

С.Ф. ЖИЛЬЦОВ, д-р хим. наук, проф., НГПУ им.К.Минина, e-mail: chemical@nnspu.ru

М.А. ДЫДЫКИНА, ст. преп., НГПУ им.К.Минина, e-mail: chemical@nnspu.ru

О.Н. ДРУЖКОВА, канд.хим. наук, доцент, НГПУ им.К.Минина, e-mail: chemical@nnspu.ru

В.М. МАКАРОВ, канд. хим. наук, доцент, НГПУ им.К.Минина, e-mail: chemical@nnspu.ru

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛЭТИНИЛЬНЫХ КУПРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

S.F.Zhiltsov, M.A.Dydykina, O.N.Druzhkova, V.M.Makarov

SYNTHESIS OF POLYFUNCTIONAL ORGANIC AND ELEMENTORGANIC COMPOUNDS ON THE BASIS OF LANTHANOID PHENYLETHYNUL CUPRATE

На основе реакций димерного *бистетрагидрофураната* три(фенилэтинил)купрат-иттербия(II) $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ и гексагидрофураната *трис*(трифенилэтинил)-купратдипразеодима $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]_3\text{Pr}_2(\text{TГФ})_6$ с бензилхлоридом, трифенилметил-хлоридом, йодидом триметилкремния и ацетилхлоридом были синтезированы органические и элементоорганические соединения с высокими выходами, содержащие в своем составе разного класса углеводородные фрагменты и различные функциональные группы.

Ключевые слова: фенилэтинильный купрат иттербия и празеодима, реакции с органогалогенидами, синтез, идентификация, полифункциональные соединения.

On the basis of dimeric *bis*(tetrahydrofuran)ytterbium triphenylethynylcuprate $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ and hexahydrofuranbipraseodymium *tris*(triphenylethynyl-cuprate) $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]_3\text{Pr}_2(\text{TГФ})_6$ reactions with benzyl chloride, triphenylmethyl chloride, trimethylsilyl iodide and acetylchloride have been synthesized organic and elementorganic compounds in a high yields, which contain different hydrocarbon fragments and functional groups.

Key words: ytterbium and praseodymium phenylethynul cuprate, reaction with organic halides, synthesis, identification, polyfunctional compounds.

Ранее [8, с. 500] нами были разработаны препаративные способы получения фенилэтинильных купратов лантаноидов. Исследование их реакции с органогалогенидами - ацетилхлоридом [3, с. 1448] ариметилхлоридами [2, с. 110], и йодидом триметилкремния [5, с. 511] показало, что взаимодействие тетрагидрофураната димерного трифенилэтинилкупратиттербия(II) $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ (**А**) и гексагидрофураната *трис*(трифенилэтинилкупрат)-дипразеодима(III) $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]_3\text{Pr}_2(\text{TГФ})_6$ (**Б**) с различными органогалогенидами сопровождается образованием соответствующих полифункциональных производных, содержащих в своем составе как разного класса углеводородные фрагменты, так и различные функциональные группы. Настоящая работа посвящена описанию методов синтеза полифункциональных органических и элементоорганических соединений на основе указанный выше процессов.

Нами установлено, что одним из основных продуктов реакции фенилэтинильного купрата иттербия (**A**) с бензилхлоридом в мольном соотношении 1:4 в ТГФ при 90 °С является 1,3-дифенилпропин (бензилфенилацетилен). Из реакционной смеси он был выделен с выходом 84%. С выходами около 90% образуются также фенилэтинилмедь и хлорид иттербия(II) согласно следующей схеме:

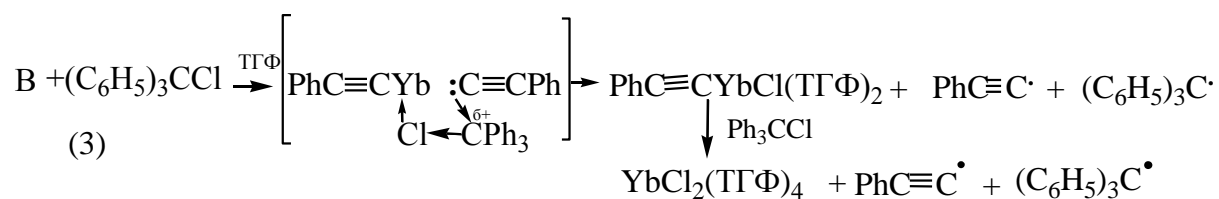


Данный процесс протекает аналогично реакции диметилкупрата лития $[(\text{CH}_3)_2\text{Cu}]\text{Li}$ с бензилхлоридом [9, с. 293]. Их взаимодействие в мольном соотношении 5:1 (избыток ат-комплекса) в диэтиловом эфире при 0°С ведет к образованию продукта метилирования органогалогенида – этилбензола, с выходом 80%.

