

На правах рукописи



ДЫДЫКИНА Марина Анатольевна

**РЕАКЦИИ ОРГАНОГАЛОГЕНИДОВ С ФЕНИЛЭТИНИЛЬНЫМИ
КУПРАТАМИ ЛАНТАНОИДОВ**

02.00.03 - органическая химия

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород

2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Нижегородский государственный педагогический университет им. Козьмы Минина» на кафедре химии и химического образования

Научные руководители: **Жильцов Сергей Федорович**
доктор химических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Дружкова Ольга Николаевна
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Гущин Алексей Владимирович**
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Нижегородский
государственный университет им. Н.И.
Лобачевского»

Скатова Александра Анатольевна
доктор химических наук,
ФГБУН «Институт металлоорганической химии
им. Г.А.Разуваева Российской академии наук»,
г.Н.Новгород

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Нижегородский государственный технический
университет им Р.Е.Алексеева»

Защита диссертации состоится «_09_»___декабря___2013 г. в 13:00 час.
на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам
при ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И.
Лобачевского» по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина
23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «_01_»_____ноября_____2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.166.05
кандидат химических наук, доцент



Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В настоящее время актуальной и интересной является область органических производных лантаноидов. Многочисленные исследования химии редкоземельных элементов (РЗЭ) привлекают внимание благодаря широкому их применению в синтезе, как катализаторы различных процессов, при получении материалов для электронной промышленности.

Высокая реакционная способность и каталитическая активность соединений РЗЭ может быть объяснена сравнительно низкими значениями энергий ионизации атомов данных металлов и возможностью *f*-элементов проявлять большие координационные числа (до 12).

Высокая комплексообразующая способность определяет каталитическую активность комплексов лантаноидов во многих процессах. Так, в последнее время их стали использовать для активации малых молекул. Несмотря на большое сходство в свойствах однотипных соединений всех лантаноидов, при переходе от одного элемента к другому нередко наблюдаются и существенные различия. Они обусловлены систематическим уменьшением размера иона Ln^{3+} с увеличением атомного номера в результате «лантаноидного сжатия» и постепенным заполнением 4f-орбиталей. В качестве примера можно привести резкое изменение стабильности двухвалентных комплексов при переходе от Nd к Sm, от Eu к Gd или от Tm к Yb и Lu.

Среди лантаноидорганических соединений (ЛОС) мало изученными являются органокупратные комплексы редкоземельных элементов, в частности фенилэтинильные, которые были получены разными способами, но их свойства практически не выявлены. Представлялось интересным установить, нельзя ли их использовать в органическом и элементо-органическом синтезе как носителей фенилэтинильных групп в реакциях с органогалогенидами.

Цель и задачи работы

Целью работы является установление характера взаимодействия различных органогалогенидов с димерным три(фенилэтинил)купрат-иттербийдифуранатом $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ и гексагидрофуранатом *трис*(трифенилэтинил)купратдипразеодима $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]_3\text{Pr}_2(\text{TГФ})_6$ и выявление потенциальной возможности применения данных процессов в органическом синтезе. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- провести реакции различных галогеносодержащих органических соединений с фенилэтинильными купратными комплексами лантаноидов (II) и (III) в мягких условиях – в отсутствие катализаторов и преимущественно при комнатной температуре;
- отметить особенности этих реакций в сравнении с реакциями гомолептических ЛОС и органокупратных комплексов щелочных металлов;
- установить потенциальную возможность их использования в органическом синтезе полифункциональных соединений, содержащих в своем составе как разного класса углеводородные фрагменты, так и различные функциональные группы.

Объект и предмет исследования

Реакции алкил-, арилметил-, ацилгалогенидов и йодида триметилкремния с фенилэтинильными купратными производными лантаноидов $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]_3\text{Pr}_2(\text{TГФ})_6$, $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$. Получение и идентификация полифункциональных органических и элементоорганических соединений на основе изученных реакций.

Методы исследования

Состав и строение полученных соединений установлены с помощью элементного анализа и физико-химических методов: ИК- спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), измерения магнитной восприимчивости. Анализ летучих продуктов проведен методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Научная новизна и практическая ценность работы

- Установлено, что реакции метилйодида, бензилхлорида, тритилхлорида, йодида триметилкремния и ацетилхлорида с фенилэтинильными купратами иттербия и празеодима сопровождаются элиминированием фенилэтинилмеди и образованием промежуточных гомолептических ЛОС $(\text{PhC}\equiv\text{C})_n\text{Ln}$, $\text{Ln}=\text{Yb}$ ($n=2$), Pr ($n=3$).
- Показано, что получающиеся ЛОС в зависимости от природы галогенида RX вступают с ним в три разных типа реакций:
 - фенилэтинилирования, давая продукт «кросс-сочетания» $\text{PhC}\equiv\text{C-R}$ с высоким выходом в случае $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $\text{X}=\text{Cl}$, I ;
 - радикально-гетеролитического характера в случае тритилхлорида ($\text{R}=(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$), включающего акт одноэлектронного переноса, с генерированием тритильных и фенилэтинильных радикалов;
 - нуклеофильного присоединения по карбонильной группе ацетилхлорида ($\text{R}=\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$) с образованием ранее неизвестных полифункциональных алкоксидов иттербия и празеодима

$$(\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{O})_n\text{Ln}, \text{Ln}=\text{Yb} (n=2), \text{Pr} (n=3).$$
- Выявлено, что в процессе образования алкоксид иттербия (II) окисляется до парамагнитного соответствующего диалкоксихлорида иттербия (III), эффективный магнитный момент которого равен 4.3МБ.
- На примере алкоксида празеодима установлено, что он реагирует с ацетилхлоридом, образуя полифункциональный сложный эфир – метил(фенилэтинил)хлорметилэтанойат $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{OCOCCH}_3$.
- Показано, что реакции органогалогенидов с фенилэтинильными купратами иттербия и празеодима в мягких условиях (в отсутствие катализаторов и при комнатной температуре) ведут к образованию полифункциональных органических и элементоорганических соединений. Некоторые из этих процессов могут быть использованы в качестве препаративных методов их синтеза.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации. Синтез необходимых соединений, проведение всей экспериментальной части с выделением образующихся веществ и их идентификацией выполнены лично диссертантом. Соискатель принимала активное участие в постановке цели и задач работы, анализе и обсуждении результатов исследований, написании статей.

