

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ХЕЛАТАХ НИКЕЛЯ

Л. А. АКОПЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и С. Г. МАЦОЯН

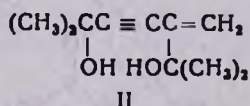
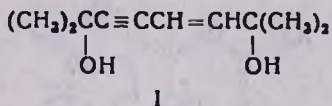
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1974

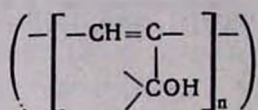
Показано, что в присутствии хелатов никеля в пиридине полимеризуются только α -ацетиленовые спирты, причем соотношение изомерных димеров I и II, образующихся наряду с полимером в случае диметилэтилкарбинола постоянно и не зависит от хелатообразователя. Изучены электрофизические свойства синтезированных поливиниленов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Ранее было показано, что третичные ацетиленовые спирты в среде пиридина или диметилформамида под действием хелатов никеля димеризуются в соответствующие винилацетиленовые гликоли [1], при этом в случае диметилэтилкарбинола (ДМЭК) образуется смесь двух структурно-изомерных гликолей типа «голова к голове» (I) и «голова к хвосту» (II) [2]



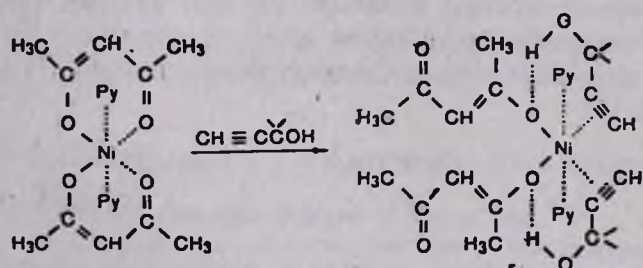
Настоящая статья посвящена изучению превращений ацетиленовых спиртов на различных хелатах никеля—пиридинатах бис-этилацетилата (а) и бис-ацетилацетоната (б), а также бис-салицилальдегида (в) и бис-N-фенилсалицилальдимината (г) никеля с целью нахождения оптимальных условий получения гликоля I. Оказалось, что эти хелаты проявляют неодинаковую активность в процессе димеризации ДМЭК, однако, как показали наши опыты, соотношение изомерных гликолей I и II остается постоянным, 3:1. Оно не меняется также по ходу реакции. Суммарный выход смеси гликолей не превышает 55%. Следует отметить, что наши попытки направить процесс в сторону образования одного димера или достичь более высоких выходов смеси димеров, варьируя условиями реакции, не увенчались успехом. Оказалось, что неизбежно образуются также продукты дальнейшего уплотнения, из которых путем осаждения водой выделяются полисопряженные полимерные соединения



в виде коричневых порошков, растворимых в органических растворителях и обладающих парамагнитными свойствами, однако эти полимеры характеризуются весьма низкими значениями электропроводности, относящимися их скорее к диэлектрикам. В ИК спектрах полученных полимеров наблюдается четкое поглощение в области $1615\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, характерное для сопряженной двойной связи.

Учитывая, что в принятых условиях образование циклических продуктов не наблюдается [1], промежуточные между димером и полимером фракции, по-видимому, являются линейными олигомерами.

Интересно отметить, что производные ДМЭК (метилловый эфир и ацетат) с блокированной гидроксильной группой в присутствии хелатов никеля не полимеризуются. Надо полагать, что в образовании активного ацетиленового комплекса, предшествующего росту цепи, важная роль принадлежит водородным связям между гидроксильной группой ацетиленового спирта и атомом кислорода хелатообразующего лиганда, повышающим сродство между мономером и катализатором и облегчающим координацию ацетиленовой связи.



В процессе полимеризации важную роль играет также взаимное расположение гидроксильной и ацетиленовой групп в мономере, обуславливающее число атомов в кольце циклического активного комплекса. Так, β -ацетиленовые спирты (диметил- и метилпропаргилкарбинолы), хотя и в состоянии образовать водородную связь с катализатором, однако не полимеризуются и не димеризуются: координация $\text{C}\equiv\text{CH}$ после образования водородной связи, по-видимому, термодинамически не выгодна при образовании циклов с большим числом атомов, чем в случае α -ацетиленовых спиртов.

Образование димера можно рассматривать как результат обрыва цепей с распадом активного комплекса на ранней стадии полимеризации, причем особыми опытами доказано, что готовые димеры I и II в принятых условиях гомогенного катализа не подвергаются дальнейшей полимеризации.

Следует отметить, что образование димера в процессе полимеризации характерно только третичным ацетиленовым спиртам. Так, превращения метилэтинилкарбинола (МЭК) и пропаргилового спирта (ПС) на хелатах никеля направляются в сторону полимеризации и при этом, в отличие от ДМЭК, образования димеров не наблюдается. По-видимому, наличие двух заместителей у α -углерода стерически затрудняет дальнейший рост и обрыв возможен уже на стадии димера. Тот факт, что суммарный выход продуктов полимеризации в случае ДМЭК больше, чем выход полимеров в случае МЭК и ПС, можно объяснить ингибирующим действием полимера с полисопряженной системой [3], которым не обладает димер.

Экспериментальная часть

Электропроводность полимеров измеряли в специальной ячейке диаметром 18 мм под давлением 400 кг/см² с помощью прибора МОМ-ЗМ. Толщина полимерных таблеток колебалась в пределах 0,5—0,7 мм.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Е-3 фирмы «Varian», эталонным служил дифенилпикрилгидразил.

