

УДК 547.256.6

**РЕАКЦИИ ФЕНИЛЭТИНИЛЬНОГО КУПРАТА ИТТЕРБИЯ
С МЕТИЛ- И АРИЛМЕТИЛГАЛОГЕНИДАМИ**© 2012 г. *М.А. Дыдыкина, О.Н. Дружкова, С.Ф. Жильцов, Н.А. Пиманова*

Нижегородский государственный педагогический университет им. К. Минина

chemical@nnspsu.ru

Поступила в редакцию 02.02.2012

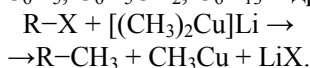
Димерный бис(тетрагидрофуранат)трифенилэтинилкупрат(I) иттербия(II) $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ реагирует с бензилхлоридом, метилиодидом и трифенилметилхлоридом в тетрагидрофуране при 20–90°C с элиминированием фенилэтинилмеди и образованием полифункционального углеводорода, галогенидов $\text{PhC}\equiv\text{CYbI}(\text{Cl})$ и YbI_2 (YbCl_2). Дано обсуждение механизма реакции.

Ключевые слова: фенилэтинильный купрат иттербия, метил- и арилметилгалогениды, полифункциональный углеводород, механизм реакций.

Введение

Ранее [1] нами синтезированы фенилэтинильные купраты лантаноидов с высокими выходами. Представлялось интересным сравнить их по реакционной способности, с одной стороны, с органокупратами лития, являющимися высокоселективными алкилирующими и арилирующими агентами [2–4], а с другой стороны – с гомолептическими фенилэтинильными соединениями лантаноидов.

Метильный купрат лития $[(\text{CH}_3)_2\text{Cu}]\text{Li}$ метилирует [2–4] алкил- и арилгалогениды RX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_{13}$ и др.):



Выходы продуктов метилирования R-CH_3 составляют 65–90%.

Нами сообщалось [5], что лантаноидорганические соединения типа $(\text{PhC}\equiv\text{C})_n\text{Ln}(\text{TГФ})_m$ ($n = 2, 3$; $m = 3, 4$; $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Pr}, \text{Dy}$) реагируют с трифенилметилхлоридом (третилхлоридом) в ТГФ при 20–50°C с образованием фенилацетилена и 1-дифенилметил-4-трифенилметил-2,5-циклогексадиена (Ph_6C_2). В развитие этих исследований была изучена реакционная способность фенилэтинильного купрата иттербия $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ по отношению к бензилхлориду, метилиодиду и третилхлориду.

Экспериментальная часть

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201. Образцы неустойчивых на воздухе соединений готовили в вакууме или в атмосфере аргона в виде суспензии в вазелиновом масле.

Хроматографический анализ летучих соединений выполняли на хроматографе «Цвет-100» с детектором-катарометром (колонки: 100×0.3 см, 200×0.3 см, наполненные ПЭГ-1500 (20%) на хезасорбе AW-HMDS). Газ-носитель – гелий.

Спектр электронного парамагнитного резонанса трифенилметильного радикала получен на BRUKER ER 2000-SRC.

Получение, очистку и выделение всех неустойчивых на воздухе соединений проводили в вакуумированных запаянных ампулах с использованием техники Шленка. Органические растворители очищали по известным методикам [6]. ТГФ и гексан дополнительно перегоняли из натрий-бензофенонового раствора, дегазировали и помещали в вакуумированную ампулу с предварительно приготовленным натриевым зеркалом. Необходимое количество растворителя отбирали конденсацией в вакууме.

Реакция $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ с бензилхлоридом. К раствору 1.2 г (0.87 ммоль) $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ в 20 мл ТГФ добавили 0.44 г (3.47 ммоль) бензилхлорида. О ходе реакции следили по изменению окраски реакционной смеси. При комнатной температуре в течение 16 часов каких-либо изменений не происходило. При повышении температуры реакции до 50°C в течение 2 часов перемешивания смеси наблюдали растворение красного осадка исходного ат-комплекса и появление желто-зеленой окраски раствора. Далее с целью достижения полноты процесса реакционную смесь выдержали при 90°C в течение 4 часов. Происходило образование осадка. Осадок был выделен, промыт ТГФ и высушен, его масса 0.76 г. Он представлял собой смесь фенилацетиленида меди $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$ и тетрагидрофураната хлорида

