым оттенком маслянистые кристаллы, не имеющие точной температуры плавления (T_{пл.} >100 °C). Выход 0,96 г (70,3%).

ИК спектр, ν, см⁻¹: 1230 (C–O–C), 1520, 1620 (ароматическое ядро), 750 (–(CH₂)₄–O–), 2950 (C–H CH₂), 1710 (C=O), 2140 (C≡C), 3460 (группа –OH).

Найдено, %: C 74,32; H 5,88. C₁₅H₁₄O₃. Вычислено, %: C 74,36; H 5,82.

9-(*n*-Формилфенокси)нонадиин-2,4-ол-1 (**1g**).

Белые с кремоватым оттенком слегка маслянистые кристаллы. Выход 0,69 г (48,5%), T_{пл.} 100-101 °C.

ИК спектр, ν, см⁻¹: 1230 (C–O–C), 1520, 1620 (ароматическое ядро), 2960 (C–H CH₂), 1720 (C=O), 2140 (C≡C), 3350 (группа –OH).

Найдено, %: C 74,75; H 6,27. C₁₆H₁₆O₃. Вычислено, %: C 74,98; H 6,29.

4-Бромбутин-1 (**3b**).

К смеси 11,94 г (0,625 моль) *n*-толуолсульфохлорида, 3,5 г (0,05 моль) бутин-3-ола-1 **7b** в 37,5 мл абсолютного эфира при постоянном перемешивании порциями прибавили 8,75 г тонко измельченного гидроксида калия, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 0-5 °C. Реакционную смесь при данной температуре перемешивали в течение 1,5 ч и затем вылили в ледяную воду. Органический слой отделили, а водный экстрагировали эфиром. Органический слой и эфирные экстракты объединили и сушили безводным сульфатом магния. Эфир отогнали при атмосферном давлении, к остатку добавили 31,5 мл диметилсульфоксида и 8,925 г бромид калия и продолжили перегонку. При этом продукт реакции отгоняется вместе с диметилсульфоксидом. После отгонки 10 мл дистиллята перегонку прекратили, и дистиллят вылили в ледяную воду. Органический слой отделили, сушили безводным сульфатом магния. Получили жидкий продукт желтоватого цвета.

Продукт очищали перегонкой в вакууме, собирая фракцию в интервале 42–44 °С (5 мм рт. ст.) Получили 1,98 г (28,9%) **3б** в виде бесцветной со слегка желтоватым оттенком маслянистой жидкости, n_D^{20} 1,4796.

*Получение *n*-толилсульфоалкинов 4б-г. Общая методика.* К смеси 0,0625 моль *n*-толуолсульфохлорида, 0,05 моль одного из алкинолов **7б-г** в 35 мл абсолютного эфира при постоянном перемешивании порциями в течение 15 мин прибавили 8,75 г тонко измельченного гидроксида калия, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 0–5 °С. Реакционную смесь при данной температуре перемешивали в течение 1,5 ч, затем вылили в 130 мл ледяной воды. Органический слой отделили, а водный экстрагировали эфиром. Органический слой и эфирные экстракты объединили и сушили безводным сульфатом магния. Эфир отогнали при атмосферном давлении. Полученные целевые продукты **4б-г** очищали перегонкой при атмосферном давлении.

*4-*n*-Толлилсульфобутин-1 (4б).* Бесцветная с желтоватым оттенком маслянистая жидкость. Выход 9,52 г (85%). $T_{кип}$ 133–135 °С, n_D^{20} 1,5137.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1115 (сульфогруппа), 2945 (CH_2), 1110, 1220, 1520, 1620, 1635 (ароматическое ядро), 3315 ($\equiv CH$).

Найдено, %: С 55,20; Н 5,19; S 13,37. $C_{11}H_{12}SO_4$. Вычислено, %: С 54,98; Н 5,04; S 13,34.

*5-*n*-Толлилсульфопентин-1 (4в).* Маслянистая жидкость светло-желтого цвета. Выход 9,95 г (83,6%). $T_{кип}$ 146–147 °С, n_D^{20} 1,5099.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1110 (сульфогруппа), 2960 (CH_2), 1155, 1220, 1460, 1520, 1610 (ароматическое ядро), 3315 ($\equiv CH$).

