

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

## II.\* СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ХЕЛАТОВ Ni, Pd и Cu

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

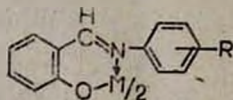
Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван  
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 II 1981

Путем введения сульфогруппы в анилиновый фрагмент салицилальдиминатов Ni, Pd и Cu получен ряд водорастворимых хелатов соответствующих металлов. Изучена каталитическая активность указанных соединений в водной среде на примере олигомеризации 3-метил-1-бутин-3-ола.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

С целью создания новых металлокомплексных катализаторов, работающих в водной среде, нами синтезированы водорастворимые хелатные соединения переходных металлов. При введении сульфогруппы в анилиновый фрагмент основания Шиффа хелатных соединений никеля, палладия и меди, полученных на основе салицилового альдегида, последние приобретают способность растворяться в воде.



- I.  $R=n\text{-SO}_3\text{Na}$ ,  $M=\text{Ni}$ ; II.  $R=n\text{-SO}_3\text{H}$ ,  $M=\text{Ni}$ ; III.  $R=o\text{-SO}_3\text{H}$ ,  $M=\text{Ni}$ ;  
IV.  $R=n\text{-SO}_3\text{Na}$ ,  $M=\text{Pd}$ ; V.  $R=o\text{-SO}_3\text{Na}$ ,  $M=\text{Pd}$ ; VI.  $R=n\text{-SO}_3\text{H}$ ,  $M=\text{Cu}$

Хорошо растворяются в воде как сульфопроизводные хелатных соединений, так и их натриевые соли.

Синтез водорастворимых внутрикомплексных соединений переходных металлов можно проводить взаимодействием либо солей переходных металлов с основанием Шиффа, полученным из салицилового альдегида и соответствующего сульфопроизводного анилина, либо бис(салицилальдегида)металла с сульфированным анилином. Можно получить комплекс и прямым синтезом из трех исходных компонентов: соли металла, салицилового альдегида и соответствующего сульфоанилина.

Все вышеперечисленные водорастворимые комплексы исследованы методами ИК и УФ спектроскопии. В ИК спектрах комплексов I–VI наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям  $\text{C}=\text{N}$  ( $1650$ ),  $\text{SO}_3\text{H}$  ( $1050$ ,  $1125$ ), ароматического кольца ( $1025$ ,  $1500$ ,  $1600\text{ см}^{-1}$ ). В исходных основаниях Шиффа колебания  $\text{C}=\text{N}$  группы наблюдаются в области  $1620\text{ см}^{-1}$ . При координации с металлом-комплексом

\* Первое сообщение опубликовано в Арм. хим. ж. 34, 161 (1981).

соединением происходит сдвиг полосы поглощения в более высокочастотную область ( $1650 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о превалировании донорно-акцепторной в образовании связи  $M \cdots L$ .

В ИК спектрах I—VI не наблюдается сдвига полос поглощения сульфогруппы по сравнению со свободным сульфированным основанием Шиффа. Это говорит о том, что сульфогруппа в координации с металлом не участвует.

Введение сульфогруппы не отражается также на общих УФ спектрах комплексов, они остаются аналогичными спектрам внутрикомплексных соединений, приведенных в работе [1].

Таблица 1

Олигомеризация 3-метил-1-бутин-3-ола на водорастворимых хелатных соединениях переходных металлов

Взято: 0,05 г катализатора, 5 мл ацетиленового спирта, 5 мл воды, соотношение Кт:добавка 1:1. Температура  $90^\circ$ , время реакции 2 ч

| Катализатор | Добавка            | Выход продуктов, % | Продукты                                  |
|-------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------------|
| IV          | —                  | 6                  | линейн. тример                            |
| .           | $PPh_3$            | 100                | линейн. тример*                           |
| .           | $P(C_4H_9)_3$      | 6                  | смолообразн. масса                        |
| .           | $NH(C_2H_5)_2$     | следы              | .                                         |
| .           | $CuCl_2$           | .                  | .                                         |
| .           | **RSH              | .                  | .                                         |
| .           | $CS(NH_2)_2$       | .                  | .                                         |
| V           | —                  | следы              | линейн. тример                            |
| .           | $PPh_3$            | 90                 | линейн. тример                            |
| II          | —                  | нет                | нет                                       |
| .           | $PPh_3$            | .                  | .                                         |
| .           | $NH(C_2H_5)_2$     | .                  | .                                         |
| .           | *** $N(C_2H_5)_2$  | 80                 | 31% цикл. тетрамера<br>70% димера         |
| III         | $NH(C_2H_5)_2$     | —                  | —                                         |
| .           | *** $NH(C_2H_5)_2$ | 10                 | 50% цикл. тетрамера, 50%                  |
| .           | $PPh_3$            | 8                  | низкомолек. полимера<br>линейн. олигомеры |

\* Выделение и идентификацию продуктов производили по [3] и [4].

\*\* R = алкил— $C_{11}$ — $C_{12}$ , \*\*\* Опыт проводился в массе в отсутствие воды.