На защиту выносятся следующие положения:

- Экспериментальные данные о реакциях метил-, арилметилгалогенидов и йодида триметилкремния с фенилэтинильными купратами иттербия и празеодима.
- Экспериментальные данные о реакциях ацетилхлорида с фенилэтинильными купратами иттербия и празеодима.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивается их воспроизводимостью и комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных методов экспериментальных исследований (элементного анализа, ИК, ЭПР, ЯМР- спектроскопии, газожидкостной хроматографии, магнетохимических измерений).

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были доложены на Всероссийской научно-методической конференции «Реализация государственных образовательных стандартов в области физики и химии в высшей и средней школе» (Нижний Новгород, 2002 г.); молодежной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2004 г.); IX Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2004 г.); X Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, апрель 2005 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химического образования» (Нижний Новгород, октябрь 2008 г.); 57-й Всероссийской научно-практической конференции химиков с международным участием «Актуальные проблемы химического и естественнонаучного образования» (С-Петербург, апрель 2010 г.); Российско-Украинской научно-практической конференции «Актуальные проблемы

химии и методики её преподавания» (Нижний Новгород, октябрь 2010 г.); 58-й Всероссийской научно-практической конференции химиков с международным участием «Актуальные проблемы химического и экологического образования» (С-Петербург, май 2011 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химического образования» (Нижний Новгород, октябрь 2011 г. и май 2013 г.) и ежегодных научных конференциях Нижегородского государственного педагогического университета (2005-2013 гг.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликованы 4 статьи (3 из них в журналах, рекомендованных ВАК) и 7 сообщений в материалах преимущественно Всероссийских научных конференций.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Работа соответствует пунктам 6 «Развитие систем описания индивидуальных веществ» и 7 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство» паспорта специальности 02.00.03. – органическая химия, а также пунктам 3 «Исследование механизмов и стереохимии химических реакций» и 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений» паспорта специальности 02.00.08.- химия элементоорганических соединений.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 105 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов, заключения и списка литературы. Работа содержит 7 таблиц и 9 рисунков. Библиографический список включает 131 наименований.

В главе 1 рассмотрены известные в литературе сведения по синтезу, строению и свойствам купратных соединений лантаноидов, щелочных и щелочноземельных элементов. Глава 2 содержит обсуждение реакций алкил-, арилметил- и ацилгалогенидов, а также йодида триметилкремния с фенилэтинильными купратами лантаноидов. В главе 3 приведены описания типовых методик проведения эксперимента и анализа продуктов исследуемых реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Тем. планы 2005-2013 гг.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

В обзоре литературы рассмотрены работы, посвященные синтезу, выявлению строения и свойствам купратных соединений лантаноидов, щелочных и щелочноземельных элементов.

Экспериментальная часть

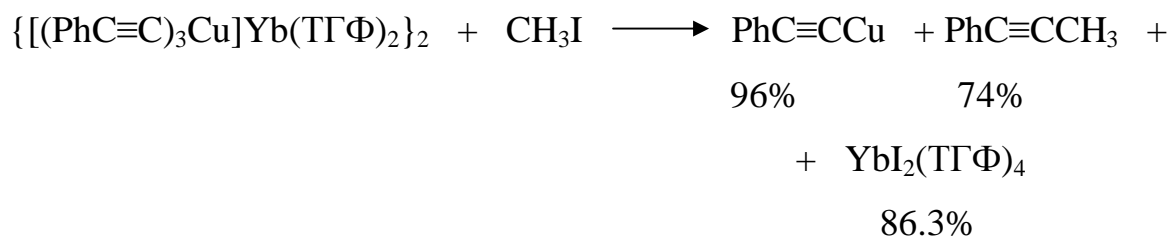
Приведены методики синтезов исходных соединений, проведения реакций и анализа образующихся продуктов, а также основные методы исследования.

Результаты и их обсуждение

1. Реакции метил- и арилметилгалогенидов с фенилэтинильным купратом иттербия

Этот раздел посвящен выявлению характера взаимодействия метилйодида, бензилхлорида и тритилхлорида с димерным бистетрагидрофуранатом три(фенилэтинил)купратитттербия $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ в ТГФ.

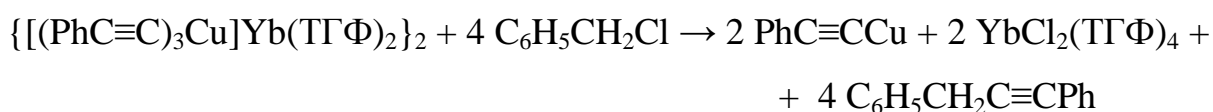
С метилйодидом реакция указанного *ат*-комплекса протекает при комнатной температуре в ТГФ. Перемешивание реакционной смеси при 20-кратном избытке метилйодида ведет к образованию фенилэтинилмеди, метилфенилацетилена и дийодида иттербия с высокими выходами:



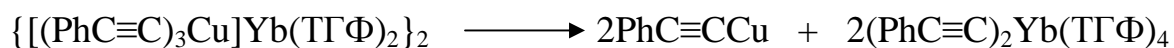
Практически количественный выход фенилэтинилмеди свидетельствует о том, что в данных условиях она индифферентна к алкилгалогениду.

Фенилэтинильный купрат иттербия не реагирует с йодбензолом, соединением с малоподвижным галогеном, даже при нагревании смеси компонентов до 100 °С.

Установлено, что основными продуктами реакции фенилэтинильного купрата иттербия с бензилхлоридом в мольном соотношении 1:4 в ТГФ при температуре 50-90 °С являются фенилэтинилмедь, хлорид иттербия $\text{YbCl}_2(\text{ТГФ})_4$ и полифункциональный углеводород - бензилфенилацетилен. Все эти соединения были выделены с выходами около 90 %. Их образование можно представить следующей схемой:



Почти количественный выход фенилэтинилмеди в приведенных выше процессах указывает на распад *am*-комплекса и участие промежуточного гомолептического соединения иттербия:



Взаимодействие между образовавшимся *бис*(фенилэтинил)иттербием и исходным органогалогенидом RX сопровождается фенилэтинилированием последнего до $\text{PhC}\equiv\text{C-R}$.