Найдено, %: С 56,88; Н 5,58; S 12,65. $C_{12}H_{14}SO_4$. Вычислено, %: С 56,68; Н 5,55; S 12,61.

*6-*n*-Толлилсульфогексин-1 (4г).* Маслянистая жидкость светло-желтого цвета. Выход 10,3 г (82%). $T_{кип}$ 156–157 °С, n_D^{20} 1,5049.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 740 ($-(CH_2)_4-O-$), 1120 (сульфогруппа), 1125, 1215, 1510, 1615 (ароматическое ядро), 3315 ($\equiv CH$).

Найдено, %: С 58,02; Н 6,05; S 12,01. $C_{13}H_{16}SO_4$. Вычислено, %: С 58,19; Н 6,01; S 11,95.

*3-(*n*-Формилфенокси)пропин-1 (5а)* был получен по литературной методике [18].

*4-(*n*-Формилфенокси)бутин-1 (5б).*

В 10 мл абсолютного этанола растворили 0,064 г (0,0028 моль) натрия. К раствору быстро добавили 0,342 г (0,0028 моль) *n*-гидроксibenзальдегида **2** и реакционную смесь перемешивали 15 мин, затем при постоянном перемешивании вносили

0,385 г (0,0028 моль) 3-бромбутина-1 **3б** и перемешивание продолжали еще 2,5 ч при кипячении, после чего реакционную смесь вылили в 75 мл ледяной воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили безводным сульфатом магния. После отгонки эфира получили маслянистые кристаллы **5б**, которые очищали хроматографией на силикагеле L 400/100 (элюент: бензол–ацетон 4:1). Получили 0,302 г (61,9%) **5б** в виде бесцветных со слегка кремоватым оттенком маслянистых кристаллов. $T_{пл}$ 105–106 °С.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1520, 1610, 1620 (ароматическое ядро), 1470 ($C-H$ CH_2), 1720 ($C=O$), 3315 ($\equiv CH$).

Спектр 1H ЯМР (CD_3Cl), δ , м.д.: 9,7 (1H, COH , с), 7–7,5 (4H C_6H_4). 3,7–4,0 (2H CH_2 , т.д. J~7 Гц), 2,2–2,6 (2H CH_2), 1,75–2,0 (1H CH).

Найдено, %: С 75,68; Н 5,76. $C_{11}H_{10}O_2$. Вычислено, %: С 75,84; Н 5,79.

*Получение (*n*-формилфенокси)алкинов-1 5б-г. Общая методика.* В 10 мл абсолютного этанола растворили 0,0041 моль натрия. К раствору быстро добавили 0,0041 моль *n*-гидроксibenзальдегида **6** и реакционную смесь перемешивали 15 мин. При постоянном перемешивании внесли 0,0042 моль одного из *n*-толилсульфоалкинов **4б-г** и перемешивание продолжали еще 2,5 ч при периодическом нагревании реакционной смеси до кипения. Затем реакционную смесь вылили в 50 мл ледяной воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили безводным сульфатом магния. После отгонки эфира получили целевые продукты **5б-г** в виде маслянистых кристаллов, которые очищали хроматографией на силикагеле L 400/100 (элюент: бензол – ацетон 4:1).

*4-(*n*-Формилфенокси)бутин-1 (5б).* Белые со слегка кремовым оттенком маслянистые кристаллы. Выход 0,28 г (40,6%), $T_{пл}$ 105–106 °С.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1520, 1610, 1620 (ароматическое ядро), 1215 ($C-O-C$), 1470 ($C-H$ CH_2), 1720 ($C=O$), 3315 ($\equiv CH$).

Спектр 1H ЯМР (CD_3Cl), δ , м.д.: 9,7 (1H COH , с), 7–7,5 (4H C_6H_4). 3,7–4,0 (2H CH_2 , т.д. J~7 Гц), 2,2–2,6 (2H CH_2), 1,75–2,0 (1H CH , м).