Синтезированные хелаты переходных металлов были использованы в качестве катализаторов олигомеризации алкинов на примере превращения ацетиленового спирта—3-метил-1-бутин-3-ола (табл. 1). Комплекс растворялся в воде и при перемешивании добавлялся ацетиленовый субстрат. Реакцию проводили при  $90^\circ$ . Как видно из таблицы, активными в превращении 3-метил-1-бутин-3-ола оказались комплексы палладия в присутствии трифенилфосфина, без которого ион Pd (II) восстанавливается, и после окончания реакции на фильтре остается порошок палладиевой черни. Каталитического превращения алкина не происходит. С целью предотвратить восстановление палладия было изучено

влияние целого ряда добавок к катализатору. Однако ни одна из использованных добавок не оказала действия, аналогичного трифенилфосфину. Последний, очевидно, оказывает оптимальное воздействие на комплекс, стабилизируя его. Кроме того, комплекс палладия в водной среде ведет процесс селективно—ацетиленовый спирт полностью превращается в линейный тример.

Сульфированные хелатные соединения никеля и меди в водной среде не ведут процесса олигомеризации. При проведении реакции в масле в случае никелевых катализаторов ацетиленовый спирт в присутствии диэтиламина превращается в смесь замещенного циклооктатетраена и низкомолекулярных олигомеров линейного строения.

## Экспериментальная часть

### Синтез водорастворимых хелатов

$Ni[N-(n-Na-Сульфобензил)салицилальдиминат]_2$  (I). 3 г (0,01 моля) перекристаллизованного  $Ni(Salald)_2$  [2] нагревали до полного растворения в минимальном количестве метанола. К раствору добавляли 4,2 г (0,02 моля) натриевой соли сульфаниловой кислоты, растворенной в 10—15 мл воды. Смесь кипятили 4 ч, выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтровывали и промывали метанолом. Аналитические данные синтезированных хелатов приведены в табл. 2. Все синтезированные хелаты не плавятся и при температуре выше 350° разлагаются.

Таблица 2

Аналитические данные водорастворимых хелатов

| Комплексы | Мол. масса | Цвет              | Вычислено, % |      |      |       |       | Найдено, % |      |      |       |       |
|-----------|------------|-------------------|--------------|------|------|-------|-------|------------|------|------|-------|-------|
|           |            |                   | C            | H    | N    | S     | M     | C          | H    | N    | S     | M     |
| I         | 654,7      | зелено-желтый     | 47,65        | 2,75 | 4,27 | 9,77  | 8,90  | 47,17      | 3,05 | 4,25 | 9,42  | 8,87  |
| II        | 610,7      | салатовый         | 51,08        | 3,27 | 4,53 | 10,43 | 9,60  | 50,43      | 3,84 | 4,66 | 10,24 | 9,43  |
| III       | 610,7      | светло-зеленый    | 51,08        | 3,27 | 4,58 | 10,48 | 9,60  | 51,23      | 3,08 | 3,18 | 9,31  | 9,70  |
| IV        | 702,4      | горчичный         | 44,42        | 2,56 | 3,98 | 9,11  | 15,10 | 45,11      | 2,34 | 4,02 | 8,91  | 15,30 |
| V         | 702,4      | светло-коричневый | 44,42        | 2,56 | 3,98 | 9,11  | 15,10 | 44,92      | 2,31 | 3,65 | 9,36  | 15,20 |
| VI        | 615,5      | темно-зеленый     | 50,69        | 3,25 | 4,55 | 10,39 | 10,30 | 50,10      | 3,04 | 4,62 | 10,10 | 10,08 |

$Ni[N-(n-Сульфобензил)салицилальдиминат]_2$  (II). а) *Синтез основания Шиффа*. К 12,2 г (0,1 моля) салицилового альдегида в этиловом спирте добавляли 17,3 г (0,1 моля) сульфаниловой кислоты в воде. Смесь нагревали в течение часа, после охлаждения отфильтровывали осевший продукт. Кристаллы желтого цвета, т. разл. >350°, хорошо растворимы в горячей воде. Вычислено %: C 56,31; H 3,97; N 5,05; S 11,55. Найдено %: C 55,9; H 4,04; N 5,35; S 11,23.

б) *Получение комплекса*. 2,77 г (0,01 моля) полученного основания Шиффа, 0,9 г (0,05 моля) ацетата никеля в метаноле нагревали 4 ч на

бодяной бане. Реакционную смесь охлаждали и добавляли 0,6 г (0,01 моля) КОН в спирте, отфильтровывали. Фильтрат осаждали эфиром, выпавшие кристаллы салатого цвета отделяли, промывали и высушивали в вакууме.

$Ni[N-(o\text{-Сальфофенилсалицилальдиминат})]_2$  (III). Смесь 2,37 г (0,01 моля)  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 2,44 г (0,02 моля) салицилового альдегида и 3,46 г (0,02 моля) ортониловой кислоты растворяли в смеси спирта-вода (1 : 1) и добавляли 1,12 г (0,02 моля) КОН. Нагревали с перемешиванием 2 ч. Выделили кристаллический продукт светло-зеленого цвета.