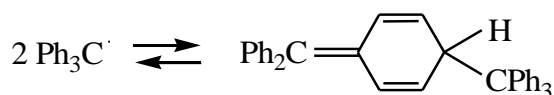
По-особому реагирует ат-комплекс **A** с трифенилметилхлоридом. Ожидаемый продукт замещения галогена в последнем на фенилэтинильную группу (трифенилметилфенилацетилен $\text{Ph}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$) не обнаружен. Методом ЭПР зафиксировано участие в этом процессе трифенилметильных 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; $g = 2.0027$. Реакция комплекса **A** с трифенилметилхлоридом в мольном соотношении 1:4 в ТГФ при комнатной температуре сопровождается элиминированием фенилэтинилмеди и образованием бис(фенилэтинил)иттербия (**B**).



Ранее нами было установлено [4, с. 6], что гомолептические лантаноидорганические соединения реагируют с трифенилметилхлоридом по радикально-гетеролитическому механизму, включающему акт одноэлектронного переноса. В данном случае образующееся соединение **B** в реакции с органогалогенидом подвергается ступенчатому деалкинированию, генерируя радикальную пару:



Трифенилметильные радикалы рекомбинируют, образуя равновесную смесь с 1-дифенилметил-4-трифенилметил-2,5-циклогексадиеном (выделен с выходом 63%).

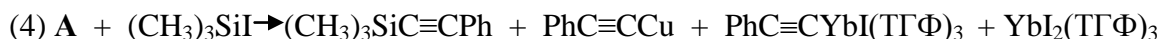


Фенилэтинильные радикалы, отрывая атомы водорода от ТГФ, превращаются в фенилацетилен, который идентифицирован преимущественно в виде полифенилацетилена методом ИК-спектроскопии.

Таким образом, исходный купрат иттербия **A** в данной реакции является переносчиком *бис*(фенилэтинил)иттербия.

В качестве органогалогенида нами был использован также йодид триметилкремния в реакциях с фенилэтинильными купратами иттербия (**A**) и празеодима (**B**). Взаимодействие комплекса **A** с йодидом триметилкремния в мольном соотношении 1:4 в ТГФ при комнатной температуре сопровождается образованием фенилэтинилтриметилкремния (62%), фенилэтинилмеди (82%), йодида фенилэтинилиттербия(II) и йодида иттербия(II) с выходами 65 и 23% соответственно.

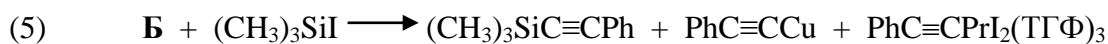
ТГФ



Фенилацетиленид триметилкремния идентифицирован элементным анализом, методами ИК и ЯМР спектроскопии. В реакционной смеси был обнаружен фенилацетилен с выходом ~10% в качестве побочного продукта, указывающий на участие фенилэтинильных радикалов (см. схему 3).

Аналогичным образом реагирует комплекс **B** с йодидом трифенилкремния (в соотношении 1:6):

ТГФ

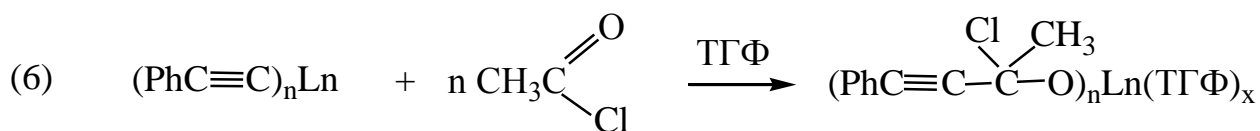


Выходы указанных продуктов близки к количественным.

Фенилэтинильные купратные комплексы иттербия(II) и празеодима(III) по реакционной способности по отношению к йодиду триметилкремния несколько уступают соответствующим гомолептическим соединениям этих лантаноидов [6, с. 1258], но взаимодействие тех и других осуществляется в мягких условиях в отсутствие катализатора.