Найдено, %: С 75,68; Н 5,76. $C_{11}H_{10}O_2$. Вычислено, %: С 75,84; Н 5,79.

*5-(*n*-Формилфенокси)пентин-1 (5в).* Белые со слегка кремовым оттенком маслянистые кристаллы. Выход 0,44 г (58,3%), $T_{пл}$ 74–75 °С.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1210 ($C-O-C$), 1520, 1620 (ароматическое ядро), 1460, 2960 ($C-H$ CH_2), 1720 ($C=O$), 3320 ($\equiv CH$).

Спектр ^1H ЯМР (CD_3Cl), δ , м.д.: 9,7 (1H СОН, с), 7-7,75 (4H C_6H_4), 3,95-4,1 (2H CH_2 , т.д. $J \sim 7$ Гц), 1,7-2,4 (4H $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, 1H СН, м).

Найдено, %: С 76,36; Н 5,57. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 76,57; Н 6,43.

б-(*n*-Формилфенокси)-гексин-1 (**5г**). Белые со слегка кремоватым оттенком маслянистые кристаллы, не имеющие точной температуры плавления ($T_{\text{пл.}} > 70^\circ\text{C}$). Выход 0,4 г (50,5%).

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 740 ($-(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$), 1230 (C-O-C), 1520, 1620 (ароматическое ядро), 2960 (C-H CH_2), 1720 (C=O), 3310 ($\equiv\text{CH}$).

Спектр ^1H ЯМР (CD_3Cl), δ , м.д.: 9,7 (1H СОН, с), 7-7,7 (4H C_6H_4), 3,7-4 (2H CH_2 , т.д. $J \sim 6,5$ Гц), 1,4-2,35 (6H $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, 1H СН, м).

Найдено, %: С 76,15; Н 7,07. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 77,20; Н 6,98.

3-Бромпропин-2-ол-1 (**6**) был получен по литературной методике [18].

Твердофазная полимеризация. Кристаллы альдегидов **1а-г** облучали действием УФ при комнатной температуре и визуально отмечали изменения окраски во времени.

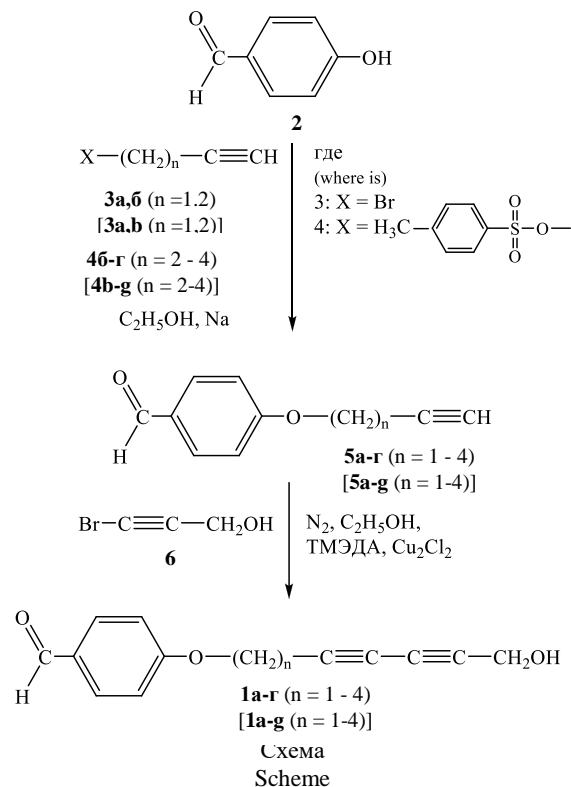
Таблица

Диапазон изменения окраски кристаллов динов **1а-г** при УФ облучении во времени
Table. The range of color changes of the crystals of dienes **1a-g** at UV irradiation over the time