иттербия $\text{YbCl}_2(\text{TГФ})_4$. Часть осадка подвергли минерализации с последующим определением концентрации ионов Cu^{2+} , Yb^{3+} и Cl^- . Другая часть использована для идентификации указанных компонентов смеси. Фенилацетиленид меди растворяли в горячем бензоле и таким образом отделяли от хлорида иттербия. При охлаждении бензольного раствора выпало желтое вещество с т.пл. 220°C . Элементный анализ подтвердил образование в ходе реакции упомянутых выше соединений. Для $\text{YbCl}_2(\text{TГФ})_4$ найдено, %: Yb 32.86; Cl 13.57. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Yb}$. Вычислено, %: Yb 32.52; Cl 13.34. Для $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$ найдено, %: Cu 38.98. $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cu}$. Вычислено, %: Cu 38.60. Выход фенилэтинилмеди составил 0.25 г (1.52 ммоль, 87.3%).

Часть хлорида иттербия оставалась растворенной в ТГФ. Из тетрагидрофуранового фильтрата отогнали ТГФ и к остатку ампулы добавили гексан для осаждения хлорида иттербия, который был отделен, промыт гексаном и высушен в вакууме. Получено 0.28 г $\text{YbCl}_2(\text{TГФ})_4$. Общий его выход составил 0.78 г (1.46 ммоль, 84%).

При медленном испарении гексанового фильтрата при $\sim 5^\circ\text{C}$ выпало светло-желтое кристаллическое вещество, плавящееся при нагревании до комнатной температуры, масса его составила 0.56 г. По данным элементного анализа оно соответствует 1,3-дифенилпропину (бензилфенилацетилену $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$). Найдено, %: C 92.39; H 6.29. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$. Вычислено, %: C 93.75; H 6.25. Его выход составил 2.92 ммоль (83.9%).

Реакция $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ с метилиодидом. К раствору 1 г (0.73 ммоль) ат-комплекса в 20 мл ТГФ добавили 2.1 г (14.8 ммоль) CH_3I . Реакционную смесь при перемешивании выдержали при комнатной температуре 3 суток. Наблюдали образование желтого осадка $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$ (т.пл. 220°C), его масса 0.23 г (1.4 ммоль), выход 96%. После отделения осадка фильтрат переконденсировали в вакууме в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. К остатку ампулы добавили гексан, выпал осадок $\text{YbI}_2(\text{TГФ})_4$, его масса 0.9 г (1.26 ммоль, выход 86.3%). Найдено, %: Yb 24.45; I 35.44. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{O}_4\text{Yb}$. Вычислено, %: Yb 24.19; I 35.52. В гексановом фильтрате обнаружен методом ГЖХ метилфенилацетилен с выходом $\sim 70\%$.

Реакция $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ с тритилхлоридом. К раствору 1.37 г (1.0 ммоль) ат-комплекса в 20 мл ТГФ добавили 1.11 г (4.0 ммоль) тритилхлорида. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 суток. Масса образовавшегося осадка составила 0.5 г, включающего фенилэтинилмеди (0.3 г;

1.82 ммоль, выход 91%) и хлорид иттербия $\text{YbCl}_2(\text{TГФ})_4$ (0.2 г; 0.37 ммоль, выход 18.5%). $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$ была перекристаллизована из бензола (т.пл. 220°C). Образование этих продуктов подтверждено элементным анализом. Для $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$ найдено, %: C 58.85; H 3.27. $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cu}$. Вычислено, %: C 58.36; H 3.04. Для $\text{YbCl}_2(\text{TГФ})_4$ найдено, %: Yb 32.35; Cl 13.17. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Yb}$. Вычислено, %: Yb 32.52; Cl 13.34.

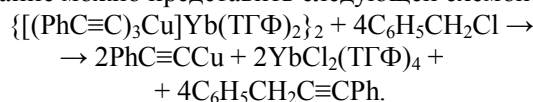
Из тетрагидрофуранового фильтрата отогнали ТГФ и летучие продукты реакции. В отгоне обнаружен фенилацетилен с выходом $\sim 7\%$ (метод ГЖХ).

К остатку ампулы после переконденсации ТГФ добавили гексан. Выпавший в нем осадок промыли гексаном и высушили в вакууме. Согласно элементному анализу, он отвечает составу комплекса $\Gamma \text{PhC}\equiv\text{CYbCl}\cdot\text{ClCPh}_3\cdot\text{TГФ}$ (0.93 г; 1.41 ммоль, выход 70.5%). Найдено, %: Yb 24.81; Cl 11.23. $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{OYb}$. Вычислено, %: Yb 26.91; Cl 10.76.