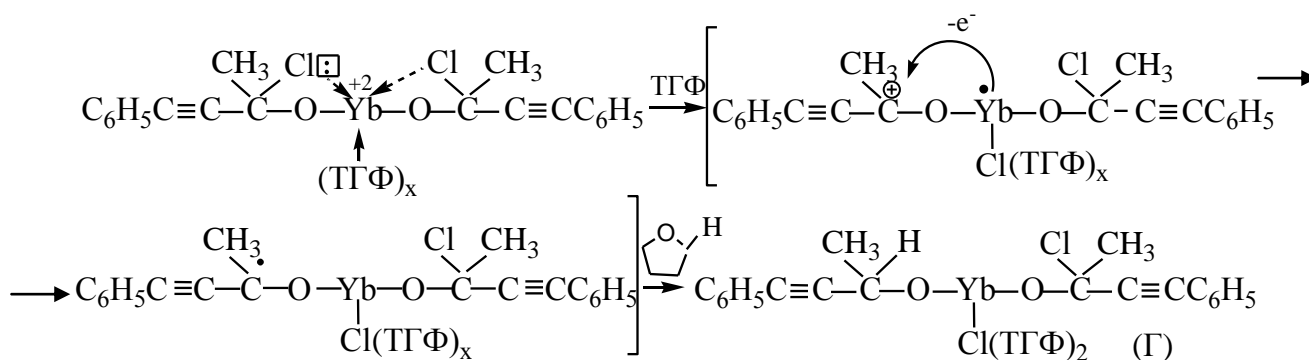
Таким образом, реакции (4) и (5) могут служить в качестве модельных при синтезе полифункциональных элементоорганических соединений.

Известно [10, с. 4647], что органокупраты лития $[\text{R}_2\text{Cu}]\text{Li}$ реагирует с ацилгалогенидами с образованием кетонов с высокими выходами. Представлялось интересным выявить реакционную способность фенилэтинильных купратов лантаноидов по отношению к ацилгалогенидам. С этой целью были изучены реакции комплексов **A** и **B** с ацетилхлоридом в ТГФ при комнатной температуре. Установлено, что в этих процессах, как и в случае рассмотренных выше, происходит элиминирование фенилэтинилмеди и образование соответствующих гомолептических соединений иттербия $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Yb}$ и празеодима $(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Pr}$ (см. реакцию 2). Последние легко присоединяются по карбонильной группе ацилгалогенида, образуя неизвестные ранее соответствующие алкоксипроизводные лантаноидов, содержащие в составе заместителя различные функциональные группы.

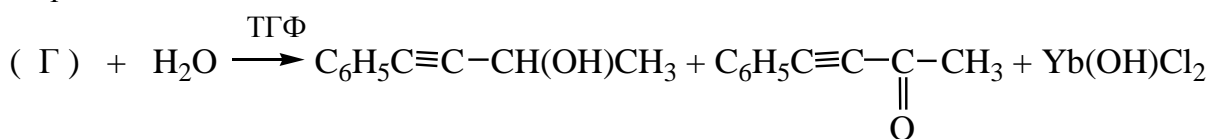


(Ln = Yb, Pr; n = 2 или 3)

В процессе взаимодействия диамагнитное соединение иттербия(II) превращается в парамагнитное производное иттербия(III) с эффективным магнитным моментом 4.3 МБ. По-видимому, один из атомов хлора из внутренней сферы лиганда переходит во внешнюю:

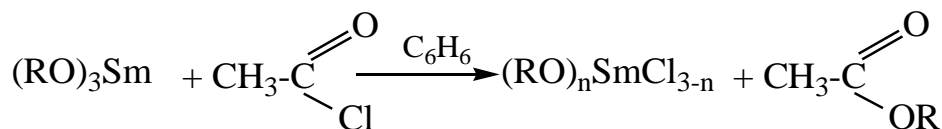


[Метил(фенилэтинил)метилокси][метил(фенилэтинил)хлорметилокси]иттербийдифура-нат **Г** был выделен с выходом 92%, идентифицирован элементным анализом и по продуктам гидролиза.

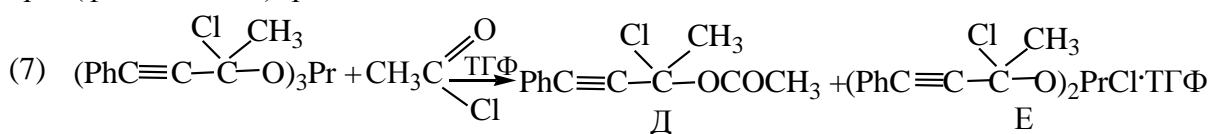


Метил(фенилэтинил)карбинол и метил(фенилэтинил)кетон были идентифицированы методом ИК-спектроскопии по характеристическим частотам поглощения О-Н (3435 см^{-1} , широкая интенсивная полоса), С=О (1738 см^{-1} , с) и PhC≡C (2204 см^{-1} , ср). Их общий выход составил 1,8 моля на 1 моль комплекса **Г**.

