

կապին, որը բերում է տեղակալված պրոպենիլամինների ածանցյալների առաջացմանը: Քննարկված են ստացված նյութերի IR, ՊՄՌ, մասս-սպեկտրները:

ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

XVI. INTERACTION OF ALCOHOLS AND CYCLIC AMINES WITH HYDROCHLORIDES OF α,β -UNSATURATED IMINES

G. K. AYRAPETIAN and E. A. MARKARIAN

The addition of nucleophilic alcohols and cyclic amines to the C=C bond of Hydrochlorides of α,β -unsaturated imines leading to the formation of substituted propenylamine derivatives has been investigated.

The IR, mass and PMR spectra of the synthesized compounds have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Авт. свид. СССР № 586163 (1977), Бюлл. изобр. № 48 (1977).
2. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 28, 317 (1975).
3. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 30, 739 (1977).
4. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1977, стр. 240.
5. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 31, 757 (1978).
6. S. Pfeifer, G. Behnsen, L. Kühn, R. Kraft, Pharmazie, 27, 739 (1972).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 742— (1982 б.)

УДК 546.68=546.92 : 547.315.26 : 1113

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОИДДИЕНОВ К НУЛЬВАЛЕНТНЫМ КОМПЛЕКСАМ ПАЛЛАДИЯ

Э. К. ЭВОЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 III 1982

Изучено взаимодействие нульвалентных комплексов палладия с некоторыми галонддиенами, в результате которого происходит окислительное присоединение палладиевого комплекса к галонддиенам.

Установлено, что в полученных комплексах диеновые лиганды связаны с палладием одновременно π - и σ -связями.

Библ. ссылок 9.

Ранее нами было установлено, что при взаимодействии комплексов нульвалентного палладия с ацетиленовыми соединениями происходит окислительное присоединение последних к металлу с образованием этинилгидридных комплексов [1].

Нас интересовало поведение подобных комплексов при взаимодействии с галонддиенами. Известно, что фосфиновые комплексы палладия

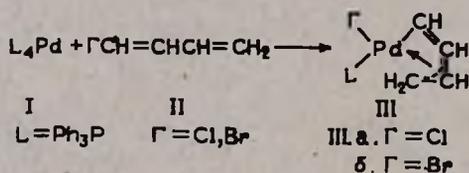
в отдельности или в сочетании с добавками являются эффективными катализаторами димеризации и олигомеризации диенов [2].

О поведении галоиддиенов под влиянием Pd-комплексов в литературе нет данных. В [3] описана хорошо известная реакция получения октадиенолов из диенов в присутствии Pd-катализаторов в сочетании с трифенилфосфином, где в числе диенов упоминается и хлоропрен (по-видимому, β -хлоропрен).

Нами изучено взаимодействие L_4Pd с α - β -хлоропреном и α -бромопреном. Реакции проводились в растворителе и без растворителя, в мягких условиях. При смешении L_4Pd ($L=Ph_3P$) с α -галоиддиенами сначала происходит растворение L_4Pd в реакционной смеси как при применении растворителя, так и без него, затем из образовавшегося красно-коричневого раствора выпадает желтый рыхлый осадок, который выделяется и промывается эфиром. На воздухе он устойчив, в большинстве органических растворителей не растворяется, кроме хлороформа и диметилформамида. Все комплексы, полученные из галоиддиенов, неплавки, разлагаются выше 280—300°.

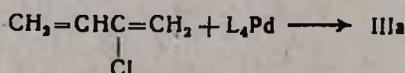
Элементный анализ полученных продуктов показывает наличие галонда, Ph_3P , диена и Pd в соотношении 1:1:1:1. Физические и химические исследования структуры полученных желтых комплексов свидетельствуют о том, что получаются продукты окислительного присоединения галоиддиенов к фосфиновому комплексу палладия. В ИК спектрах этих продуктов имеются характерные для π -аллильной группы полосы поглощения (3040 ν_{CH_2} , 3010 ν_{CH} , 1450 ω_{CC} , 1390 δ_{CH_2} , 1020 ω_{CC} , 760 ν_{CH_2} , 510 $cm^{-1} \Delta_{CCC}$) [4].

Одновременно в спектрах четко выражена область поглощения Pd-C связи (530—550 cm^{-1}) [5]. В ИК спектрах отсутствуют поглощения, характерные для C-галонд связи. Эти данные совпадают с ИК спектральными данными, описанными в литературе для Pd- π -аллильных и Pd- π -кrotилхлоридных комплексов. Таким образом, полученные комплексы—это продукты окислительного присоединения галоиддиенов к L_4Pd с образованием связи Pd—Г и Pd—C.