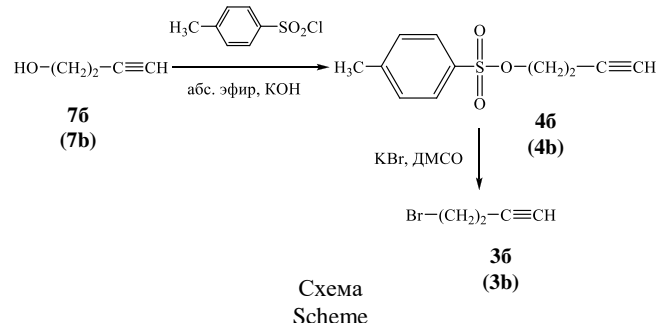
Соединение и окраска кристаллов	Диапазон изменения окраски кристаллов при УФ облучении во времени			
	Время УФ облучения 2 ч	Время УФ облучения 5 ч	Время УФ облучения 10 ч	Время УФ облучения 24 ч
1а (белого цвета)	без видимых изменений	без видимых изменений	без видимых изменений	светло-коричневые
1б (белые с кремоватым оттенком)	без видимых изменений	без видимых изменений	светло-коричневые	светло-коричневые
1в (белые с кремоватым оттенком)	светло-коричневые	коричневые	темно-коричневые	темно-коричневые
1г (белые с кремоватым оттенком)	светло-коричневые	темно-коричневые	темно-коричневые	темно-коричневые

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез алкилдиинильных альдегидов **1а-г**, содержащих диинильный фрагмент, отделенный от феноксильного остатка различным числом метиленовых групп, был осуществлен по схеме:



Альдегиды **5а** [18] и **5б** получены алкилированием *n*-гидроксibenзальдегида **2** бромистыми алкинами **3а** и **3б**, соответственно. Синтез **3б** был осуществлен взаимодействием бутин-3-ола-1 **7б** с *n*-толуолсульфохлоридом с образованием в качестве промежуточного соединения 4-*n*-толилсульфобутина-1 **4б** с последующей заменой в нем тозилного остатка на галоген по приведенной ниже схеме.



Однако, выход конечного продукта **3б** при этом составил всего лишь 29% и, кроме того, **3б** отличается высокой летучестью.

В связи с этим было решено в реакции алкилирования **2** заменить бромалкины на тозилльные производные (толуолсульфонатые терминальные алкинолы) **4б-г**, так как использование тозилльной группы в качестве уходящей весьма эффективно в реакциях нуклеофильного замещения [19]. Кроме того, тозилльные производные обладают и меньшей летучестью по сравнению с бромалкинами, что также давало определенные синтетические преимущества.

Сульфопроизводные **4в** и **4г**, содержащие 2, 3 и 4 метиленовые группы соответственно, были получены взаимодействием соответствующих алкинолов **7в,г** с *n*-толуолсульфохлоридом с выходом >80%, аналогично **4б**.

Соединения **4б-г** представляют собой маслянистые бесцветные со слегка желтоватым оттенком жидкости, в ИК спектрах которых присутствуют характеристические полосы колебаний сульфогруппы в области 1115, 1110 и 1120 см⁻¹, соответственно, и концевой СН-связи в области 3315 см⁻¹.

Алкилирование **2** сульфоалкинами **4б-г** проводили аналогично алкилированию **2** 3-бромбутином-1 **3б**. В этом случае формильные производные **5б-г** были получены с выходом ~60%, что сопоставимо с выходом **5а** при алкилировании *n*-гидроксibenзальдегида **2** бромалкином **3а**. Строение **5а-г** было подтверждено ¹H ЯМР и ИК спектрами.

Получение диинильных производных **1а-г** проводили конденсацией альдегидов **5а-г** с 3-бромпропин-2-олом-1 **6** по методу Кадью-Ходкевича [20]. 3-Бромпропин-2-ол-1 **6** был получен гипобромированием пропин-2-ола с выходом 50%. Соединения **1а-г** представляют собой бесцветные со слегка кремоватым оттенком мелкокристаллические вещества. В ИК спектрах диинилов **1а-г** присутствуют полосы в области 2050-2160 и 3350-3450 см⁻¹, характеризующие диинильный фрагмент и ОН-группу, соответственно.