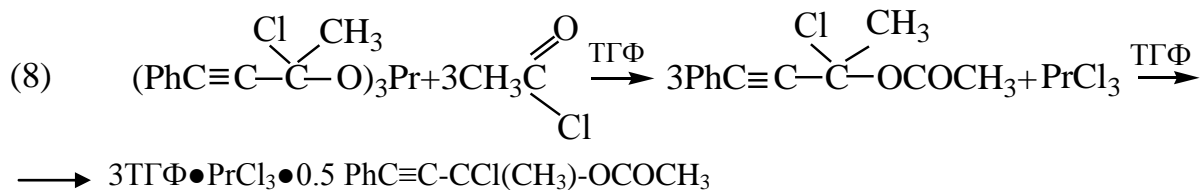
Ранее было показано [11, с. 2131], что алкоколяты самария взаимодействуют с ацетилгалогенидами с образованием сложного эфира:



Реакция ат-комплекса иттербия **А** с ацетилхлоридом была проведена при мольном соотношении реагентов 1:4 или 1:2 в соответствии с уравнением реакции (6). Среди продуктов взаимодействия не был обнаружен сложный эфир. Это указывает на то, что весь ацетилгалогенид прореагировал согласно реакции (6). Чтобы выявить возможность взаимодействия образующегося алкоксида с ацетилхлоридом, необходимо провести реакцию с избытком последнего. Для этой цели был использован ат-комплекс празеодима **Б**, не способный к окислению и образованию алкоксипроизводного со смешанными заместителями в отличие от комплекса **А**, в реакции с ацетилхлоридом при соотношении 1:8 и 1:12 или в пересчете на уравнение реакции (6) соответственно 1:4 и 1:6. В условиях проведения процесса фенилэтинилмедь индифферентна к ацетилгалогениду. Нами показано, что при соотношении реагентов 1:4 образующееся алкоксипроизводное реагирует с взятым в избытке ацетилхлоридом с образованием сложного эфира метил(фенилэтинил)хлорметилэтаната (**Д**) и бис[метил(фенилэтинил)-хлорметилокси]празеодимфураната (**Е**) с выходами 0,7 и 0,8 моль на 1 моль *трис*(фенилэтинил)празеодима.



С увеличением мольного соотношения ацетилхлорида к *трис*(фенилэтинил)празеодиму до 1:6 выход сложного эфира Д возрос до 1,85 моль. При таком соотношении реагентов реакция завершается образованием сложного эфира Д и трихлорида празеодима, комплексно связанного ТГФ и данным эфиром и отвечающего составу:



Сложный эфир Д идентифицирован методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также элементным анализом; а алкоксид Е – элементным анализом и по продукту гидролиза-метил(фенилэтинил)кетону $\text{PhC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$.

Таким образом, взаимодействие фенилэтинильных купратов иттербия(II) и празеодима(III) с ацетилхлоридом включает три стадии: 1) элиминирование фенилэтинилмеди согласно реакции (2); 2) присоединение образующегося гомолептического фенилэтинильного лантаноида по карбонильной группе ацетилгалогенида с образованием нового типа лантаноидных алкоксидов, содержащих в своем составе разные функциональные группы (реакция 6); 3) взаимодействие последних с ацетилхлоридом (реакции 7 и 8) с образованием полифункционального сложного эфира.

Синтезированные соединения на основе фенилэтинильных купратов лантаноидов приведены в таблице:

Соединение	Характеристика	Выход, %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	Светло-желтое, легкоплавкое вещество	83.9
$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}$	Жидкость, т. кип. 82 °С/6мм.рт.ст.	65
$\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{CCl}(\text{CH}_3)-\text{OCOCCH}_3$	Слабоокрашенная жидкость	71
$\text{PhC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$	Жидкость	70
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{CCl}(\text{CH}_3)-\text{O}]_2-\text{PrCl}(\text{ТГФ})$	Темно-коричневое вещество, т.пл. 205-207°С	80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\overset{\text{Cl}(\text{ТГФ})_2}{\text{Yb}}-\text{OC}\overset{\text{Cl}}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}_6\text{H}_5$	Коричневое вещество, т. разл 140°С	92