По-особому реагирует *am*-комплекс с тритилхлоридом. Первый по отношению к хлориду является кислотой Льюиса. Следовало ожидать, что их взаимодействие будет сопровождаться генерированием стабильного трифенилметильного карбокатиона и способствовать его рекомбинации с фенилэтинильным лигандом *am*-комплекса. Однако, трифенилметилфенилацетилен $\text{Ph}_3\text{C-C}\equiv\text{C-Ph}$ нами не был обнаружен в реакционной смеси *am*-комплекса с тритилхлоридом.

Взаимодействие димерного фенилэтинильного купрата иттербия с тритилхлоридом в мольном отношении 1:4 в ТГФ при комнатной температуре сопровождается элиминированием фенилэтинилмеди, ступенчатым dealкинированием *бис*(фенилэтинил)иттербия, образованием 1-дифенилметилена-

4-трифенилметил-2,5-циклогексадиена (Ph_6C_2), находящегося в равновесии с трифенилметильными радикалами, и фенилацетилена, полимеризующегося далее в полифенилацетилен. При этом продукты превращения *бис*(фенилэтинил)иттербиевого компонента такие же, что и в изученной ранее реакции *бис*(фенилэтинил)иттербия с тритилхлоридом (табл.1). В этой таблице выход продуктов реакции фенилэтинильного купрата иттербия указан в расчете на его мономерное состояние.

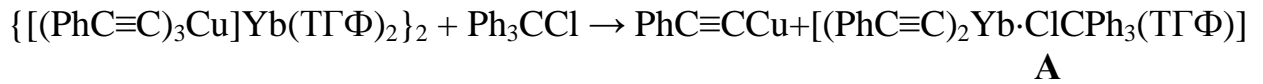
Таким образом, исходный купрат иттербия в данной реакции является переносчиком *бис*(фенилэтинил)иттербия. Методом ЭПР зафиксировано образование трифенилметильных радикалов с константами сверхтонкого взаимодействия с протонами $a\text{H}_{\text{орто}}=0.255$, $a\text{H}_{\text{мета}}=0.111$ и $a\text{H}_{\text{пара}}=0.278$ мТ; $g=2.0027$.

Таблица 1

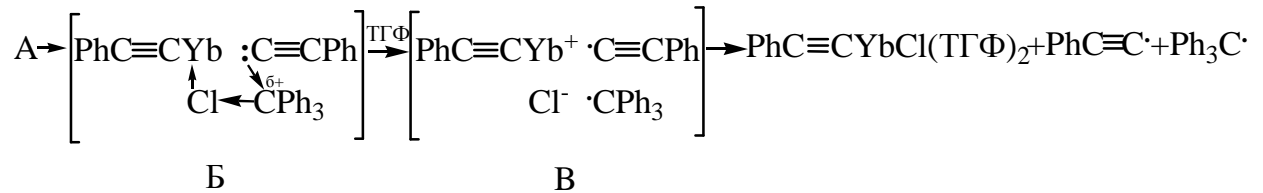
Продукты реакций фенилэтинильного купрата иттербия (2.0 ммоль) и бис(фенилэтинил)иттербия (2.05 ммоль) с трифенилметилхлоридом в ТГФ

Реакция ЛОС с $\text{Ph}_3\text{C-Cl}$ (мольное соотношение 1:2) при 20-25 °С	Продукты реакции, моль на 1 моль исходного ЛОС				
	$\text{PhC}\equiv\text{CCu}$	$\text{PhC}\equiv\text{CYbCl}\cdot 2\text{L}$	YbCl_2 (ТГФ) ₄	$\text{PhC}\equiv\text{CH}$	Ph_6C_2
$[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}\cdot$ (ТГФ) ₂	0.91	0.71 $\text{PhC}\equiv\text{CYbCl}(\text{ТГФ})\cdot$ ($\text{Ph}_3\text{C-Cl}$)	0.18	0.07 (и 0.60 полифенил -ацетилена)	1.25
$(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Yb}(\text{ТГФ})_4$ [Н.А. Пиманова, канд. дисс. Н.Новгород, 2005г.]	-	0.68 $\text{PhC}\equiv\text{CYbCl}\cdot(\text{ТГФ})_2$	0.12	0.72	1.00

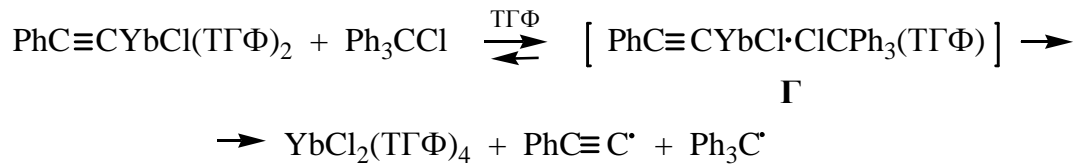
Экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что взаимодействие фенилэтинильного *ат*-комплекса с тритилхлоридом протекает по радикально-гетеролитическому механизму.



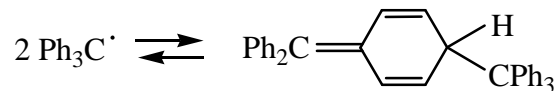
Получающийся на первой стадии комплекс **A** претерпевает дальнейшее превращение, включающее акт одноэлектронного переноса



Перераспределение электронной плотности в комплексе **Б** между положительно поляризованной тритильной группой и электронодонорным лигандом металлоорганического соединения ведет к генерированию ион-радикальной пары. Образующийся хлорид фенилэтинилиттербия, как и комплекс **A**, подвергается деалкинированию до дихлорида иттербия.



Фенилэтинильные радикалы отрывают водород от ТГФ и превращаются в фенилацетилен, а трифенилметильные – рекомбинируют.



Подобный механизм ранее обсуждался для реакций металлоорганических соединений непереходных элементов с тритилгалогенидами.