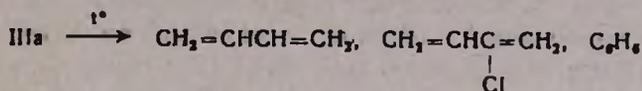


Высокая устойчивость комплексов объясняется связыванием диена в комплекс как π -, так и σ -связями, что хорошо совпадает с литературными данными, согласно которым наиболее устойчивые ковалентные связи углерод-переходный металл образуются лишь в смешанных комплексах [6].

Аналогичный комплекс образуется и при взаимодействии L_4Pd с β -хлоропреном.

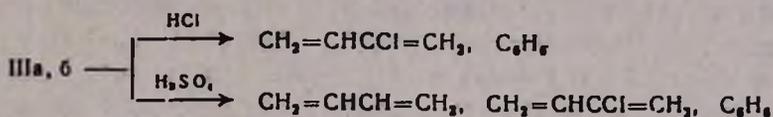


Предложенная структура подтверждается также химическими превращениями полученных комплексов. При нагревании комплексов в инертной атмосфере выше 300° они распадаются с выделением бутадие-на и в значительно меньших количествах β-хлоропрена и бензола.

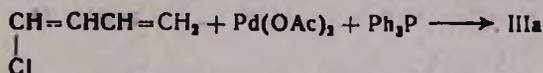


Отдельными опытами установлено, что бензол выделяется в результате разложения Ph_3P группы.

Комплексы III (а и б) подвергались и кислотному разложению.



Комплекс IIIa получен также при прямом взаимодействии ацетата палладия, трифенилфосфина и α-хлоропрена в среде этилового спирта. Выделенный оранжево-желтый мелкокристаллический продукт химическими и физическими свойствами полностью идентичен описанному комплексу. Характерные области поглощения в ИК спектрах хорошо совпадают.



Экспериментальная часть

Исходные вещества получены по методикам: $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ —по [7], $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ —по [8], α-хлоропрен и α-бромопрен—по [9], β-хлоропрен заводской, высушенный на CaCl_2 , перегнаный.

ИК спектры сняты в вазелиновом масле, на UR-10.

Продукты термического разложения идентифицированы на хроматографе «Цвет-102», на колонке 5% ПЭГ—сбацинат и 5% ПЭГ—ади-пинат на диатомитовом кирпиче. Газ-носитель—азот.

Методика проведения опытов

Взаимодействие α-хлоропрена с $L_4\text{Pd}$. В 100 мл колбу помещали 0,25 г (0,0002 моля) $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$, прибавляли 4,8 г (0,55 моля) α-хлоропрена. Колбу интенсивно встряхивали до тех пор, пока $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ полностью растворялся, и оставляли на ночь при комнатной температуре. На следующий день образовавшийся осадок фильтровали через стеклянный фильтр № 4, промывали эфиром и высушивали на воздухе. Выход 95—96% (в пересчете на трифенилфосфин). $T_{\text{разл.}}$ 290—300°. Найдено %: С 62,4; Н 4,2; Cl 9,2; Pd 20,8. Вычислено %: С 57,6; Н 4,3; Cl 7,8; Pd 23,2.

Взаимодействие β-хлоропрена с $L_4\text{Pd}$. В аналогичных условиях к 0,25 г (0,0002 моля) $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ прибавляли 4,8 г (0,55 моля) β-хлоропрена. Выход 95—96%. $T_{\text{разл.}}$ 300°. Найдено %: С 62,6; Н 4,8; Cl 9,1; Pd 21,5.

Взаимодействие α -бромопрена с L_4Pd . В тех же условиях вводили в реакцию 0,25 г (0,0002 моля) $(Ph_3P)_4Pd$ и 4,2 г (0,03 моля) α -бромопрена. Выход 95—96%. $T_{разл.}$ 300°. Найдено %: С 52,4; Н 4,2; Вг 14,2; Pd 20,5. Вычислено %: С 52,6; Н 3,9; Вг 15,9; Pd 21,2.

Взаимодействие α -хлоропрена с L_4Pd в растворителях. В 200 мл колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 0,25 г (0,0002 моля) $(Ph_3P)_4Pd$, прибавляли смесь 4,8 г (0,055 моля) α -хлоропрена и 20 мл растворителя (спирт, бензол). При перемешивании колбу нагревали при 60—70° 6 ч. После охлаждения колбы жидкий слой декантировали, осадок промывали эфиром и высушивали на воздухе. Выход 90—91%. $T_{разл.}$ 300°. Найдено %: С 58,3; Н 4,2; Cl 5,9; Pd 20,5.