Далее в вакууме переконденсировали гексан в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, и к маслообразному остатку (1.0 г) добавили этанол. Осадился полифенилацетилен (0.25 г, выход 60%). Его ИК-спектр соответствует литературным данным [7]: ν , cm^{-1} : 3070; 3040; 1600; 1500; 1450; 750; 700. В спиртовом растворе методом ЭПР идентифицировали трифенилметильные радикалы, находящиеся в равновесии с димером Ph_6C_2 . После удаления спирта выделено светло-желтое вещество (0.6 г; 2.5 ммоль, выход 62.5%), соответствующее литературным данным [8].

Результаты и их обсуждение

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



Аналогичный процесс имеет место при взаимодействии диметилкупрата лития с бензилхлоридом (при 5-кратном избытке первого) в диэтиловом эфире [3]. Данный комплекс по сравнению с купратом иттербия более активный. Его реакция с бензилхлоридом завершается в течение 1 часа при 0°C , выход продукта метилирования – этилбензола – 80%.

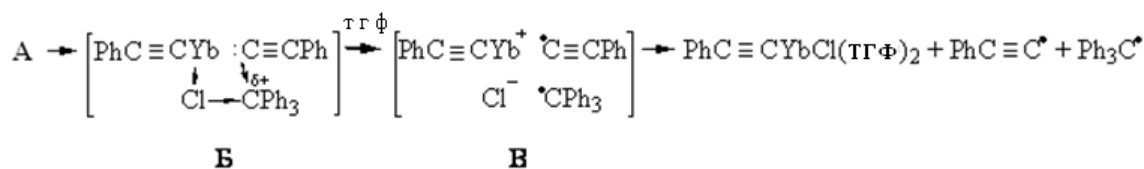


Схема 1

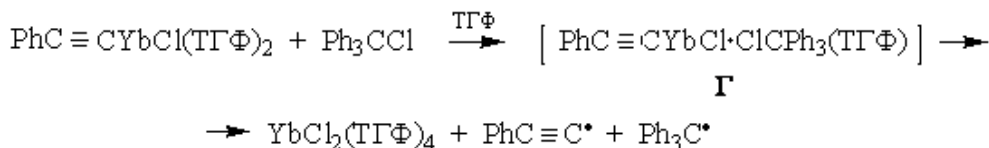


Схема 2

Фенилэтинильный купрат иттербия не реагирует с иодбензолом – соединением с малоподвижным галогеном – даже при нагревании смеси компонентов до 100°C. Однако с метилйодидом реакция протекает при комнатной температуре. Перемешивание реакционной смеси при 20-кратном избытке метилйодида в течение 3 суток ведет к образованию соответствующих соединений с высокими выходами, согласно приведенной выше схеме процесса. При этом количественный выход фенилэтинилмеди свидетельствует о том, что в данных условиях она индифферентна к алкилгалогениду.

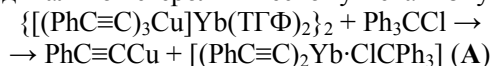
Особый интерес представляет реакция металлоорганического ат-комплекса с тритилхлоридом. Первый по отношению к хлориду является кислотой Льюиса. Следовало ожидать, что их взаимодействие будет сопровождаться генерированием стабильного трифенилметильного карбокатиона и способствовать его рекомбинации с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

Взаимодействие фенилэтинильного купрата иттербия с тритилхлоридом в мольном отношении 1:4 в ТГФ при комнатной температуре сопровождается элиминированием фенилэтинилмеди, ступенчатым деалкинированием *бис*(фенилэтинил)иттербиевого фрагмента, образованием 1-дифенилметил-4-трифенилметил-2,5-циклогексадиена (Ph_6C_2), находящегося в равновесии с трифенилметильными радикалами, и фенилацетиленом, полимеризующегося далее в полифенилацетилен. При этом продукты превращения *бис*(фенилэтинил)иттербиевого компонента такие же, что и в изученной нами реакции *бис*(фенилэтинил)иттербия с тритилхлоридом [5]. 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; $g = 2.0027$.