Экспериментальная часть. Описание опытов

Реакция $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{ТГФ})_2\}_2$ (А) с бензилхлоридом. К раствору 1.2 г (0.87 ммоль) ат-комплекса (А) в 20 мл ТГФ добавили 0.44 г (3.47 ммоль) бензилхлорида. О ходе реакции следили по изменению окраски реакционной смеси. При перемешивании смеси при 50°С в течение 2 часов наблюдали растворение красного осадка исходного ат-комплекса и появление желто-зеленой окраски раствора. Далее с целью достижения полноты процесса реакционную смесь выдержали при 90°С в течение 4 часов. Происходило образование осадка. Осадок был выделен, промыт ТГФ и высушен, его масса 0.76 г. Он представлял собой смесь фенилацетилениды меди $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$ и тетрагидрофураната хлорида иттербия $\text{YbCl}_2(\text{ТГФ})_4$. 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 отделили 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 трифенилметилхлоридом. К раствору 1.37 г (1.0 ммоль) ат-комплекса в 20 мл ТГФ добавили 1.11 г (4.0 ммоль) трифенилметилхлорида. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 суток. Масса образовавшегося осадка составила 0.5 г, включающего фенилэтинилмедь (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%). Их образование подтверждено элементным анализом. $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$ была перекристаллизована из бензола (т.пл. 220°C). 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 $\text{PhC}\equiv\text{CYbCl}\cdot\text{ClCPh}_3\cdot\text{TГФ}$ (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 [10]: 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%), т.пл. 145°C .

Реакция $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$ (А) с йодидом триметилкремния. К раствору 1.98 г (1.44 ммоль) ат-комплекса (А) в 20 мл ТГФ добавили 1.15 г (5.76 ммоль) йодида триметилкремния. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 10 суток. Наблюдали выпадение кристаллического осадка йодида иттербия(II), диамагнитное состояние которого подтверждено магнетохимическими измерениями. Отделили осадок, промыли его ТГФ и высушили в вакууме. Его масса 0.22 г (0.34 ммоль), выход 23,6 %. Найдено, %: Yb 26.67; I 37.93. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{I}_2\text{O}_3\text{Yb}$. Вычислено, %: Yb 26.90; I 39.50.

Из фильтрата переконденсировали ТГФ в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. В содержимом ловушки методом ГЖХ найдено 0.08 г (0.86 ммоль) фенилацетилена, выход 10 %.

К остатку ампулы наконденсировали бензол. В нем осадилась фенилэтинилмедь массой 0.39 г (2.37 ммоль) с выходом 82,2 %. Это желтое аморфное вещество с т. разл. 225 °С. Найдено, %: Cu 38.60. C₈H₅Cu. Вычислено, %: Cu 38.79.

Из фильтрата переконденсировали бензол в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. К остатку ампулы наконденсировали гексан. Твердый остаток промыли гексаном (5 раз по 40 мл) и сушили в вакууме до постоянной массы. Выделен 1.15 г (1.86 ммоль) PhC≡CYbI(ТГФ)₃ в виде светло-коричневого аморфного вещества, нерастворимого в гексане с выходом 65 %, т. разл. 200 °С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν см⁻¹: 2200 ср. (PhC≡C); 1880 сл., 1790 сл., 1461 с., 1379 с., 1300 с., 1071 ср., 1026 с., 914 с., 757 ср., 689 с. и полосы поглощения 1040 ср., 840 ср. координированного ТГФ. Найдено, %: Yb 30.50; I 21.39. C₂₀H₂₉IО₃Yb. Вычислено, %: Yb 31.43; I 23.38.

Из гексановых вытяжек удалили растворитель. Остаток представляет собой Me₃SiC≡CPh (0.61 г, 3.55 ммоль), выход 62 %, светло-желтое маслообразное вещество, хорошо растворимое в ТГФ, бензоле, т. кип. 82 °С / 6 мм. рт. ст.[1, с. 1435]. ИК спектр (вазелиновое масло), ν см⁻¹: 3080 ср., 3060 ср., 3027ср., 2956 с., 2160 с. (C≡C), 1950 сл., 1598 ср., 1488 с., 1444 ср., 1251 с., 1100 с., 1029 ср., 866 с., 843 с., 757 с., 689 с., 645 ср., 535 ср. (идентичен спектру соединения из базы данных SDBS-IR). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ, м.д. (J, Гц): 7,28÷7,45 м. (5H), 0,10 с. (9H, Si(CH₃)₃). Найдено, %: C 75.46; H 7.96. C₁₁H₁₄Si. Вычислено, %: C 75.86; H 8.04.