На синтезированных дииновых производных **1а-г** было изучено влияние степени удаленности сопряженного диинового фрагмента от объемного *n*-формилфеноксильного заместителя на способность данных соединений **1а-г** к твердофазной полимеризации при УФ облучении. О полимеризации судили визуально по изменению окраски. Все исследованные диины **1а-г** проявляли способность

к твердофазной полимеризации, о чем свидетельствовало изменение окраски от почти бесцветной до темно-коричневой. Способность к твердофазной полимеризации в значительной степени зависела от числа метиленовых фрагментов, отделяющих от объемного *n*-формилфеноксильного заместителя сопряженный диинильный фрагмент. Так, если при УФ облучении диинов **1в** и **1г** изменение окраски от практически бесцветной до светло-коричневой происходило в течение 2 ч, то окраска соединений **1а** и **1б** за это время практически не изменилась. Темно-коричневую окраску в процессе облучения диины **1в** и **1г** приобрели по истечению 5-6 ч, при дальнейшем облучении видимых изменений не наблюдалось. Изменение окраски дииновых производных **1а** и **1б** до светло-коричневого произошло только при их УФ облучении в течение 24 ч. Так как кристаллы **1в** и **1г** по мере стояния на воздухе при УФ облучении буреют значительно быстрее, чем кристаллы **1а** и **1б**, это свидетельствует о том, что именно структура мономерных кристаллов альдегидов **1а-г** определяет их поведение в процессе полимеризации, т.е. увеличение метиленовой цепи, отдаляющей объемный *n*-формилфеноксильный фрагмент от сопряженного диинильного в соединениях **1а-г**, облегчает их твердофазную полимеризацию. Однако, отсутствие яркой окраски полимера, характерной для упорядоченных полиеновых структур [17], указывает на то, что в нашем случае полимеризация не была упорядоченной.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что введение метиленовых фрагментов, обуславливающих различную степень удаленности сопряженного диинового фрагмента от объемного *n*-формилфеноксильного в диинильных производных **1а-г**, оказывает значительное влияние на способность асимметричных сопряженных диинов к твердофазной полимеризации при УФ облучении. При этом увеличение степени удаленности сопряженного диинового фрагмента от объемных заместителей способствует твердофазной полимеризации асимметричных сопряженных диинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шихлов Н.М. От радикала Гомберга к органическому магниту. *Усп. химии*. 2006. Т. 75. Вып. 10. С. 956–979. DOI: 10.1070/RC2006v075n10ABEH003621.
2. Ratera I., Veciana J. Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials. *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. N 1. P. 303–349. DOI: 10.1039/C1CS15165G.
3. Veciana J., Iwamura H. Organic Magnets. *MRS Bull.* 2000. V. 25. N 11. P. 41–51. DOI: 10.1557/mrs2000.223.

REFERENCES

1. Shishlov N.M. From the Gomberg radical to organic magnets. *Usp. Khim.* 2006. V. 75. N 10. P. 956–979 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2006v075n10ABEH003621.
2. Ratera I., Veciana J. Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials. *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. N 1. P. 303–349. DOI: 10.1039/C1CS15165G.
3. Veciana J., Iwamura H. Organic Magnets. *MRS Bull.* 2000. V. 25. N 11. P. 41–51. DOI: 10.1557/mrs2000.223.