$Pd[N-(p\text{-На-Сальфофенилсалицилальдиминат})]_2$  (IV). К 3,26 г (0,01 моля) раствора  $K_2PdCl_4$ , 3,9 г (0,02 моля) натриевой соли сульфаниловой кислоты в небольшом количестве воды добавляли раствор 2,44 г (0,02 моля) салицилового альдегида в этаноле и водный раствор 2,24 г (0,02 моля) КОН. Смесь нагревали с перемешиванием в течение часа. После охлаждения отфильтровывали продукт.

$Pd[N-(o\text{-На-Сальфофенилсалицилальдиминат})]_2$  (V). Получен аналогично вышеописанному комплексу с использованием в качестве амина ортоаниловой кислоты.

$Cu[N-(n\text{-Сальфофенилсалицилальдиминат})]_2$  (VI). К водному раствору 0,55 г (0,002 моля) основания Шиффа, полученного из салицилового альдегида и сульфаниловой кислоты, как описано выше, добавляли 1,8 г (0,001 моля) ацетата меди, нагревали с перемешиванием в течение часа. После охлаждения добавляли водный раствор КОН. Кристаллический продукт выделяли из концентрированного водного раствора.

## ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

II. Ni-ի, Pd-ի եվ Cu-ի ջրո՞ւմ լՈՒՆԵԼԻ ԽԵԼԱՏՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶՆ ՈՒ  
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Դ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ, Տ. Ս. ԷԼԲԱԿԻԱՆ, Լ. Ի. ՍԱԶՐԱԴԻԱՆ եվ Վ. Ա. ՄԱԹՈՍԻԱՆ

Ni-ի, Pd-ի և Cu-ի սալիցիլալդիմինատների անիլինային ֆրագմենտի մեջ սուլֆոխմբեր մտցնելու միջոցով ստացվել են նշված մետաղների ջրում լուծելի մի շարք խելատներ:

Ջրային միջավայրում ացետիլենային սպիրտի 3-մեթիլ-1-բուտին-3-օլի օլիգոմերման օրինակով ուսումնասիրված է նշված միացությունների կատալիտիկ ակտիվությունը:

## CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS IN AN AQUEOUS MEDIUM

II. SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITY OF WATER-SOLUBLE  
CHELATES OF Ni, Pd AND Cu

G. A. CHUKHAJIAN, T. S. ELBAKIAN, L. I. SAGRADIAN and V. A. MATOSIAN

A number of water-soluble chelates of the corresponding metals have been obtained by the introduction of sulphonic acid groups in the aniline fragment of Ni, Pd and Cu salicylaldiminates. The catalytic activity

of the mentioned compounds has been studied in an aqueous medium on the oligomerization example of 3-methyl-1-butyn-3-ol,

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sholchiro Yamada, Kuniko Yamannouchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2543 (1969).
2. E. J. Olszewski, D. F. Martin, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 345 (1965).
3. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Л. М. Дагян, С. С. Арустакян, Л. Н. Мелконян, Арм. хим. ж., 28, 758 (1975).
4. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Т. С. Элбакян, ЖОрХ, 8, 1119 (1972).

УДК 547.322

## СИНТЕЗ ДИАЛКИЛАМИНОКАРБОКСИ-3-ХЛОР-2-БУТЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

А. В. БАБАХЛЯН, Г. А. ХУДАВЕРДЯН, В. О. БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт  
им. Х. Абовяна, Ереван  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

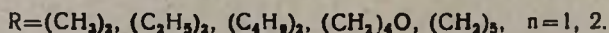
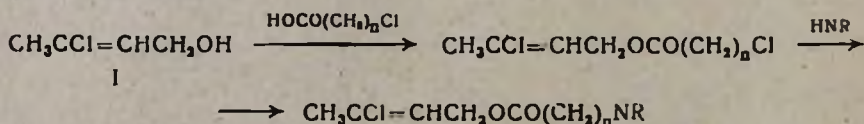
Поступило 25 V 1981

Взаимодействием 3-хлор-2-бутен-1-ола с хлоруксусной и β-хлорпропионовой кислотами получены соответствующие хлорсодержащие ненасыщенные сложные эфиры. Реакцией последних со вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами синтезированы третичные амины.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Многочисленные исследования, посвященные изучению биологической активности аминоксифиров, указывают на важность строения спиртового фрагмента. Установлено, что амины и аммониевые соединения, содержащие в молекуле галоиднепредельную группу, являются хорошими стимуляторами роста растений [1] и эффективными ингибиторами коррозии стали в кислых средах [2, 3]. При синтезе аминоксифиров в качестве исходных веществ преимущественно использовались не содержащие галогена непредельные спирты. Интересно было синтезировать аминоксифиров с атомом галогена при кратной связи и изучить их свойства.

В настоящей работе взаимодействием хлоруксусной и β-хлорпропионовой кислот с 3-хлор-2-бутен-1-олом с выходами 45—50% синтезированы соответствующие γ-хлоркротиловые эфиры. Последние под действием вторичных алифатических и гетероциклических аминов переведены в аминоксифиров (табл.).



Структуры полученных соединений подтверждены данными ИК спектров, чистота контролировалась ГЖХ.