Фенилацетилен в свободном виде обнаружен в небольших количествах (5–10 %). Методом ИК спектроскопии он был идентифицирован преимущественно в виде полифенилацетилена. Его ИК спектр аналогичен

для образца, полученного при полимеризации фенилацетилена в толуоле в присутствии хлорида молибдена MoCl_5 .

Не исключено, что взаимодействие исходного купрата иттербия с метилйодидом и бензилхлоридом R-X может также осуществляться по механизму, аналогичному для реакции с тритилхлоридом. Получающиеся по сравнению с тритильными менее стабильные, но более активные радикалы R преимущественно рекомбинируют с фенилэтинильными «в клетке» комплекса **B** с образованием основного продукта $\text{R-C}\equiv\text{CPh}$.

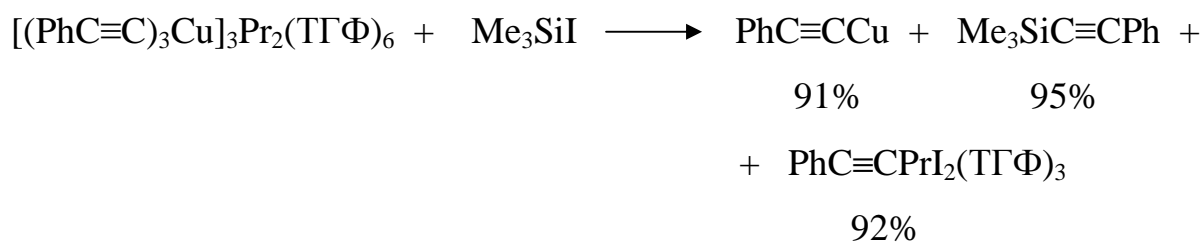
Продукты реакций идентифицированы элементарным анализом на содержание C, H, галогена и лантаноида и ИК спектроскопией.

Комплекс хлорида фенилэтинилиттербия $\text{PhC}\equiv\text{CYbCl}(\text{TГФ})\cdot(\text{Ph}_3\text{CCl})$ - светло-коричневое аморфное вещество, чувствительное к кислороду и влаге воздуха, растворимое в ТГФ, бензоле и нерастворимое в гексане.

2. Реакции йодида триметилкремния с фенилэтинильными купратами празеодима и иттербия

Представлялось интересным взаимодействие органического галогенида с фенилэтинильными купратами празеодима и иттербия распространить на аналогичные реакции элементоорганического галогенида, например, галогенид триметилкремния, который формально является аналогом углеродного соединения типа тритилхлорида.

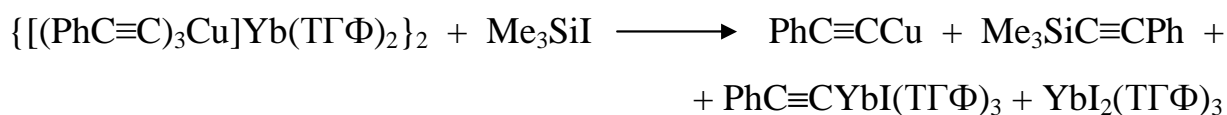
Установлено, что фенилэтинильный купрат празеодима (III) $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]_3\text{Pr}_2(\text{TГФ})_6$ реагирует с йодидом триметилкремния (в соотношении 1:6) в растворе ТГФ при комнатной температуре. Реакция сопровождается выделением желтого осадка фенилэтинилмеди и фенилэтинилированием йодида триметилкремния с образованием фенилацетиленида триметилкремния. При длительном выдерживании реакционной смеси (до 10 суток) преимущественно образуется дийодид фенилэтинилпразеодима, координационно связанный с ТГФ:



Выходы указанных продуктов реакции близки к количественным.

Взаимодействие реагентов ведет к элиминированию фенилэтинилмеди и двухступенчатому деалкинированию промежуточного ЛОС $(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Pr}$. По своему характеру этот процесс практически не отличается от реакции гомолептического ЛОС *три*тетрагидрофураната три(фенилэтинил)празеодима с йодидом триметилкремния (табл. 2), сопровождающейся образованием не только смешанного фенилэтинильного производного лантаноида, но и йодида празеодима (III).

Аналогично взаимодействует фенилэтинильный купрат иттербия (II) с йодидом триметилкремния (в соотношении 1:4) в ТГФ при комнатной температуре. С высокими выходами образуются фенилэтинилмедь (82.2 %), фенилацетиленид триметилкремния (95 %), а также йодиды фенилэтинилиттербия (II) и иттербия (II) с выходами 65 и 23 % соответственно:



Как и в случае органокупрата празеодима (III) аналогичный комплекс иттербия (II) элиминирует фенилэтинилмедь, при этом промежуточное ЛОС претерпевает ступенчатое деалкинирование с образованием продукта кросс-сочетания (фенилацетиленида триметилкремния) и смеси указанных выше йодидов иттербия (II).

Реакции фенилэтинильных купратных комплексов иттербия (II) и празеодима (III) с йодидом триметилкремния могут служить в качестве модельных при синтезе полифункциональных элементоорганических соединений (табл. 2).

Таблица 2

Выходы продуктов реакций фенилэтинильных комплексов иттербия и празеодима с галогенидом триметилкремния в ТГФ

Исходные реагенты, их соотношение (20-25 °С)	Выход продуктов реакций, %			
	PhC≡CCu	ЛОС смешанного типа	Ln(Hal) _n • (ТГФ) _m	PhC≡CSiMe ₃
[(PhC≡C) ₃ Cu] ₃ Pr ₂ (ТГФ) ₆ + Me ₃ SiI (1:6)	91	92 PhC≡CPrI ₂ (ТГФ) ₃	-	78
(PhC≡C) ₃ Pr(ТГФ) ₃ + Me ₃ SiI* (1:3)	-	91 по лантаноиду (трудноразделяемая смесь) (PhC≡C) ₂ PrI(ТГФ) _m , PhC≡CPrI ₂ (ТГФ) _m , PrI ₃ (ТГФ) ₃		86
{[(PhC≡C) ₃ Cu]Yb(ТГФ) ₂ } ₂ + Me ₃ SiI (1:4)	82	65 PhC≡CYbI(ТГФ) ₃	12 YbI ₂ (ТГФ) ₃	68
(PhC≡C) ₂ Yb(ТГФ) ₄ + Me ₃ SiCl* (1:2)	-	15 PhC≡CYbCl(ТГФ) ₂	85 YbCl ₂ • (ТГФ) ₄	95

Продукты реакций идентифицированы элементным анализом на содержание С, Н, галогена и лантаноида и ИК спектроскопией.