Получение IIIa из Pd (OAc)₂, Ph_3P , α -хлоропрена. В 200 мл колбу помещали 0,25 г (0,001 моля) Pd (OAc)₂, 1,08 г (0,01 моля) Ph_3P , прибавляли смесь 9,6 г (1,1 моля) α -хлоропрена и 20 мл абс. этилового спирта. Содержимое колбы перемешивали при комнатной температуре до полного растворения солей, потом нагревали до 60—70° 6 ч. На следующий день жидкий слой декантировали, осадок промывали эфиром, высушивали на воздухе. Цвет выделенного продукта оранжево-желтый. Выход ~ 100%. $T_{разл.}$ 280°. Найдено %: С 54,6; Н 4,3; Cl 5,8; Pd 24,5.

ՀԱՆՈՒՅԵՆԻԻՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄԻ ԶՐՈՒՐԺԵՔ ԿՈՄՊԼԵՔՍԵՆԵՐԻՆ

Զ. Կ. ԷՎՈՅԱՆ Լ Գ. Ա. ՉՈՒՆԱՋՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պալադիումի զրոարժեք կոմպլեքսների փոխազդեցութունը մի քանի հալոգենդիենների հետ: Ցույց է տրված, որ այդ փոխազդեցության արդյունքում տեղի է ունենում պալադիումային կոմպլեքսի օքսիդատիվ միացում հալոգենդիեններին:

Հաստատված է, որ ստացված կոմպլեքսներում դիենային լիգանդը կապված է պալադիումին միաժամանակ և՛ π - , և՛ σ -կապով:

OXIDATIVE ADDITION OF ZEROVALENT PALLADIUM COMPLEXES TO DIENEHALIDES

Z. K. EVOYAN and G. A. CHUKHAJIAN

The interaction of zerovalent palladium complexes with certain dienehalides has been studied and it has been shown to be the result of an oxidative addition of the former to the latter. The diene ligands in these complexes have been assumed to be bonded with palladium both by π - and σ -bonds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Ա. Կուխաճյան, Զ. Կ. Էվոյան Լ. Ն. Մելկոյան, *ЖОХ*, 45, 1114 (1975).
2. Пат. США № 3992456 (1975).
3. Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аддитивных комплексов, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 34.
4. Э. Фишер, Г. Вернер, π -Комплексы металлов, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 199.

5. H. Mosal, K. Sonogashira, N. Hagihara, J. Organomet. Chem., 26, 217 (1971).
6. И. И. Крицкая, Усп. хим., 3, 3936 (1966).
7. Авгл. пат. 1184 485 (1970); С. А. 72, 100884 (1970).
8. T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, G. Vilkinson, J. Chem. Soc., 1965, 3636.
9. А. Е. Калайджян, К. А. Кургимян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 745—751 (1982 г.)

УДК 547.361.2'292 : 66.095.26.541.11

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Э. Т. ПОГОСЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и А. А. МАТНИШЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 29 X 1981

В результате термохимических расчетов подтверждены энергетически наиболее вероятные пути образования линейных полисопряженных систем в процессах термического превращения винилацетиленна.

Расчет теплового эффекта полимеризации позволяет регулировать технологические процессы с участием винилацетиленна, в том числе его полимеризацию.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 16.

Учет теплового эффекта термического превращения винилацетиленна (ВА) позволяет определить преимущественное направление реакции и условие безопасного ведения технологических процессов.

Экзотермическую реакцию термического превращения ВА можно рассчитать, исходя из теории теплового взрыва [1]. Икегами [2], исследовав термическую полимеризацию ВА в газовой фазе при 300—400°, нашел, что индуцируемая начальной реакцией теплота вызывает разложение реакционных продуктов. На основании значения теплоты реакции (40 ккал/моль), рассчитанной по уравнению Франк-Каменецкого [3], автор приходит к ошибочному выводу, что экзотермия процесса связана с образованием циклобутандиена. Исследования полимеризации ВА в жидкой фазе показали, что в предшествующей взрыву реакционной смеси содержится ~50% полимера, но несмотря на преимущественное образование полимеров, авторы все же полагали, что при высоких температурах экзотермический эффект приводит к автокаталитическому процессу, в котором основную роль играют акты димеризации с образованием циклических структур [4]. Исследования состава продуктов превращения ВА при 105° показали наличие 1% димера, 27% олигомеров и 72% полимера [5], а в работе [6] сделан вывод о параллельном протекании двух процессов: полиприсоединения и полимеризации.

В предыдущем сообщении нами было показано, что полимеризация ВА осуществляется статистически по механизму 1,4 и 1,2 с образованием полисопряженных систем [7, 8]. Целью настоящего исследования является нахождение связи между тепловыми эффектами процесса превращения ВА и структурой образующихся полимеров.