

ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИАЦЕТИЛЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Э. Л. САРКИСЯН, И. М. РОСТОМЯН и С. С. АРУСТАМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов,
 Ереван

Поступило 7 X 1975

Исследовано превращение диацетиленов под влиянием комплексов переходных металлов. Показано, что ДФДА, ДИА и ДМДА под влиянием ДАН превращаются в линейные полимеры. При модификации ДАН PPh_3 в случае ДФДА реакция направляется в сторону образования циклического тримера—1,2,4-трис(фенилэтинил)-3,5,6-трифенилбензола. Изучено превращение ДФДА в присутствии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ в различных растворителях. Показано, что применение ДМФА в качестве растворителя приводит к продуктам циклической олигомеризации.

Табл. 2, библиографические ссылки 19.

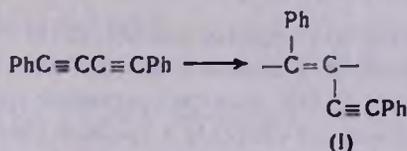
Данные, касающиеся каталитических превращений диацетиленовых углеводородов, в литературе немногочисленны.

В 1963 г. Хюбель с сотр. исследовали комплексообразование карбонила Со с диацетиленами. Наряду с комплексами были выделены олигомеры и полимеры диацетиленов [1]. Позже низкомолекулярные олигомеры диацетиленов были получены также на катализаторах Циглера-Натта [2]. Изучены продукты термического и каталитического превращения дифенилдиацетилена (ДФДА). При каталитической полимеризации образуется линейный полимер со структурой замещенного полиена, а при термической—лестничной структуры [3,4].

Нами предпринято систематическое изучение поведения диацетиленов под влиянием комплексов переходных металлов. Предполагалось, что по аналогии с циклотри- и тетрамеризацией ацетиленов подбор оптимальных условий каталитической циклотри- и тетрамеризации диацетиленов привел бы к необычайно легкому пути получения уникальных ароматических и циклических соединений с несколькими ацетиленовыми группами.

В качестве катализаторов были использованы различные металлоорганические производные Ni, Rh, π -аллильный комплекс никеля, которые, как известно, весьма активны в превращениях ацетиленов [5—7], комплекс Уилкинсона $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [8] и др.

Дифенилдиацетилен (ДФДА) под влиянием диаллилникеля—(π -алл) $_2$ Ni (ДАН) превращается в низкомолекулярный полимер со структурой замещенного полиена подобно описанному в [2,4].



При модификации каталитической системы трифенилфосфином (PPh₃) реакцию удастся направить в сторону циклической тримеризации, а именно, к получению 1,2,4-трис(фенилэтинил)-3,5,6-трифенилбензола с выходом 80%. Тримеризация идет строго избирательно, второй изомер (1, 3, 5) в продуктах реакции обнаружить не удалось (табл. 1).

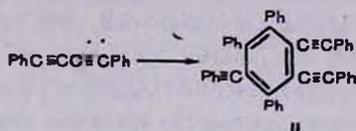


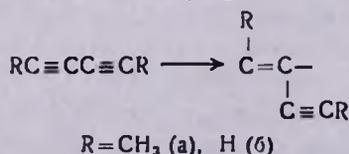
Таблица 1

Превращение диацетиленов под влиянием Ni(κ-алл)₂, I г диацетиленового углеводорода, 48 мл эфирного раствора ДАН с концентрацией 2,05·10⁻³ г/мл, 0,1 г PPh₃, 0,05 г NiBr₂(PPh₃)₂, 0,03 г NaBH₄ в 10 мл ТГФ, время — 3 часа

| Диацетилены | Каталитическая система | | Температура реакции, °С | Выход продуктов, % | |
|---|--|------------------|-------------------------|--------------------|----------|
| | катализатор | добавка | | II | полимера |
| C ₆ H ₅ C≡CC≡CC ₆ H ₅ | ДАН | — | 35 | — | 45 (I) |
| · | · | PPh ₃ | 35 | 80 | — |
| · | NiBr ₂ (PPh ₃) ₂ + NaBH ₄ | — | 60 | 92 | — |
| CH ₃ C≡CC≡CCH ₃ | ДАН | — | 20 | — | 65 |
| · | · | PPh ₃ | 20 | — | 50 |
| HC≡CC≡CH | · | — | 0 | — | 70 |
| · | · | PPh ₃ | 0 | — | 80 |

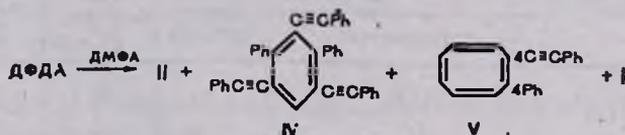
Выход циклотримера II доходит до 90% под влиянием каталитической системы NiBr₂(PPh₃)₂+NaBH₄, примененной ранее Люттингером для олигомеризации ацетилена и его производных [9].