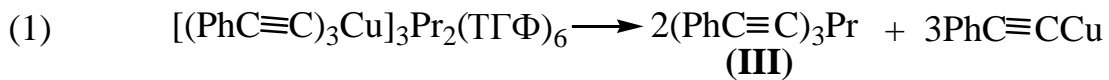
Фенилацетиленид триметилкремния Me₃Si-C≡CPh представляет собой маслообразную жидкость, хорошо растворимую в ТГФ, бензоле, гексане, т.

* Пиманова Н.А. Синтез и реакционная способность фенилэтинильных производных лантаноидов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: – Н.Новгород, 2005.-25 с.

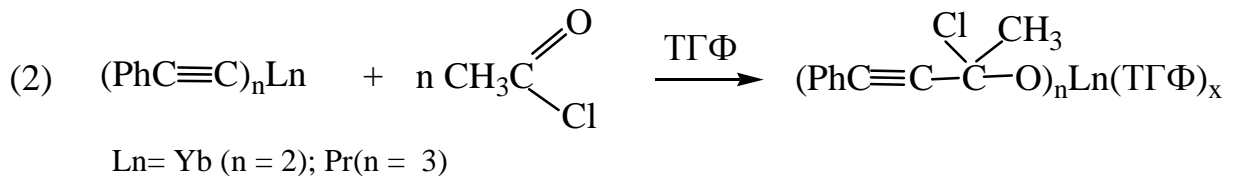
кип. 82 °С /6 мм. рт. ст./, ^1H ЯМР (CDCl_3) δ , м.д. (J , Гц): 7,28÷7,45 м. (5H), 0,10 с. (9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

3. Реакции ацетилхлорида с фенилэтинильными купратами иттербия и празеодима

Реакции димерного *бис*(тетрагидрофуранат)три(фенилэтинил)купрата иттербия(II) $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ (**I**) и *гекса*(тетрагидрофуранат)-*трис*(трифенилэтинилкупрата) дипразеодима(III) $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]_3\text{Pr}_2(\text{TГФ})_6$ (**II**) с ацетилхлоридом проводили в ТГФ при комнатной температуре. Установлено, что соединения (**I**) и (**II**) взаимодействуют с ним с выделением фенилэтинилмеди и образованием соответствующих гомолептических соединений иттербия $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Yb}$ и празеодима $(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Pr}$ (**III**):

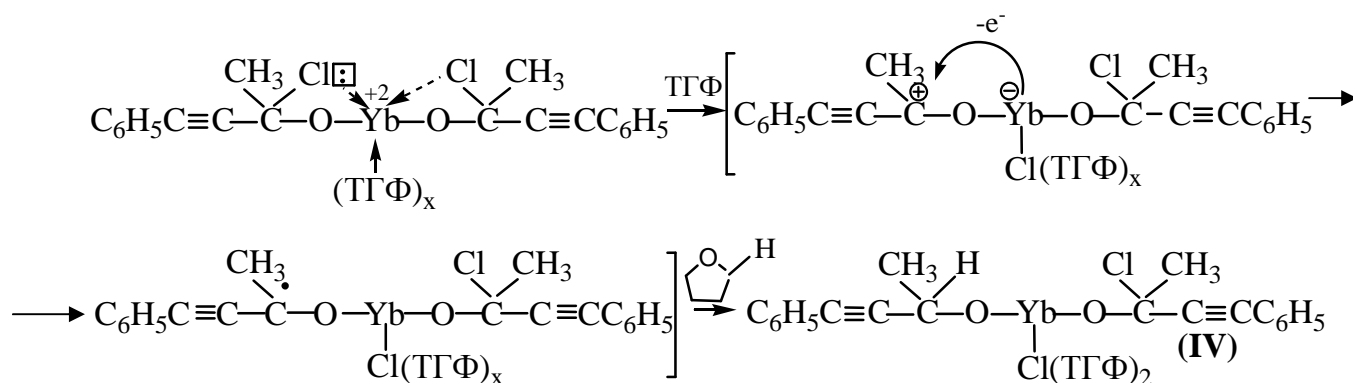


Последние не индифферентны по отношению к карбонильной группе ацилгалогенида и легко присоединяются по карбонильной группе ацетилгалогенида, подобно реакциям со сложными эфирами, образуя неизвестные ранее соответствующие алкоксипроизводные лантаноидов, содержащие в составе заместителя различные функциональные группы.



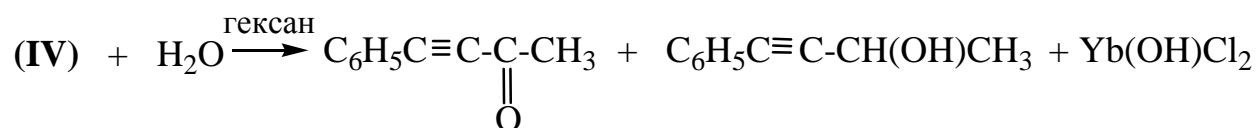
Реакция димерного диамагнитного *бис*(тетрагидрофураната) три(фенилэтинил)купратиттербия (II) $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ (**I**) с ацетилхлоридом в мольном соотношении 1:4 сопровождается элиминированием фенилэтинилмеди и присоединением получившегося дифенилэтинилиттербия по карбонильной группе галогенангидрида с

образованием парамагнитного алкоксипроизводного иттербия (III) с эффективным магнитным моментом 4.3 МБ. Это дает основание предположить, что один из атомов хлора из внутренней сферы заместителя переходит во внешнюю согласно следующему синхронному процессу:



[Метил(фенилэтинил)метилокси][метил(фенилэтинил)хлорметилокси]-иттербийдифуранат (**IV**) был выделен из реакционной смеси с выходом 92%, идентифицирован элементным анализом (табл. 3) и по продуктам его гидролиза. Получить его в кристаллическом состоянии не удалось.

