

УДК 547.314.2:547.212

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТИОННЫХ *бис*-АРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ж. И. АБРАМЯН, В. П. КУКОЛЕВ, Г. А. ГЕВОРКЯН,
 Г. М. ТОНЯН и Л. Н. МЕЛКОНЯН

НПО «Наврят»

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 12 X 1975

Исследованы превращения ацетиленовых соединений под влиянием гомогенных катионных *бис*-ареновых комплексов Co, Ni, Pd, Cu типа $M^+(AlCl_4)_n-2Ag$ (где $n = 1, 2$). Комплексы этих типов обладают высокой активностью и в зависимости от природы переходного металла и структуры ацетиленового соединения катализируют полимеризацию алкинов или их арилирование. В случае комплекса меди удалось выделить промежуточно образовавшийся π -комплекс.

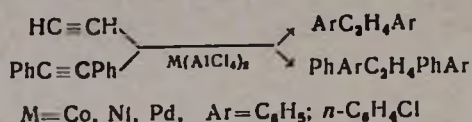
Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Катионные производные ареновых комплексов переходных металлов отличаются особой стабильностью и доступностью. Структура их достаточно хорошо изучена на примерах комплексов Co, Pd, Cu и Ag [1—3]. Однако каталитические свойства их практически не изучены — лишь комплексы кобальта и никеля использовались в качестве катализаторов полимеризации бутадиена [4].

Настоящая работа посвящена изучению каталитической активности катионных *бис*-ареновых комплексов некоторых металлов на примере превращения ацетиленовых соединений.

Арилирование ацетиленов

Ацетилен под влиянием гомогенных растворов *бис*-ареновых комплексов кобальта и никеля $Co(AlCl_4)_2 \cdot 2C_6H_6$ и $Ni(AlCl_4)_2 \cdot 2C_6H_6$ в бензоле избирательно арилируется с образованием 1,2-дифенилэтана, толан в этих условиях превращается в *симм*-тетрафенилэтан. В хлорбензольном растворе этих комплексов ацетилен образует 1,2-*бис*-(4-хлорфенил)этан. Во всех случаях образование других продуктов превращений алкинов не наблюдается. Общий выход продуктов арилирования (в пересчете на исходный алкин) составляет 50—60%.



Известно, что взаимодействие ацетилена с бензолом (хлорбензолом) в присутствии только AlCl_3 приводит к образованию смеси продуктов: стирола, антрацена, полимеров формулы $(\text{CH})_n$ и несимметричного дифенилэтана [5] (дихлордифенилэтана [6]).

Таблица 1

Арирование ацетилена в присутствии $\text{Pd(AlCl}_4)_2$
(70°, расход ацетилена 1 л/час)

Ar	Продукт	Выход, %	C, %		H, %		Cl, %		Т. пл., °C
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
Бензол	1,2-дифенилэтан	38	93,0	92,3	6,9	7,1	—	—	49—50
Хлорбензол	1,2-бис-мета(хлорфенил)этан	74	66,9	66,1	4,7	5,0	28,0	28,9	96—97
Толуол	1,2-бис-мета(толил)этан	64	92,0	91,4	7,8	8,3	—	—	—
Анизол	1,2-бис-мета(метоксифенил)этан	11	78,5	77,3	7,0	7,4	—	—	40

* Выход в пересчете на затраченный ацетилен.

Дальнейшие исследования показали, что арирование ацетилена наиболее гладко протекает в присутствии комплексов палладия типа $\text{Pd(AlCl}_4)_2\text{Ar}$ (табл. 1). Описанные методы каталитического синтеза диарил(тетраарил)этанов прямым арированием ацетиленов могут представить интерес для синтетической органической химии.

Полимеризация ацетиленов

Если тройная связь сопряжена с одной или двумя винильными или изопропенильными группами направление реакции меняется—вместо арирования происходит быстрая полимеризация.