Реакция [(PhC≡C)₃Cu]₃Pr₂(ТГФ)₆ (Б) с йодидом триметилкремния. К раствору 2.12 г (1.16 ммоль) ат-комплекса (Б) в 20 мл ТГФ добавили 1.39 г (6.96 ммоль) йодида триметилкремния. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 10 суток. Наблюдали выпадение желтого осадка фенилэтинилмеди. Фенилэтинилмедь выделена массой 0.52 г (3.19 ммоль) с выходом 91 % (идентична соединению, выделенному в предыдущем опыте).

Из фильтрата переконденсировали ТГФ в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. В содержимом ловушки хроматографическим методом был обнаружен фенилацетилен (выход 5 %). К остатку ампулы наконденсировали гексан. Образовавшийся твердый остаток промыли гексаном (5 раз по 40 мл) и сушили в вакууме до постоянной массы. Выделен 1.53 г (2.14 ммоль) PhC≡CPrI₂(ТГФ)₃ в виде коричневого аморфного вещества, нерастворимого в гексане с выходом 92 %, т. разл. 190 °С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν см⁻¹: 2200 ср. (PhC≡C); 1880 сл., 1790 сл., 1458 с., 1379 с., 1251 с., 1074 ср., 1029 с., 914 с., 757 ср., 689 с. и полосы поглощения 1050 ср., 843 ср. координированного ТГФ. Найдено, %: Pr 18.98; I 35.35. C₂₀H₂₉I₂O₃Pr. Вычислено, %: Pr 19.80; I 35.67.

Из гексановых вытяжек удалили растворитель. Остаток представляет собой Me₃SiC≡CPh (0.79 г, 4.59 ммоль), выход 66 %. Это соединение идентично фенилацетилениду триметилкремния, выделенному из предыдущей реакции.

Реакция {[(PhC≡C)₃Cu]Yb(ТГФ)₂]₂ (А) с ацетилхлоридом. К раствору 1.78 г соединения (А) в 15 мл ТГФ добавили 0.41 г ацетилхлорида. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 5 суток. Наблюдали изменение окраски раствора и выпадение осадка фенилэтинилмеди с примесью алкоксида (Г).

Отделили осадок, промыли его ТГФ и высушили в вакууме. Его масса 0.59 г. Далее его подвергли минерализации с последующим определением ионов Cu²⁺, Yb³⁺ и Cl⁻ методом титрования. Масса меди составила 0,16 г (выход 96,1%), а иттербия 0.02 г, 3,8% от его массы в исходном соединении (А). Мольное соотношение ионов Yb³⁺ и Cl⁻ равно ~1:2.

Из фильтрата переконденсировали ТГФ в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. К остатку ампулы наконденсировали гексан. В нем осадилось алкоксипроизводное хлорида иттербия (Г), парамагнитное блестящее коричневое вещество (4,3 МБ), т.пл. 140 °С (разл.). После промывки гексаном и высушивания в вакууме его масса 1,63 г (выход 92,3%). ИК

спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3050, 2900-3000 (с), 1679, 1565, 1488, 1258, 756, 690 и координационно связанного ТГФ - 1023, 865. Найдено, %: С 50.07; Н 4.96; Cl 10.44; Yb 25.06. $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Yb}$. Вычислено, %: С 49.63; Н 4.87; Cl 10.49; Yb 25.55.

К раствору 0.68 г соединения (Г) в 8 мл ТГФ добавили 2 мл воды и гидролизовали смесь при 50 °С в течение часа. Наблюдалось образование желтовато-белого осадка, который был выделен, промыт сначала водой, а затем ТГФ и высушен в вакууме, его масса 0.4 г. Водный фильтрат содержал около 2% хлорид ионов. По своему составу осадок соответствует $\text{Yb}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 3\text{TGF}$. Найдено, %: С 31.58; Н 4.96; Cl 12.79; Yb 37.01. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Yb}$. Вычислено, %: С 30.19; Н 5.24; Cl 14.88; Yb 36.27.

Летучие жидкие продукты тетрагидрофуранового фильтрата были переконденсированы в вакууме в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. К маслообразному остатку наконденсировали гексан. Наблюдалось небольшое помутнение образовавшегося раствора. Центрифугированием отделили раствор от взвеси и переконденсировали из него гексан. В ампуле осталось слабо окрашенное масло, представляющее собой смесь метил(фенилэтинил)кетона и метил(фенилэтинил)карбинола, ее масса 0.27 г, что соответствует выходу 1.8 моля смеси на моль исходного алкоксида (Г). Эти соединения мало отличаются по количественному составу, их усредненная формула $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}$. Найдено, %: С 82.26; Н 6.64. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}$. Вычислено, %: С 82.76; Н 6.21. Характеристические частоты поглощения в ИК спектре приведены выше.