Гидролиз комплекса (**IV**) в гексане сопровождается образованием метил(фенилэтинил)карбинола и метил(фенилэтинил)кетона:

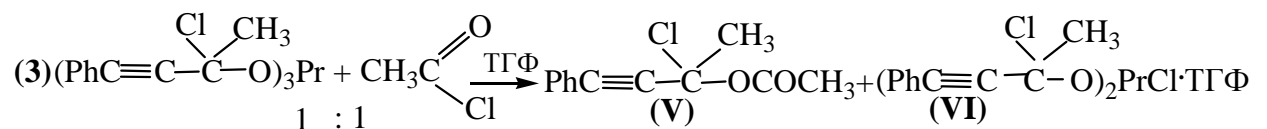


Они были идентифицированы методом ИК спектроскопии по характеристическим частотам поглощения О-Н (3435 см^{-1} , широкая интенсивная), С=О (1738 см^{-1} , с.) и PhC≡C (2204 см^{-1} , ср.). Их общий выход составил 1.8 моля на 1 моль комплекса (**IV**). В продуктах гидролиза фенилацетилен не обнаружен.

Реакция *am*-комплекса иттербия (**I**) с ацетилхлоридом была проведена при мольном соотношении реагентов 1:4 или 1:2 в соответствии с уравнением реакции (2). Весь ацетилгалогенид израсходовался на образование алкоксида (**IV**). Каких-либо других продуктов реакции не было обнаружено.

Чтобы выявить возможность взаимодействия образующегося алкоксида с ацетилхлоридом, необходимо провести реакцию с избытком последнего. Для этой цели был использован *am*-комплекс празеодима (**II**), неспособный к окислению и образованию алкоксипроизводного со смешанными заместителями в отличие от комплекса (**I**). Его реакции с ацетилхлоридом были проведены при соотношении 1:8 и 1:12 или в пересчете на уравнение реакции (2) соответственно 1:4 и 1:6.

Установлено, что получающееся согласно реакции (2) алкоксипроизводное празеодима проявляет высокую активность по отношению к хлорангидриду:

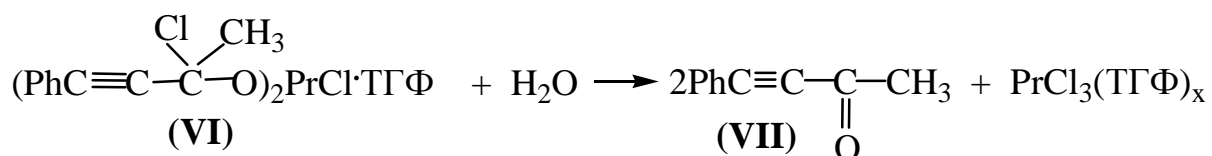


При взаимодействии *гекса*(тетрагидрофуранат)*трис*(трифенилэтинилкупрата) дипразеодима(**III**) $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]_3\text{Pr}_2(\text{ТГФ})_6$ с ацетилхлоридом в мольном соотношении 4:1 при пересчете на трифенилэтинилпразеодим (**III**) из реакционной смеси были выделены сложный эфир метил(фенилэтинил)хлорметилэтаноат (**V**) и хлорид бис[метил(фенилэтинил)хлорметилокси]празеодимфураната (**VI**) с выходами 0.7 и 0.8 моль на 1 моль (**III**) соответственно. Они были идентифицированы элементарным анализом (табл. 3, с. 20) и методами ИК и ЯМР спектроскопии. Для эфира

(V): ^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ . м.д. 7.58 – 7.38 (м. 2H), 7.24 – 7.05 (dd. 1H), 2.06 (с. 3H), 1.83 (с. 3H).

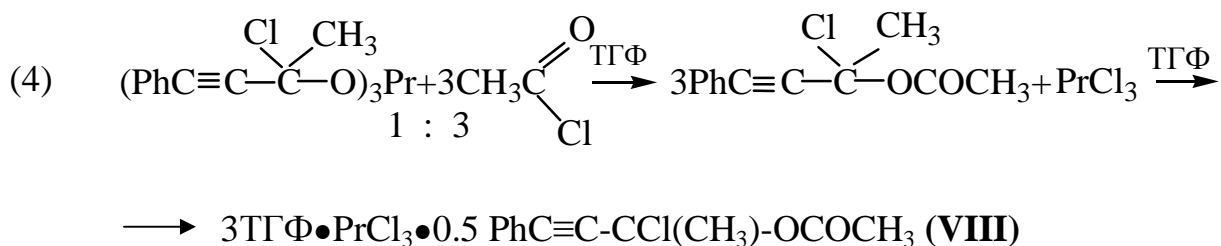
Образующийся эфир (V) наряду с ТГФ участвует в комплексообразовании с лантаноидорганическим соединением типа (VI), что четко нами замечено при проведении реакции с соотношением исходных реагентов 6:1. Соединение (VI) – темно-коричневое вещество, умеренно растворимое в ТГФ и нерастворимое в гексане. Выделить его в кристаллическом состоянии не удалось.

Гидролиз 1 моль комплекса (VI) в гексане сопровождается образованием кетона (VII), который был выделен с выходом 1.5 моль на 1 моль исходного комплекса.

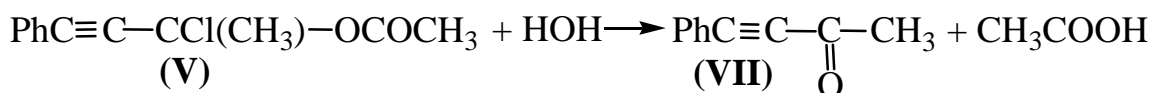


Метилфенилэтинилкетон (VII) идентифицирован элементным анализом и методами ИК и ЯМР спектроскопии. ^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ . м.д. 7.61 – 7.55 (м. 2H), 7.49 – 7.42 (м. 1H), 7.42 – 7.34 (м. 2H), 2.46 (с. 3H). ^{13}C ЯМР (101 MHz, CDCl_3) δ . м.д. 184.75, 133.19, 130.87, 128.76, 120.06, 90.46, 88.41, 32.89.