При взаимодействии винилацетилена (ВА) с катионными комплексами переходных металлов в гомогенных растворах образуются как растворимые, так и нерастворимые полимеры. Наибольший выход растворимого продукта наблюдается в толуольном растворе $\text{Co(AlCl}_4)_2$ (табл. 2, рис.). Получение растворимого полимера ВА может представить практический интерес. Известно, что в присутствии катализаторов Циглера-Натта винилацетилен превращается в замещенные бензолы [7]. Попытки заподимеризовать винилацетилен под действием AlCl_3 и BF_3 не увенчались успехом [8]. Шостаковскому с сотр. [9] удалось осуществить полимеризацию винилацетилена в присутствии обычных

катализаторов катионной полимеризации (F_3CCOON) лишь с применением большого количества катализатора, достигающего до 50% веса мономера. Максимальный выход полимера при этом составляет 20%, а продолжительность опыта от 24 до 2000 час.

Таблица 2

Полимеризация ВА под действием катионных бис-ареновых комплексов
(20 мл кат. р-ра, при -10° , 20 мл ВА, 1 час.)

Комплекс	Конц. кат-ра, ммоль/л	Выход полимеров, г/моль кат-ра						Общий вы- ход ПВА, % (в сред- нем)
		толуол		бензол		хлорбензол		
		р	н	р	н	р	н	
Co(AlCl ₃) ₂	11,20	1550	2650	155	4000	120	4000	50
Ni(AlCl ₃) ₂	7,50	—	2800	следи	200	80	3100	40
Ni(AlCl ₃) ₂	5,70	—	1300	—	1550	—	1440	25
Pd(AlCl ₃) ₂	2,27	—	—	100	1840	100	2000	20

р — растворимый, н — нерастворимый.

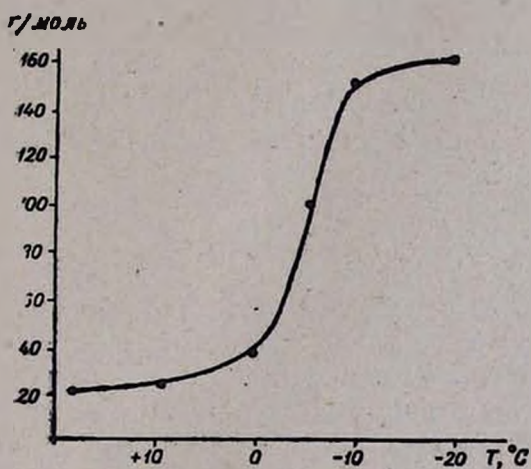


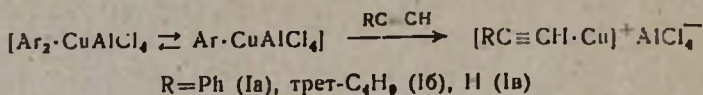
Рис. Зависимость выхода растворимого поливинилацетилена от температуры в толуоле.

Изопропенилацетилен в присутствии бис-аренового комплекса никеля превращается в нерастворимый полимер светло-коричневого цвета. Определенный интерес представляет полимеризация дивинилацетилена (ДВА), осуществляемая в гомогенных растворах комплексов никеля и кобальта в мягких условиях. ДВА с трудом подвергается полимеризации под влиянием катионных катализаторов, выходы полимеров не превышают 10%. Широко известна лишь термическая полимеризация ДВА [10]. В гомогенных растворах комплексов кобальта (в бензоле, толуоле, хлорбензоле) ДВА легко превращается в труднорастворимый в органических растворителях, неплавящийся и невзрывающийся поли-

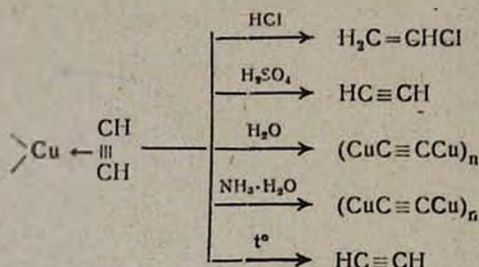
мер светло-коричневого цвета. Выход полимера составляет 55%. Под влиянием никель-аренов ДВА превращается в полимер почти нацело. Полимер имеет сшитую структуру с густой пространственной сеткой. Аналогично полимеризуется и винилизопропенилацетилен.

Выделение катионных π -ацетиленовых комплексов меди

При взаимодействии ацетилена и его алкил-, арилипроизводных с катионными бис-ареновыми комплексами меди в среде ароматического растворителя удается выделить вещества, содержащие координированные с исходным металлом молекулы ацетиленов.



При действии на комплекс ацетилена с медью (Iv) HCl получается винилхлорид, обработка же концентрированной серной кислотой приводит к элиминированию ацетилена.