4. **Barclay T.M., Hicks R.G., Lemaire M.T., Thompson L.K.** Synthesis, structure, and magnetism of bimetallic manganese or nickel complexes of a bridging verdazyl radical. *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. N 22. P. 5581–5584. DOI: 10.1021/ic010542x.
5. **Barclay T.M., Hicks R.G., Lemaire M.T., Thompson L.K.** Weak magnetic coupling of coordinated verdazyl radicals through diamagnetic metal ions. Synthesis, structure, and magnetism of a homoleptic copper(I) complex. *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. N 25. P. 6521–6524. DOI: 10.1021/ic0105664.
6. **Murata H., Miyajima D., Nishide H.** A High-spin and helical organic polymer: Poly{[4-(dianisylaminium)phenyl]acetylene}. *Macromolecules.* 2006. V. 39. N 19. P. 6331–6335. DOI: 10.1021/ma060773t.
7. **Gilroy J.B., McKinnon S.D.J., Kennepohl P., Zsombor M.S., Ferguson M.J., Thompson L.K., Hicks R.G.** Probing electronic communication in stable benzene-bridged verdazyl diradicals. *J. Org. Chem.* 2007. V. 72. N 21. P. 8062–8069. DOI: 10.1021/jo7014449.
8. **Masuda Y., Karatsu M., Suzuki S., Kozaki M., Shiomu D., Sato K., Takui T., Hosokoshi Y., Lan X.-Z., Miyazaki Y., Inaba A., Okada K.** A New ferrimagnet based on a radical-substituted radical cation salt. *JACS.* 2009. V. 131. N 13. P. 4670–4673. DOI: 10.1021/ja808093z.
9. **Jain R., Kabir K., Gilroy J.B., Mitchell K.A.R., Wong K., Hicks R.G.** High-temperature metal-organic magnets. *Nature.* 2007. V. 445. P. 291–294. DOI: 10.1038/nature05439.
10. **Gilroy J.B., McKinnon S.D.J., Koivisto B.D., Hicks R.G.** Electrochemical studies of verdazyl radicals. *Org. Lett.* 2007. V. 9. N 23. P. 4837–4840. DOI: 10.1021/ol702163a.
11. **Koivisto B.D., Hicks R.G.** The magnetochemistry of verdazyl radical-based materials. *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. N 23. P. 2612–2630. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.03.012.
12. **Nakahara K., Iwasa S., Satoh M., Morioka Y., Irayama J., Suguro M., Hasegawa E.** Rechargeable batteries with organic radical cathodes. *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 359. N 5–6. P. 351–354. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)00705-4.
13. **Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q.** Redox flow batteries: a review. *J. Appl. Electrochem.* 2011. V. 41. N 10. P. 1137–1164. DOI: 10.1007/s10800-011-0348-2.
14. **Aqil M., Aqil A., Ouahib F., Detrembleur C., Jerome C., El Idrissi A.** A novel synthetic route toward a PTA as active materials for organic radical batteries. International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC). Marrakech. 2016. P. 961–965. DOI: 10.1109/IRSEC.2016.7984033.
15. **Friebe C., Schubert U.S.** High-power-density organic radical batteries. *Top. Curr. Chem.* 2017. V. 375. N 1. P. 19. DOI: 10.1007/s41061-017-0103-1.
16. **Zhang K., Monteiro M.J., Jia Z.** Stable organic radical polymers: synthesis and applications. *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5589–5614. DOI: 10.1039/C6PY00996D.
17. **Виноградов Т.А.** Механизм и кинетика полимеризации сопряженных диацетиленов. Физические свойства полидиацетиленов. *Усп. химии.* 1984. Т. 53. № 1. С. 135–175. DOI: 10.1070/RC1984v053n01ABEH003025.
18. **Прянничникова М.К., Тихонова Л.Г., Танасейчук Б.С.** Стабильные радикалы XXV. Триарилимидазолиллы с тройными связями в боковой цепи. *ЖОрХ.* 1997. Т. 33, № 9. С. 1386–1389.
19. **Вейганд-Хельгетаг.** Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия. 1986. 887 с.
20. **Фомин С.М., Шташ А.И., Герасимов Г.Н., Булгаровская И.В., Возжеников В.М., Козлова И.В., Телешов Э.Н.** Синтез 1-(9-карбазоил), 6-иодгекса-2,4-диена, полимеризация и свойства образующегося полимера. *Высокомолекулярная химия.* 1989. Т. 31. № 9. С. 1823–1828.
