

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВ  
 В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Т. С. ЭЛБАКЯН и Л. И. САГРАДЯН

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван  
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

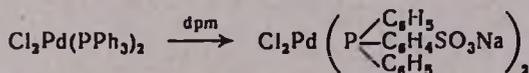
Поступило 23 V 1980

Известно, что циклическая и линейная олигомеризация или полимеризация ацетиленов проводится под влиянием металлоорганических катализаторов типа Циглера-Натта, нульвалентных производных переходных металлов или их хелатов. Учитывая металлокомплексный характер катализа, во всех случаях обязательным условием процесса является полное исключение влаги и кислорода.

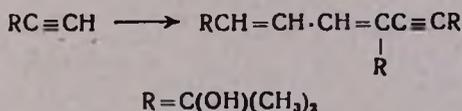
Недавно Уилкинсон и др. [1,2] описали получение водорастворимых фосфиновых комплексов переходных металлов и показали, что в присутствии этих катализаторов гидрирование олефинов, в отличие от обычных фосфиновых комплексов, можно проводить в водной среде.

Нами было показано, что с применением водорастворимых фосфиновых комплексов переходных металлов олигомеризацию ацетиленовых соединений с успехом можно проводить в воде.

1) *3-Метил-1-бутин-3 (ДЭК)* при нагревании в воде в присутствии водорастворимого комплекса палладия, полученного реакцией обмена  $PPh_3$  с дифенилфосфинобензол-*m*-сульфонатом (dpm) натрия [3],



подвергается олигомеризации с образованием линейного тримера. (табл. 1)



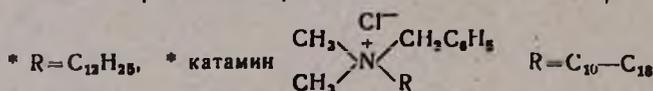
Из данных табл. 1 следует, что при увеличении количества катализатора и с применением добавок конверсия мономера увеличивается. Значительное увеличение активности катализатора наблюдается при исполь-

зовании в качестве добавки диэтиламина. Меркаптан с длинной угле-  
родной цепочкой, напротив, несколько снижает превращение мономера.

Таблица 1

Превращение ДЭК под влиянием водорастворимых комплексов.  
Взято 5 мл ДЭК, 5 мл  $H_2O$ . Время реакции 2 ч, температура  $90^\circ$ ,  
соотношение катализатор : добавка. 1 : 1

Катализатор	Кол-во катализатора, г	Добавка	Общая конверсия, %	Выход линейного тримера, %
$Cl_2Pd(dpm)_2$	0,05	—	50,0	70
.	0,20	—	62,8	10
.	0,05	*RSH	35,0	13
.	0,05	**катамины АБ	82,0	54
.	0,05	диэтиламин	100,0	84
$ClRh(dpm)_2$	0,05	—	8,7	



Комплекс родия, аналогично фосфиновому комплексу палладия, проявляет меньшую активность в процессе олигомеризации ацетиленового спирта.

*Выделение и идентификация продуктов реакции.* После окончания реакции, реакционную смесь охлаждают, отделяют органический слой, выпаривают его досуха в вакууме и добавляют эфир. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровывают. Полученный белый кристаллический продукт, т. пл.  $150-151^\circ$  (толуол, спирт—вода, 1:2), м. вес 252 (масс-спектрокопия), что соответствует тримеру ДЭК, описанному в [4]. Для доказательства линейной структуры тример был подвергнут щелочному расщеплению с образованием ацетона, аналогично [5]. Наряду с линейным тримером из эфирного фильтрата осаждением гептаном выделено небольшое количество димера ДЭК и низкомолекулярных олигомеров линейного строения.

2) *Фенилацетилен*—водный раствор  $Cl_2Pd(dpm)_2$  проявляет высокую каталитическую активность и в превращении фенилацетилена (табл. 2)

Таблица 2

Превращение фенилацетилена на водорастворимых комплексах. Взято 5 мл фенилацетилена, 5 мл  $H_2O$ .  
Температура реакции  $90^\circ$

Катализатор	Кол-во катализатора, г	Время, ч	Общая конверсия, %
$Cl_2Pd(dpm)_2$	0,05	2	36,0
.	0,05	4	50,0
.	0,05	6	62,3
.	0,20	4	100,0
$ClRh(dpm)_2$	0,05	4	13,7

По окончании реакции отделяют органический слой, освобождают его от остатков не вошедшего в реакцию мономера и растворяют в бензоле. Дробным осаждением бензольного раствора в гексане выделены продукты превращения фенилацетилена—полифенилацетилены. Это порошки от светло- до темно-коричневого цвета, т. разм. 178—180°, мол. вес 1060 [6]. Как видно из табл. 2, с увеличением времени и количества используемого катализатора возрастает конверсия исходного мономера.

Родиевый катализатор, как и в случае ацетиленового спирта, каталитически менее активен.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nou. de chemie*, 2, 137 (1978)
2. А. С. Беренблум, Т. В. Туркова, Н. И. Мусеев, *Коорд. химия*, 5, 773 (1978).
3. Sten Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1958, 276.
4. H. Singer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 849.
5. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Л. М. Давтян, С. С. Арустамян, Л. Н. Мелкоян, *Арм. хим. ж.*, 28, 758 (1975).
6. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Т. Асеев, И. М. Щербакова, *ВМС*, 6, 1773 (1964).