Приведенные на схеме превращения подтверждают π -характер связи ацетилен—медь в этих комплексах. Образование σ -ацетиленида меди из π -комплекса под действием воды и аммиака происходит, по-видимому, в результате внутримолекулярного превращения π -ацетиленового комплекса в определенном интервале pH среды. При взаимодействии ацетилена с катионным ареновым комплексом меди, содержащем $AlBr_4^-$ -анион, в отличие от $CuAlCl_4Ar$ было идентифицировано вещество полимерного характера ($M=1700$). Таким образом, можно считать установленным, что первой стадией превращения ацетилена под влиянием катионных ареновых комплексов переходных металлов является образование π -комплекса ацетилена с центральным атомом.

Экспериментальная часть

Гомогенный бис-ареновый комплекс типа $M(AlCl_4)_2 2Ar$ ($M=Ni, Co$; Ar =бензол, толуол, хлорбензол) получался 2-часовым кипячением 0,002 моля MCl_2 , 0,01 моля $AlCl_3$ в ароматическом растворителе в атмосфере азота, с последующим фильтрованием в сосуде Шленка [2].

Ареновый комплекс меди типа CuAlX_4Ag получался 2-часовым перемешиванием 1,1 моля CuX , 1 моля возогнанного AlX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br) и 2 молей толуола (бензол) в атмосфере азота с последующим фильтрованием в камере азота [3].

Методика проведения арилирования. В предварительно продутую сухим азотом колбу помещают определенное количество катализатора в растворителе и пропускают ацетилен (добавляют толан) в течение 2 час. при комнатной температуре. По окончании опыта прибавляют 10% раствор HCl в изопропиловом спирте, фильтруют; на фильтре остается осадок—полимер. Из фильтрата экстрагированием эфиром выделяют органический слой, из которого спиртом осаждают соответственно дифенилэтан (т. пл. 50° , выход 56%), тетрафенилэтан (т. пл. 198° , выход 60% [11, 12]) и другие продукты арилирования, приведенные в табл. 1.

Нерастворимый ПВА—светло-коричневый или серый порошок, ИК спектр свидетельствует о линейной полимеризации ВА по $\text{C}\equiv\text{C}$ (1600, 1010 см^{-1}).

Растворимый ПВА—желтый порошок, хорошо растворим в хлорированных углеводородах и не теряет растворимости при выдержке на воздухе в течение 20 дней. Молекулярный вес (криоскопия в бензоле) 1400. $T_{\text{разм.}}$ 110° . Устойчивость до $300\text{--}400^\circ$. ИК спектр ПВА, см^{-1} : слабые полосы при 3300 (конечн. $\text{C}\equiv\text{C}$); 1950 (аллен. группа), поглощение в области 770, 1700, широкий максимум в области 1600—1700 (сопряж. двойная связь). Обнаруживаются полосы насыщенной группы ($-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$). Полученный полимер по своей структуре аналогичен описанному в [9].

Ацетиленовые комплексы I (а-в). К 10 мл гомогенного раствора аренового комплекса меди (содержание меди 0,1 мг/мл) при -10° добавляют 1 мл фенил- или трет-бутилацетилена. Происходит бурная реакция. Через 30 мин. при -10° добавляют 30 мл абс. эфира. В случае фенилацетилена выпадает осадок серого цвета, в случае трет. бутилацетилена—сиреневого цвета, переходящего постепенно в голубой.

Комплексы. Ia. Найдено %: Cu 18,0. $\text{C}_8\text{H}_6\text{AlCl}_4\text{Cu}$. Вычислено %: Cu 19,1. **Iб.** Найдено %: Cu 20,0. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{AlCl}_4\text{Cu}$. Вычислено %: Cu 20,3. Грязно-желтого цвета, начинает выпадать при комнатной температуре при пропускании ацетилена через толуольный раствор CuAlCl_4 в течение 2 час. Не прекращая пропускания ацетилена, раствор охлаждают до -30° , прибавляют 30 мл гептана, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают в вакууме. Найдено %: Cu 25,0. $\text{C}_2\text{H}_2\text{AlCl}_4\text{Cu}$. Вычислено %: Cu 24,7.