Диметилдиацетилен (ДМДА) в присутствии ДАН превращается в неплавкий полимер, растворяющийся только в диметилформамиде (ДМФА), молекулярный вес, определенный вискозиметрическим методом, составляет 6000. Добавка трифенилфосфина в этом случае не меняет направления реакции. В ИК спектрах обоих полимеров имеются характерные полосы в областях 1100, 1010, 1006, 1640, 2230 см⁻¹, свидетельствующие о наличии в полимерной цепи сопряженных двойных связей и дизамещенного ацетилена [10].

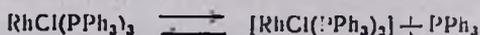


Диацетилен (ДИА) под влиянием ДАН, ДАН+PPh₃ и катализатора Люттингера превращается только в не растворимый в органических растворителях полимер. В ИК спектре полимера имеются характерные полосы для полисопряженной системы и тройной связи (1006, 1100, 1640, 3300 см⁻¹). Попытки получить растворимый полимер ДИА или направить превращение в сторону циклических олигомеров в присутствии Ni(II)+NaBH₄, а также комплексов Rh, не увенчались успехом. Во всех случаях получался нерастворимый и неплавкий полимер, аналогичный полученному на ДАН.

Интересные результаты по превращению ДФДА были получены при использовании катализатора Уилкинсона RhCl(PPh₃)₃ в различных растворителях. В ДМФА основными продуктами явились циклические олигомеры II и 1,3,5-трис(фенилэтинил)-2,4,6-трифенилбензол (IV) в соотношении 2:1. В небольшом количестве получен также линейный низкомолекулярный олигомер I с т. пл. 140—150°. Кроме того, выделен продукт ярко-желтого цвета с т. пл. 350°. Наличие в ИК спектре последнего полос в области 1630, 790 см⁻¹, характерных для циклооктатетраена [11], свидетельствует об образовании одного из возможных изомеров циклического гетрамера ДФДА.



Замена ДМФА в качестве растворителя спиртом привела к образованию линейного олигомера с т. пл. 230—235° при конверсии ДФДА—30% (табл. 2). Наличие в ИК спектрах полос поглощения в областях 1025, 1660, 2214 см⁻¹ свидетельствует о полисопряженной структуре с висячими замещенными ацетиленовыми группами. В бензоле, толуоле и хлороформе катализатор Уилкинсона RhCl(PPh₃)₃ не активен—исходный мономер возвращается неизменным. Известно, что при растворении комплекса RhCl(PPh₃)₃ в бензоле и хлороформе происходит отщепление PPh₃ по схеме [12,13]:



Полученный бис-фосфиновый комплекс Rh, по-видимому, не активен. Известно также, что добавка большого количества PPh₃ направляет реакцию в сторону образования исходного комплекса [13]. Поэтому превращение ДФДА в таких растворителях, как бензол и толуол, проводили с добавкой PPh₃. Полученные олигомеры имели т. пл. 245—255 и 145—150°. Таким образом, применение катализатора Уилкинсона в растворителях, кроме ДМФА, превращает ДФДА в линейные олигомеры с различным молекулярным весом, со структурой линейного полиена с висячими дизамещенными ацетиленовыми группами I. Специфическое

поведение $RhCl(PPh_3)_3$ в ДМФА, по всей вероятности, объясняется образованием нового комплекса, описанного в [14].



VI

Действительно, превращение ДФДА в присутствии VI, полученного по [14], привело к аналогичным результатам.