4. **Barclay T.M., Hicks R.G., Lemaire M.T., Thompson L.K.** Synthesis, structure, and magnetism of bimetallic manganese or nickel complexes of a bridging verdazyl radical. *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. N 22. P. 5581–5584. DOI: 10.1021/ic010542x.
5. **Barclay T.M., Hicks R.G., Lemaire M.T., Thompson L.K.** Weak magnetic coupling of coordinated verdazyl radicals through diamagnetic metal ions. Synthesis, structure, and magnetism of a homoleptic copper(I) complex. *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. N 25. P. 6521–6524. DOI: 10.1021/ic0105664.
6. **Murata H., Miyajima D., Nishide H.** A High-spin and helical organic polymer: Poly{[4-(dianisylaminium)phenyl]acetylene}. *Macromolecules.* 2006. V. 39. N 19. P. 6331–6335. DOI: 10.1021/ma060773t.
7. **Gilroy J.B., McKinnon S.D.J., Kennepohl P., Zsombor M.S., Ferguson M.J., Thompson L.K., Hicks R.G.** Probing electronic communication in stable benzene-bridged verdazyl diradicals. *J. Org. Chem.* 2007. V. 72. N 21. P. 8062–8069. DOI: 10.1021/jo7014449.
8. **Masuda Y., Karatsu M., Suzuki S., Kozaki M., Shiomu D., Sato K., Takui T., Hosokoshi Y., Lan X.-Z., Miyazaki Y., Inaba A., Okada K.** A New ferrimagnet based on a radical-substituted radical cation salt. *JACS.* 2009. V. 131. N 13. P. 4670–4673. DOI: 10.1021/ja808093z.
9. **Jain R., Kabir K., Gilroy J.B., Mitchell K.A.R., Wong K., Hicks R.G.** High-temperature metal-organic magnets. *Nature.* 2007. V. 445. P. 291–294. DOI: 10.1038/nature05439.
10. **Gilroy J.B., McKinnon S.D.J., Koivisto B.D., Hicks R.G.** Electrochemical studies of verdazyl radicals. *Org. Lett.* 2007. V. 9. N 23. P. 4837–4840. DOI: 10.1021/ol702163a.
11. **Koivisto B.D., Hicks R.G.** The magnetochemistry of verdazyl radical-based materials. *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. N 23. P. 2612–2630. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.03.012.
12. **Nakahara K., Iwasa S., Satoh M., Morioka Y., Irayama J., Suguro M., Hasegawa E.** Rechargeable batteries with organic radical cathodes. *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 359. N 5–6. P. 351–354. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)00705-4.
13. **Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q.** Redox flow batteries: a review. *J. Appl. Electrochem.* 2011. V. 41. N 10. P. 1137–1164. DOI: 10.1007/s10800-011-0348-2.
14. **Aqil M., Aqil A., Ouahib F., Detrembleur C., Jerome C., El Idrissi A.** A novel synthetic route toward a PTA as active materials for organic radical batteries. International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC). Marrakech. 2016. P. 961–965. DOI: 10.1109/IRSEC.2016.7984033.
15. **Friebe C., Schubert U.S.** High-power-density organic radical batteries. *Top. Curr. Chem.* 2017. V. 375. N 1. P. 19. DOI: 10.1007/s41061-017-0103-1.
16. **Zhang K., Monteiro M.J., Jia Z.** Stable organic radical polymers: synthesis and applications. *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5589–5614. DOI: 10.1039/C6PY00996D.
17. **Vinogradov T.A.** The mechanism and kinetics of the polymerisation of conjugated diacetylenes. The physical properties of polydiacetylenes. *Usp. Khim.* 1984. V. 53. N 1. P. 135–175 (in Russian). DOI: 10.1070/RC1984v053n01ABEH003025.
18. **Pryanichnikova M.K., Tikhonova L.G., Tanaseichuk B.S.** Stable radicals XXV. Triarilimidazoliles with triple bonds in a lateral chain. *J. Org. Chem.* 1997. V. 33. N 9. P. 1311–1315 (in Russian).
19. **Weigand-Helgetag.** Methods of experiment in organic chemistry. M.: Khimiya. 1986. 581 p. (in Russian).
20. **Fomin S.M., Stash A.I., Gerasimov G.N., Bulgarovskaya I.V., Vozzhennikov V.M., Kozlova I.V., Teleshov E.N.** Synthesis of 1-(9-karbazoil), 6-iodgexsa-2,4-diyne, polymerization and the properties of the resulting polymer. *Vysokomol. Soed.* 1989. V. 31. N 9. P. 1823–1828 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 29.06.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 13.02.2019