Полимеризация. Раствор 10 г ДМЭК (т. кип. 101,5°/680 мм, n_D^{20} 1,4219) и 0,00021 моля соответствующего хелата никеля [4] в 20 мл пиридина кипятили 5 час. при температуре бани 130°. Под вакуумом удаляли растворитель и мономер, по остатку определяли общий выход превращения, после чего перегоняли смесь димеров, полимерную часть растворяли в диметилформамиде и выделяли осаждением подкисленной водой.

Соотношение димеров I и II определяли методом ГЖХ по продуктам их щелочного расщепления—соответствующим этинилвинилкарбинолам [2].

Таблица

Превращения ацетиленовых спиртов на хелатах никеля

Мономер	Хелат никеля	Выход, %			Соотношение димеров. I: II	[η] полимера ДМФ при 20°, $\frac{\text{мл}}{\text{г}}$	Электропроводность полимера при 20°, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Концентрация неспаренных электронов, $\frac{\text{спин}}{\text{г}}$	Ширина ЭПР сигнала, эрст	Элемент. состав, %			
		общий	димеров	полимера						С		Н	
										найденно	вычислено	найденно	вычислено
ДМЭК	а	90,0	53,5	16,1	72,5:27,5	0,050	$< 10^{-16}$	$3,5 \cdot 10^{17}$	7,6	70,67	71,39	9,12	9,51
ДМЭК	б	86,2	53,0	15,2	73,2:26,8	0,051	$7,7 \cdot 10^{-14}$	$1,9 \cdot 10^{17}$	9,0	69,84	71,39	9,76	9,51
ДМЭК	в	29,0	22,0	4,0	72,0:28,0	0,050	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$3,8 \cdot 10^{17}$	8,3	69,98	71,39	9,63	9,51
ДМЭК	г	88,2	56,0	13,2	73,1:26,9	0,040	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{17}$	9,3	71,03	71,39	9,38	9,51
МЭК	а	25,3	—	22,0	—	0,065	$3,1 \cdot 10^{-15}$	$6,4 \cdot 10^{17}$	10,5	69,05	68,54	8,24	8,63
ПС	а	34,5	—	33,9	—	—	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{18}$	9,0	63,97	64,27	7,17	7,19

Аналогично проводили полимеризацию МЭК [5] и ПС (т. кип. $111^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4305). В случае ПС катализатор брали из расчета 0,5 мол. % от мономера.

В принятых условиях метиловый эфир [6] и ацетат ДМЭК [7], а также метил- [8] и диметилпропаргилкарбинолы [9] не полимеризуются и полностью возвращаются обратно.

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԼԿՈՀՈԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ ՆԻԿԵԼԻ ԽԵԼԱՏՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Հետազոտված է մի շարք α - և β -ացետիլենային ալկոհոլների և նրանց ածանցյալների պոլիմերացման հնարավորությունը նիկելի խելատների ներկայությամբ և ցույց է տրված, որ պոլիմերանում են միայն α -ացետիլենային ալկոհոլները: Նկատված է, որ դիմեթիլէթիլկարբինոլի դեպքում պոլիմերին զուգահեռ առաջացող իզոմերային դիմերների հարաբերությունը հաստատուն է և կախված չէ խելատառաջացնողից: Ուսումնասիրված են սինթեզված պոլիվինիլենների էլեկտրաֆիզիկական հատկությունները:

CONVERSION OF ACETYLENIC ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF NICKEL CHELATES

L. A. HAKOPIAN, S. G. GRIGORIAN and S. G. MATSOYAN

The possibility of polymerization of some α - and β -acetylenic alcohols and their derivatives in the presence of nickel chelates in pyridin solution has been studied. It has been shown that only α -acetylenic alcohols are able to polymerize. The formation of dimers together with the polymer in the case of dimethylethylnlcarbinol, is independent of the chelate forming agent. The electrophysical properties of the polyvinylenes have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Ա. Կухաճյան, Յ. Լ. Տարկիսյան, Կ. Տ. Ջլաբյան, ԶՕՐԽ, 8, 1119 (1972).
2. Լ. Ա. Ակոպյան, Տ. Գ. Գրիգորյան, Գ. Ա. Կухաճյան, Տ. Գ. Մաժոյան, ԶՕՐԽ, 9, 2004 (1973).
3. Լ. Ա. Ակոպյան, Տ. Գ. Գրիգորյան, Յ. Լ. Եգուրճյան, Տ. Գ. Մաժոյան, Կսոկոմոլ. սոյո, Ա17, 1072 (1975).
4. A. Syamal, J. Indian Chem. Soc., 44, 806 (1967); F. M. Ebel, T. I. Rihan, M. Hassan, Indian J. Chem., 4, 451 (1966); G. N. Tyson, S. C. Adams, J. Am. Chem. Soc., 62, 1228 (1940); L. Sacconi, P. Paoletti, J. Am. Chem. Soc., 79, 4062 (1957).
5. G. F. Henilton, W. S. Murray, J. Am. Chem. Soc., 64, 1220 (1942).
6. A. H. Կուժովսկ, ԶՕԽ, 21, 1462 (1951).
7. F. D. Bergman, D. F. Herman, J. Appl. Chem., 3, 42 (1953); C. A., 48, 4426 (1954).
8. A. A. Կերով, Կ. Ի. Կորփիրյեվ, Գ. Ի. Տեմով, ԶՕԽ, 27, 1176 (1957).
9. H. B. Henbest, E. R. H. Jones, J. M. S. Walls, J. Chem. Soc., 1949, 2696.