Реакция $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]_3\text{Pr}_2(\text{TGF})_6$ (Б) с ацетилхлоридом. К раствору 3.08 г (0.0017 моль) соединения (Б) в 15 мл ТГФ добавили 1.07 г (0.0136 моль) ацетилхлорида (молярное соотношение Б: CH_3COCl =1:8). При смешении реагентов происходило разогревание реакционной смеси и образование желтого осадка фенилэтинилмеди с примесью алкоксида (Е). Для полноты прохождения реакции содержимое ампулы выдерживали при комнатной температуре в течение 5 суток. Нерастворимый в ТГФ осадок массой 1.1 г после выделения, промывки ТГФ и высушивания подвергли минерализации азотной кислотой в присутствии H_2O_2 . Методом титрования была определена концентрация образовавшихся ионов Cu^{2+} (0.32 г, выход 99%), Pr^{3+} и Cl (в молярном соотношении 1:3). Масса празеодима 0.05 г (~10% от исходного соединения (Б).

Из маточного раствора были переконденсированы в вакууме ТГФ и возможные летучие компоненты реакции в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. В отгоне не были обнаружены фенилацетилен и ацетилхлорид. К маслообразному остатку реакционной ампулы наконденсировали гексан с целью осаждения алкоксида (Е), который был выделен, промыт гексаном и высушен до постоянной массы 1.67 г (выход ~80%). Представляет собой коричневое вещество, т.пл. 205-207 °С (разл.). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3050, 2900-3000 (с), 1677, 1598, 1489, 1251, 756, 697, координационно связанного ТГФ - 1029. Найдено, %: С 46.84 Н 3.25; Cl 15.33; Pr 24.56. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{Pr}$. Вычислено, %: С 47.41; Н 3.95; Cl 17.53; Pr 23.21.

Из гексанового экстракта после удаления растворителя получили 0.54 г (выход 71 мол.%) метил(фенилэтинил)хлорметилэтаната (Д), представляющего собой слабо окрашенную жидкость. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1734 с, 3458 сл (C=O), 1238 с (C-O), 1030 с (C-O-C), 2204 ср (C \equiv C). Полосы поглощения 3458, 1238 и 1030 см^{-1} свидетельствуют о наличии ацетатной сложноэфирной группировки. ^1H ЯМР (400 МГц, 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). Найдено, %: С 65.24; Н 5.81. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$. Вычислено, %: С 64.72; Н 4.91.

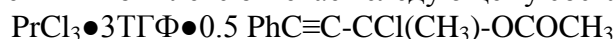
Суспензия, приготовленная из 0.63 г (0.01 моль) алкоксида (Е), 4 мл гексана и 1 мл H_2O , была подвергнута гидролизу при 50 °С в течение часа. В результате было выделено 0.49 г темно-коричневого вещества, содержащего ~30% Pr, и гексановый экстракт метил(фенилэтинил)кетона. С целью более надежной идентификации и отделения от сопутствующих примесей методом тонкослойной хроматографии подобран растворитель и

элюент. Разделение кетона проводилось на силуфольной пластинке. Кетон был разделен методом адсорбционной хроматографии на колонке. Адсорбент силикагель, растворитель-элюент - петролейный эфир и дихлорметан в соотношении (1:1 по объёму). Собранный элюат снят и идентифицирован ЯМР спектроскопией. Метил(фенилэтинил)кетон имеет спектр:

^1H ЯМР (400 МГц, 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 МГц, CDCl_3) δ . м.д. 184.75, 133.19, 130.87, 128.76, 120.06, 90.46, 88.41, 32.89.

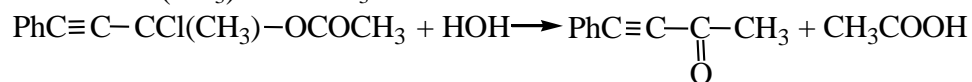
Аналогичным образом проводили реакцию соединения (**Б**) (0.0014 моль) с ацетилхлоридом (0.0168 моль) при мольном соотношении 1:12 в 15 мл ТГФ. Выход сложного эфира (**Д**) составил 1.15 г (1.85 моль на моль трифенилэтинилпразеодима). Из реакционной смеси был выделен на ряду со сложным эфиром и трихлорид празеодима, комплексно связанный ТГФ и данным эфиром с выходом 1.4 г (95,7%), в ИК спектре которого присутствовали полосы поглощения, характерные для сложного эфира (**Д**). Выделенный комплекс отвечает следующему составу:



Найдено, %: С 38.44; Н 5.35; Cl 19.66; Pr 24.38. $\text{C}_{18}\text{H}_{29.5}\text{Cl}_{3.5}\text{O}_4\text{Pr}$. Вычислено, %: С 37.58; Н 5.13; Cl 21.62; Pr 24.53.