При мольном соотношении ацетилхлорида к соединению (III) 6:1 эфир (V) был выделен с выходом 1.85 моль на моль (III). При таком соотношении реагентов реакция завершается образованием сложного эфира (V) и трихлорида празеодима, комплексно связанного ТГФ и данным эфиром и отвечающего следующему составу (VIII):



На образование комплекса (VIII) указывает тот факт, что ИК спектры исходного комплекса (VIII) и продуктов его разложения в смеси вода - ТГФ при 50 °С содержат полосы поглощения, отнесенные эфиру (V). Состав комплекса (VIII) установлен на основании элементного анализа и данных ИК и ¹Н ЯМР спектроскопии для продуктов его разложения. На ряду с эфиром (V) был обнаружен кетон (VII), последний является продуктом частичного омыления эфира (V).



Таким образом, взаимодействие фенилэтинильных купратов иттербия(II) и празеодима(III) с ацетилхлоридом включает три стадии: 1) элиминирование фенилэтинилмеди согласно реакции (1); 2) присоединение образующегося гомолептического фенилэтинильного лантаноида по карбонильной группе ацетилгалогенида с образованием нового типа лантаноидных алкоксидов, содержащих в своем составе разные функциональные группы (реакция 2); 3) взаимодействие последних с ацетилхлоридом (реакции 3 и 4), сопровождающееся синтезом полифункционального сложного эфира (V).

В таблице 3 приведены выходы соединений, выделенных из реакционных смесей в результате реакций ацетилхлорида с фенилэтинильными купратами иттербия и празеодима.

Таблица 3

Выходы и данные элементного анализа соединений *IV-VII*

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено / Вычислено, %				Брутто формула
			С	Н	Cl	Ln	
IV Cl(ТГФ) ₂ C ₆ H ₅ C≡C-CH(CH ₃)-O-Yb-OCCl(CH ₃)-C≡CC ₆ H ₅	92,3	140 (разл.)	50.07	4.96	10.44	25.06	C ₂₈ H ₃₃ Cl ₂ O ₄ Yb
49.63			4.87	10.49	25.55		
V C ₆ H ₅ C≡C-CCl(CH ₃)-OCOCH ₃	80	-	65.24	5.81		-	C ₁₂ H ₁₁ ClO ₂
64.72			4.91				
VI [C ₆ H ₅ C≡C-CCl(CH ₃)-O] ₂ -PrCl(ТГФ)	80	205-207 (разл.)	46.84	3.25	15.33	24.56	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₃ O ₂ Pr
47.41			3.95	17.53	23.21		
VII (гидролиз VI) C ₆ H ₅ C≡C-C(O)-CH ₃	70		82.62	6.05	-	-	C ₁₀ H ₈ O
83.33			5.56				

В таблице 4 приведены выходы полифункциональных соединений, полученных в ходе изученных реакций органогалогенидов с фенилэтинильными купратами иттербия и празеодима. Некоторые из этих процессов могут быть использованы в качестве препаративных методов их синтеза.

Таблица 4

Выходы полифункциональных продуктов реакций

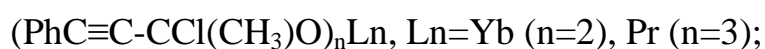
Соединение	Характеристика	Выход, %
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	маслянистая жидкость, т.кип. 185 °С	74
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$	светло-желтое вещество, плавящееся при нагревании до комнатной температуры	83.9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C-CCl(CH}_3\text{)-OCOCH}_3$	слабоокрашенная жидкость	71
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C-C(O)-CH}_3$	жидкость	70
$\text{CH}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}$	жидкость, т.кип. 82°С/6 мм рт.ст.	65
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C-CCl(CH}_3\text{)O}]_2\text{PrCl(ТГФ)}$	темно-коричневое вещество, растворимое в ТГФ и нерастворимое в гексане, т.разл. 205-207°С	80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C-CH(CH}_3\text{)-O-}\overset{\text{Cl(ТГФ)}_2}{\underset{ }{\text{Yb}}}\text{-OCCl(CH}_3\text{)-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	блестящее коричневое вещество, нерастворимое в гексане, т.разл. 140°С	92

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной целью работы явилось выявление характера взаимодействия различных органогалогенидов с фенилэтинильными купратами иттербия и празеодима и на основе исследованных реакций прогнозировать методы синтеза полифункциональных органических и элементоорганических соединений.

Было установлено, что реакции метилйодида, бензилхлорида, йодида триметилкремния, тритилхлорида и ацетилхлорида с димерным три(фенилэтинил)купратиттербийдифуранатом $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ и гексагидрофуранатом *трис*(трифенилэтинилкупрат)дипразеодима $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]_3\text{Pr}_2(\text{TГФ})_6$ сопровождается элиминированием фенилэтинил-меди с количественным выходом и образованием промежуточных гомолептических ЛОС $(\text{PhC}\equiv\text{C})_n\text{Ln}$, $\text{Ln}=\text{Yb}$ ($n=2$); Pr ($n=3$).

Далее показано, что получающиеся гомолептические ЛОС в зависимости от природы органогалогенида RX либо вступают с ним в реакцию фенилэтинилирования, давая продукт «кросс-сочетания» $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{R}$ с высоким выходом в случае $\text{R}=\text{CH}_3$, PhCH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $\text{X}=\text{Cl}$, I , либо присоединяются по карбонильной группе ацетилхлорида ($\text{R}=\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$) с образованием ранее неизвестных полифункциональных алкоксидов празеодима и иттербия



либо в случае тритилхлорида ($\text{R}=(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$) взаимодействуют с ним по радикально-гетеролитическому механизму, включающему акт одноэлектронного переноса, генерируя тритильные и фенилэтинильные радикалы.

Выявлено, что в процессе образования алкоксид иттербия (II) окисляется до парамагнитного соответствующего диалкоксидхлорида иттербия (III), эффективный магнитный момент которого равен 4.3 МБ, что соответствует литературным данным для соединений $\text{Yb}(\text{III})$.