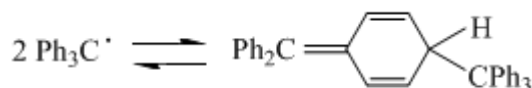
Экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что взаимодействие фенилэтинильного ат-комплекса с тритилхлоридом протекает по радикально-гетеролитическому механизму.



Получающийся на первой стадии комплекс А претерпевает дальнейшее превращение, включающее акт одноэлектронного переноса (схема 1).

Перераспределение электронной плотности в комплексе Б между положительно поляризованной тритильной группой и электронодонорным лигандом металлоорганического соединения ведет к генерированию радикальной пары. Образующийся хлорид фенилэтинилиттербия, как и комплекс А, подвергается деалкинированию до дихлорида иттербия (схема 2).

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



Подобный механизм ранее [9, 10] обсуждался для реакций металлоорганических соединений непереходных элементов с тритилгалогенидами. Трифенилметильные радикалы образуются и при непосредственном взаимодействии металлического иттербия с тритилхлоридом в присутствии каталитических количеств YbCl_2 [8].

Фенилацетилен в свободном виде обнаружен в небольших количествах (5–10%). Методом ИК-спектроскопии он был идентифицирован преимущественно в виде полифенилацетиленом. Его ИК-спектр аналогичен для образца, полученного при полимеризации фенилацетиленом в толуоле в присутствии хлорида молибдена MoCl_5 [7].

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 $R-C\equiv CPh$.

Выводы

1. Установлено, что фенилэтинильный купрат иттербия реагирует с бензилхлоридом и метилйодидом подобно органокупратам лития, лишь уступая последним в своей активности.

2. Выявлено, что фенилэтинилкупрат лантаноида и бис(фенилэтинил)иттербий практически не отличаются по реакционной способности по отношению к тритилхлориду.

3. Взаимодействие фенилэтинильного купрата иттербия с органогалогенидами ведет к синтезу полифункциональных углеводородов с высокими выходами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. Bochkarev L.N., Druzhkova O.N., Zhiltsov S.F., Zakharov L.N., Fukin G.K., Khorshev S.Ya., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. // *Organometallics*. 1997. V. 16. № 4. P. 500–502.
2. Corey E.I., Posner G.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89. № 15. P. 3911–3912.
3. Posner G.H., Brunelle D.J. // *Tetrahedron Lett.* 1972. № 4. P. 293–296.
4. Whitesides G.M., Fisher W.F., Filippo J.S., Bashe R.W., House H.O. // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. V. 91. № 17. P. 4871–4882.
5. Жильцов С.Ф., Пиманова Н.А., Дружкова О.Н. // *Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. Сер. Химия*. 2006. Вып. 1 (5). С. 6–11.
6. Вайсберг А., Проскауэр Э., Тупс Э. *Органические растворители*. М.: ИЛ, 1956. 518 с.
7. Ткаченко Л.И., Лисицкая А.П., Рошупкина О.С., Смирнов В.А., Алдошин С.М. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 6. С. 1121–1124.
8. Bochkarev L.N., Molosnova N.E., Zakharov L.N., Fukin G.K., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. // *J. Organomet. Chem.* 1995. V. 485. P. 101–107.
9. Белецкая И.П., Вольева В.Б., Реутов О.А. // *Докл. АН СССР*. 1970. Т. 195. № 2. С. 360–363.
10. Белецкая И.П., Рыков С.В., Вольева В.Б., Бу-чаченко А.Л., Кессених А.В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1972. № 3. С. 684–687.

REACTIONS OF YTTERBIUM PHENYLETHYNYL CUPRATE WITH METHYL AND ARYLMETHYL HALOGENIDES

M.A. Dydykina, O.N. Druzhkova, S.F. Zhiltsov, N.A. Pimanova

Ytterbium phenylethynyl cuprate $\{[(PhC\equiv C)_3Cu]Yb(THF)_2\}_2$ reacts with benzyl chloride, methyl iodide and triphenylmethyl chloride in tetrahydrofuran (THF) at 20–90°C leading to the elimination of phenylethynylcopper and formation of polyfunctional hydrocarbon and halogenides $PhC\equiv CYbCl(I)$, $YbCl_2$ (YbI_2). A discussion of the reaction mechanism is presented.

Keywords: ytterbium phenylethynyl cuprate, methyl and arylmethyl halogenides, polyfunctional hydrocarbon, reaction mechanism.