0.55 г этого соединения в 7 мл ТГФ и 2 мл воды грели в течение 2 часов при 50 °С. Затем летучие продукты реакционной смеси переконденсировали в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. К маслообразному остатку ампулы наконденсировали гексан. Из полученной смеси был выделен коричневатый осадок (0,45 г), близкий по составу к $\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{TГФ}$ и содержащий ~ 30% Pr.

После удаления гексана из фильтрата было выделено 0.10 г смеси кетона $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ и эфира $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{CCl}(\text{CH}_3)-\text{OCOCH}_3$, идентифицированного методами ИК и ЯМР спектроскопии. Образование кетона $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ обусловлено частичным омылением эфира $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{CCl}(\text{CH}_3)-\text{OCOCH}_3$.



Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайлюнас, Г.А. Самарий-, европий- и иттербийидфенилацетилены и их реакции. / Г.А.Гайлюнас, Р.Х.Биктимиров, Г.В.Нуртдинова и др. // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1984. – №6. – С. 1435.
2. Дыдыкина, М.А. Реакции фенилэтинильного купрата иттербия с метил- и арилметилгалогенидами. / М.А.Дыдыкина, О.Н.Дружкова, С.Ф.Жильцов, Н.А.Пиманова // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И.Лобачевского. – 2012. – Вып. 5 (1). – С. 110 – 113.
3. Жильцов, С.Ф. Взаимодействие фенилэтинильных купратов лантаноидов (II) и (III) с ацетилхлоридом. / С.Ф.Жильцов, М.А.Дыдыкина, О.Н.Дружкова // ЖОХ. – 2010. – Т.80, Вып. 9. – С. 1448 – 1451.
4. Жильцов, С.Ф. Взаимодействие фенилэтинильных производных иттербия, празеодима и диспрозия с трифенилхлоридом. / С.Ф.Жильцов, Н.А.Пиманова, О.Н.Дружкова // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. Серия Химия. – 2006. – Вып. 1 (5). – С. 6-11.
5. Пиманова, Н.А. О взаимодействии фенилэтинильных купратов иттербия (II) и празеодима (III) с иодидом трифенилкремния. / Н.А.Пиманова, М.А. Дыдыкина., О.Н.Дружкова, С.Ф.Жильцов // ЖОХ. – 2012. – Т.82, Вып. 3. – С. 511 – 513.

6. Пиманова, Н.А., Взаимодействие бис(фенилэтинил)иттербия с органогалогенидами кремния, германия и олова. / Н.А.Пиманова, С.Ф.Жильцов, О.Н.Дружкова // ЖОХ. – 2003. – Т. 73, Вып. 8. – С. 1258-1260.
7. Ткаченко, Л.И. Фотохимическое превращение полифенилацетилена. / Л.И.Ткаченко, А.П.Лисицкая, О.С.Рощупкина и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – № 6. – С. 1121-1124.
8. Bochkarev, L.N. Synthesis and crystal structure of cuprate complexes of europium and ytterbium $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Eu}(\text{Py})(\text{TГФ})_2\}_2$, $\{[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Cu}]\text{Yb}(\text{TГФ})_2\}_2$. / L.N.Bochkarev, O.N.Druzhkova, S.F.Zhiltsov et al. // Organometallics. –1997. –V.16, №.4. – P.500-502.
9. Posner, G.H. Organocopper chemistry. Reaction of benzal and other benzylic chlorides with lithium dimethylcopper. / G.H.Posner, D.J.Brunelle // Tetrahedron Lett. – 1972. – № 4. – P. 293-296.
10. Posner, G.H. Methyl- and n-alkyl ketones from carboxylic acid chlorides and organocopper reagents. / G.H.Posner, C.E.Whitten // Tetrahedron Lett. – 1970. – Vol 11, № 26 – P. 4647-4650.
11. Sankhla, B.S. Halide alkoxides of samarium III/ Reactions of samarium alkoxides with acetylchloride and acethyl bromide. / B.S.Sankhla, R.N.Капоор // Canad. J. Chem. – 1966. – Vol. 44, N 6. – P. 2131-2137.

© Жильцов С.Ф., Дыдыкина М.А., Дружкова О.Н., Макаров В.М., 2013