При взаимодействии CuAlBr_4Ag с ацетиленом, идет бурная реакция. Появляется осадок красного цвета. Осадок отфильтровывают, промывают 30 мл абс. эфира, высушивают в вакууме. Найдено %: Cu 15,6. $\text{C}_2\text{H}_2\text{AlBr}_4\text{Cu}$. Вычислено %: Cu 14,6.

Химические превращения π -ацетиленового комплекса меди (Iв). а. К 0,1 г комплекса в инертной атмосфере добавляют 1 мл HCl . Выделив—

шийся винилхлорид идентифицирован на хроматографе при 53° и давлении 0,587 ат.

б. К 0,1 г комплекса добавляют 5 мл сцинтиляционного толуола, смесь нагревают до 40° . Выделившийся ацетилен идентифицируют хроматографически.

в. К 0,1 г комплекса прибавляют 1 мл конц. H_2SO_4 . Выделившийся ацетилен идентифицируют хроматографически.

г. К 0,1 г комплекса прибавляют 1 мл воды, идет бурная реакция. Сразу выпадает красный ацетиленид меди, который при добавлении HCl разлагается, выделяя ацетилен, а при добавлении воды или водного аммиака не изменяется. При нагревании до 120° взрывается.

д. К 0,1 г ацетиленового комплекса прибавляют 1 мл водного аммиака. Как и в предыдущем случае, сразу образуется красный ацетиленид меди.

е. 0,2 г сухого комплекса нагревают от 40 до 140° . Выделившийся ацетилен количественно улавливают раствором Илосвая в виде красного ацетиленида меди. Выход Cu_2C_2 0,37 г.

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ ՄԵՏԱԴՆԵՐԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ԲԻՍ-ԱՐԵՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Գ. Ա. ԶՈՒՆԱԶՅԱՆ, Ժ. Ի. ԱՐԲԱՆԱՄՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ,
Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Գ. Մ. ՏՈՆՅԱՆ և Լ. Ն. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Օգտագործվել են որոշ մետաղների բիս-արենային կատիոնային կոմպլեքսները $M^+(AlCl_4)_n \cdot 2Ar$ ($n = 1, 2$): Այս տիպի կոմպլեքսները ցուցաբերում են բարձր ալկտիվություն և կախված մետաղի ընտրությունից և ալկինային միացության կառույցից տեղի է ունենում օգտագործվող ալկինի պոլիմերում կամ արիում:

TRANSFORMATIONS OF ACETYLENIC COMPOUNDS UNDER THE ACTION OF CATIONIC *bis*-ARENE COMPLEXES OF TRANSITION METALS

G. A. CHUKHAJIAN, Zh. I. ABRAMIAN, V. P. KUKOLEV,
G. A. GEVORKIAN, G. M. TONJAN and L. N. MELKONIAN

$M^+(AlCl_4)_2Ar$ and $M^+(AlCl_4)_n \cdot 2Ar$ type cationic *bis*-arene complexes of certain metals (Co, Ni, Mo, Cu, Pd) have been investigated. Complexes of this type exhibit high reactivity, and polymerization or arylation of the alkyne in question may occur depending on the nature of the transition metal and the structure of the acetylenic compounds.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Ballas, H. E. Mare, D. O. Schissler, J. Polym. Sci., 1965, 2243.
2. A. Allegra, A. Fettromanti Casagrande, A. Immirzi, Z. Poru, A. Vitulli, J. Am., Chem. Soc., 92, 289 (1970).
3. R. W. Turner, E. L. Amma, J. Am. Chem. Soc., 88, 1877 (1966).
4. Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, Изд. АН СССР, М., 1968.
5. J. S. Reichert, G. A. Nieuwland, C. r., 180, 2000 (1924).
6. G. Varet, A. Wienne, C. r., 104, 1375 (1887).
7. F. W. Hoover, O. W. Webster, G. Handy, J. Org. Chem., 26, 2234 (1961).
8. C. Price, T. E. Nekson, J. Polym. Sci., 41, 445 (1959).
9. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшмикова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихан, Высокомолекул. соедин., 13, 569 (1971).
10. И. М. Долгопольский, А. Л. Лабукин, Н. С. Лебедев, Ш. А. Бабаян, Л. П. Мальшина, Лак этиноль, Госхимиздат, М., 1963.
11. J. S. Reichert, J. Am. Chem. Soc., 45, 3090 (1923).
12. Словарь орг. соедин., т. 3, ИЛ, М., 1949, стр. 736.