Таблица 2

Превращение ДФДА под влиянием $RhCl(PPh_3)_3$. Растворитель — 15 мл, PPh_3 — 0,1 г, ДФДА — 1 г, $RhCl(PPh_3)_3$ — 0,1 г, время — 6 час

| Растворитель | Добавка к катализатору | Выход продуктов, % | | | |
|-------------------|------------------------|--------------------|----|----|---|
| | | I | II | IV | V |
| ДМФА | — | 10 | 40 | 20 | 7 |
| Диметилсульфоксид | — | — | 10 | 1 | — |
| Спирт | — | 30 | — | — | — |
| Бензол | — | — | — | — | — |
| " | PPh_3 | 30 | — | — | — |
| Толуол | PPh_3 | 35 | — | — | — |
| Диоксан | — | 25 | — | — | — |

Экспериментальная часть

Дифенилдиациетилен и диметилдиациетилен получали окислительной димеризацией фенилацетилена и метилацетилена [15], диациетилен—дегидрохлорированием 1,4-дихлорбутина-2 [16]. Катализатор $RhCl(PPh_3)_3$ получали по методике [8], диаллилникель — по методу Вилке [17], $(PPh_3)_2NiBr_2$ — по [18].

Превращение диацетиленов под влиянием ДАН. К 48 мл эфирного раствора ДАН (с конц. $2,05 \cdot 10^{-3}$ г/мл) прибавляли 0,1 г PPh_3 . Каталитическую смесь перемешивали 30 мин., при этом желтый цвет раствора переходит в красный. а) К полученному катализатору добавляли 1 г ДФДА при температуре кипения эфира, перемешивали 3 часа и оставляли стоять на 24 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси бензол—гептан (1:1). Получено 0,8 г (80%) 1,2,4-трис(фенилэтинил)-3,5,6-трифенилбензола (II) с т. пл. 222—223° [2, 19]*.

Аналогично проведено превращение ДФДА без PPh_3 . К 48 мл эфирного раствора ДАН при 20° добавлен 1 г ДФДА. Получено 0,45 г крис-

* В этом и во всех последующих опытах продукты реакции идентифицированы с заведомо известными образцами (приготовленными по [1, 2, 19]) на основании данных ИК спектров и отсутствия депрессии температуры плавления проб смешения.

таллического продукта с т. пл. 150—160°, идентичного с низкомолекулярным линейным олигомером, описанным в [2].

б) К 48 мл раствору ДАН+0,1 г PPh_3 при 20° добавляли 1 г ДМДА и перемешивали 3 часа. Выпавший осадок промывали эфиром и высушивали в вакууме. Получено 0,5 г (50%) нерастворимого полимера.

В аналогичных условиях из 2 г ДМДА на ДАН без PPh_3 получено 0,65 г растворимого в ДМФА светло-коричневого порошка.

в) Через каталитический раствор 48 мл ДАН+0,1 г PPh_3 при 0° пропускали 1 г диациллена в течение 30 мин. и перемешивали при этой температуре 2,5—3 часа. Получено 0,8 г коричневого, рыхлого, неплавкого и нерастворимого полимера. В аналогичных условиях из 1 г ДИА без PPh_3 получено 0,7 г нерастворимого полимера.

Преобразование ДФДА на каталитической системе $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{NaBH}_4$. В 15 мл ТГФ растворяли 0,076 г $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ в инертной атмосфере добавляли 0,038 г NaBH_4 и через 10—15 мин. 1 г ДФДА. Реакционную смесь перемешивали 3 часа при температуре кипения ТГФ, удаляли ТГФ и добавляли 30 мл эфира. Выделено 0,92 г (92%) кристаллов II с т. пл. 222—223° (бензол-гептан).

Преобразование ДФДА в присутствии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. а) К 0,1 г $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ в 15 мл ДМФА добавляли 1 г ДФДА. Кипятили реакционную смесь при 150° 6 час. После охлаждения и добавления к реакционной массе эфира, осаждается 0,07 г ярко-желтых кристаллов с т. пл. 350°. Из маточного раствора выделено 0,4 г II с т. пл. 225° (бензол-гептан), 0,17 г IV с т. пл. 288—290°, (диоксан-этилацетат) и 0,1 г продукта с т. пл. 150—160°, который растворим в эфире, осаждается гептаном. Конверсия ДФДА составляет 74%.