На примере алкоксида празеодима установлено, что он реагирует с ацетилхлоридом, образуя полифункциональный сложный эфир – метил(фенилэтинил)хлорметилэтанойат $\text{PhC}\equiv\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{OCOCCH}_3$.

ВЫВОДЫ:

1. Установлено, что реакции метилйодида, бензилхлорида, тритилхлорида, йодида триметилкремния и ацетилхлорида с фенилэтинильными купратами иттербия (II) и празеодима (III) сопровождаются элиминированием фенилэтинилмеди и образованием промежуточных лантаноидорганических соединений $(\text{PhC}\equiv\text{C})_n\text{Ln}$, $\text{Ln}=\text{Yb}$ ($n=2$); Pr ($n=3$).
2. Показано, что получающиеся лантаноидорганические соединения в зависимости от природы органогалогенида R-X реагирует с ним по-разному:
 - вступают в реакцию фенилэтинилирования, давая продукт «кросс-сочетания» $\text{PhC}\equiv\text{CR}$ с высоким выходом, где $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $\text{X}=\text{Cl}$, I ;
 - в случае тритилхлорида ($\text{R}=(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$) взаимодействуют с ним по радикально-гетеролитическому механизму, включающему акт одноэлектронного переноса, генерируя тритильные и фенилэтинильные радикалы;
 - присоединяются по карбонильной группе ацетилхлорида ($\text{R}=\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$) с образованием ранее неизвестных полифункциональных алкоксидов празеодима и иттербия $[\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{Ln}$, $\text{Ln}=\text{Yb}$ ($n=2$), Pr ($n=3$).
3. Выявлено, что при образовании алкоксид иттербия (II) окисляется до парамагнитного соответствующего диалкоксидхлорида иттербия (III), эффективный магнитный момент которого равен 4.3 МБ.
4. На примере алкоксида празеодима установлено, что он реагирует с ацетилхлоридом, образуя с высоким выходом полифункциональный сложный эфир – метил(фенилэтинил)хлорметилэтанойат $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{OCOCCH}_3$.
5. Показано, что реакции органогалогенидов с фенилэтинильными купратами иттербия и празеодима в мягких условиях (в отсутствие катализатора и при комнатной температуре) ведут к образованию полифункциональных органических и элементоорганических соединений. Некоторые из этих процессов могут быть использованы в качестве препаративных методов их синтеза.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Жильцов С.Ф., Дыдыкина М.А., Дружкова О.Н. Взаимодействие фенилэтинильных купратов лантаноидов (II) и (III) с ацетилхлоридом // ЖОХ. 2010. Т.80. Вып. 9. С. 1448 – 1451.
2. Пиманова Н.А., Дыдыкина М.А., Дружкова О.Н., Жильцов С.Ф. О взаимодействии фенилэтинильных купратов иттербия (II) и празеодима (III) с йодидом триметилкремния // ЖОХ. 2012. Т.82. Вып. 3. С. 511 – 513.
3. Дыдыкина М.А., Дружкова О.Н., Жильцов С.Ф., Пиманова Н.А. Реакции фенилэтинильного купрата иттербия с метил- и арилметилгалогенидами // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И.Лобачевского. 2012. Вып. 5 (1). С. 110 – 113.
4. Жильцов С.Ф., Дыдыкина М.А., Дружкова О.Н., Макаров В.М. Синтез полифункциональных органических и элементоорганических соединений на основе фенилэтинильных купратов лантаноидов // Вестник Мининского ун-та. 2013. № 2. (на 10 стр.) Сетевое издание. Сайт: [http://mininuniver.ru/scientific/scientific activities/vestnik](http://mininuniver.ru/scientific/scientific%20activities/vestnik).
5. Козырина (Дыдыкина) М.А., Дружкова О.Н., Жильцов С.Ф. Взаимодействие фенилэтинильного купратного комплекса иттербия с органогалогенидами. Научная школа-конференция по органической химии.- Екатеринбург: 2004. - С. 343.
6. Козырина (Дыдыкина) М.А., Дружкова О.Н., Жильцов С.Ф. О синтезе полифункциональных карбинолов. – Тез. докл. IX Нижегородской сессии молодых ученых. Естественные дисциплины. – Н.Новгород, 25 – 30 апреля 2004. С. 25 - 26.
7. Пиманова Н.А., Дыдыкина М.А., Жильцов С.Ф. Реакционная способность фенилэтинильного купрата иттербия с йодидом триметилкремния // Актуальные проблемы химии и методики ее преподавания: Материалы Российско - Украинской научно-практической конференции – Н.Новгород: НГПУ. 2010. С. 142 -143.
8. Дыдыкина М.А., Пиманова Н.А., Дружкова О.Н., Жильцов С.Ф. Реакции фенилэтинильных купратов празеодима и иттербия с органогалогенидами // Материалы 57 –й Всероссийской научно-практической конференции химиков с международным участием. «Актуальные проблемы химического и естественнонаучного образования» 7 – 10 апреля 2010. – С– Пб.: Издательский дом «МИРС». - 2010. С. 313 – 314.
9. Дыдыкина М.А., Пиманова Н.А., Дружкова О.Н., Жильцов С.Ф. Взаимодействие фенилэтинильного купрата иттербия с метилйодидом и трифенилметилхлоридом // Актуальные проблемы химического образования: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, – Н.Новгород, 3 – 5 октября 2011. – Н.Новгород: НГПУ. 2011. С. 102 - 104.

10. Дыдыкина М.А., Пиманова Н.А., Жильцов С.Ф. Взаимодействие фенилэтинильных купратов празеодима и иттербия с йодидом триметилкремния // Актуальные проблемы химического и экологического образования: Материалы 58 –й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. 18 –21 мая 2011. – С – Пб.: Изд –во. Политех. Ун-та. 2011. С. 365 – 366.
11. Дыдыкина М.А., Дружкова О.Н., Жильцов С.Ф., Малышева Ю.Б. Взаимодействие ацетилхлорида с фенилэтинильным купратом иттербия и празеодима // Актуальные проблемы химического образования: Материалы заочной Всероссийской научно-практической конференции (20 мая 2013 г.). – Нижний Новгород: НГПУ, 2013. С.71-73.