б) К 0,1 г $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, растворенного в 15 мл бензола, добавляли 0,1 г PPh_3 , перемешивали 15 мин. и добавляли 1 г ДФДА. Кипятили 6 час. при температуре кипения бензола. После охлаждения реакционной массы отгоняли бензол. Полученную вязкую массу растворяли в эфире, выделили 0,17 г продукта, не растворимого в эфире, с т. пл. 245—255°, идентичного полимеру, описанному в [2]. Из маточного раствора выделено 0,15 г продукта с т. пл. 140—150°.

г) Аналогичный опыт провели в толуоле с добавкой PPh_3 . Получено 0,22 г продукта с т. пл. 240—250° и 0,15 г с т. пл. 140—150°.

д) К 0,1 г $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ добавляли 15 мл спирта и 1 г ДФДА. Нагревали на водяной бане при температуре кипения спирта 6 час. После удаления спирта и добавления эфира получено 0,3 г не растворимого в эфире линейного продукта с т. пл. 230°, M 1150.

ԳԻԱՅԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ
ՎԱԼԵՆՏԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ ԲԻՆԵՅՈՂ ՄԵՏԱԳՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Է. Լ. ՍԱՐԿՅԱՆ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ Լ Ս. Ս. ԱՐՈՒՍՏԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված են դիացետիլենների փոխարկումները փոփոխական վալենտականություև ունեցող մետաղների կոմպլեքսների ներկայությամբ:

Որպես կատալիտիկ սիստեմներ օդտազործված են $(\pi\text{-ալիլ})_2\text{Ni}$, $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ վերականգնող ազնեւի՝ NaBH_4 հետ և վիլկինսոնի կատալիզատորը՝ $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$: Կախված մոնոմերի կառուցվածքից և ռեակցիայի պայմաններից ստացվում են ցիկլիկ օլիգոմերներ կամ պոլիմերներ:

THE TRANSFORMATION OF DIACETYLENES UNDER THE ACTION OF TRANSITION METAL COMPLEXES

G. A. CHUKHAJIAN, E. L. SARKISSIAN, I. M. ROSTOMIAN
and S. S. ARUSTAMIAN

The conjugated diacetylenes of the general formula $\text{R}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}$, where $\text{R}_1=\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , undergo transformation in the presence of catalytic amounts of *bis*- $(\pi\text{-allyl})_2(\text{DAN})$, a nickel complex consisting of $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ salts and the reducing agent (NaBH_4), a Wilkinson catalizer $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Linear polymers of cyclic oligomers are obtained depending on the structure of the monomer and the reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Habel, R. Merenyl, J. Chem. Ber., 94, 2829 (1961).
2. A. Teyssie, A. C. Korn Clrard, J. Pol. Sci., 2, 2849 (1964).
3. Б. Э. Давыдов, Т. Н. Демидова, Ф. М. Насиров, Р. Н. Пирцхалава, Л. Д. Розенштейн, Электрохим., 1965, 876.
4. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, Р. Р. Шифрина, Высокомол. соед., А8, 2219 (1967).
5. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, И. М. Ростомян, Высокомол. соед., Б15, 263 (1973)
6. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, И. М. Ростомян, Тезисы докладов XV Международного конгресса по координационной химии, М., 2, 617 (1973).
7. П. М. Мейтлиц, ЖВХО им. Менделеева, 17, 403 (1972).
8. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Yong, G. J. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1711.
9. L. V. Luttinger, J. Org. Chem., 87, 1591 (1962).
10. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Ю. Л. Фролов, И. Д. Калихман, Т. И. Юшманова, Высокомол. соед., А11, 655 (1969).
11. J. R. Leto, M. F. Leto, J. Am. Chem. Soc., 83, 2944 (1961).
12. Аспекты гомогенного катализа, под. ред. Р. Уго, Изд. «Мир», 1973, стр. 78.
13. Ю. К. Кукушкин, Н. Д. Рубцова, М. М. Сингх, ЖНХ, 15, 1879 (1970).
14. A. Rusina, A. Vichek, Nature, 206, 295 (1965).
15. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, Изд. «Наука», М., 1967, стр. 252.
16. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданов, Химия диацетилена, Изд. «Наука», М., 1971.
17. Г. Вилке, Усп. хим., 33, 87 (1964).
18. L. Venanzi, J. Chem. Soc., 1958, 719.
19. A. Y. Chalk, R. K. Jerussl, Tetrah. Lett., 1972, 61.