АЦЕТИЛЕНИДЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

А.Г.МАХСУМОВ, Н.МАДИХАНОВ, И.А.АБДУГАФУРОВ

Реакцией пропаргиловых эфиров, замещенных фенолами с солями меди и серебра, получены ацетилениды и изучены их некоторые химические свойства.

The article studies peculiarities of receiving acetylenids and some of their chemical features. The author tries to show the ways of deriving acetylenids by means of reaction of proparghyle ethers of replaced phenol with salt of copper and silver.

Как известно, водород при тройной связи ацетиленов является очень реакционноспособным и может легко замещаться на галоид или металлы. Указанное свойство характерно и для пропаргиловых эфиров замещенных фенолов.

Замена атома водорода в пропаргилових эфирах на металлы или галогены позволяет осуществить на их основе целенаправленный синтез ряда новых веществ также интересных с точки зрения биологического действия.

Ацетилениды, которые использовались для проведения различных реакций, были синтезированы по известной в литературе методике [1,2]. Синтез ацетиленидов меди и серебра осуществлен по следующей схеме [3,4].

$$ROCH_2C \equiv CH + MX \xrightarrow{NH_4OH,\ NH_2OH \cdot HCl} ROCH_2C \equiv CM$$

где: M=Cu, Ag; X=Cl, NO_3; R-замещенные фенолы.

В качестве исходных продуктов использованы пропаргиловые эфиры замещенных фенолов. Реакцию проводили путем прибавления спиртового (или спиртово-ацетонового раствора пропаргилового эфира к водноаммиачному раствору хлористой меди или азотнокислого серебра при комнатной температуре.

Обычно в качестве растворителя используют метиловый или этиловый спирт, а в некоторых случаях пришлось разбавить спирт ацетоном, так как пропаргиловые эфиры трибромфенола, триодфенола трудно растворяются в спирте. Испытав в качестве растворителя чистые метиловый и этиловый спирты, их смеси с ацетоном в соотношении 1:1, 2:1, 3:1 и чистый ацетон, установили, что наилучшие выходы ацетиленидов получаются в спиртовом растворе, в присутствии в качестве восстановителя солянокислого гидроксиламина.

При необходимости, добавка ацетона к спирту должна быть минимальной.

При проведении реакции существенную роль играет температура реакционной среды. Оптимальной температурой для получения высоких выходов ацетиленидов является 18-20^{0}C. При такой температуре ацетилениды осаждаются в виде крупнозернистого осадка и легко отделяются от водноаммиачного раствора.

При низкой температуре (5-10^{0}C) пропаргиловый эфир не успевает реагировать на однохлористую медь, частично кристаллизуется и при промывании ацетиленида эфиром и спиртом переходит в фильтрат, что приводит к уменьшению выхода.

При высокой температуре (20-25^{0}C) реакция протекает полностью, но ацетилениды в растворе получаются мелкосуспендированными, что затрудняет фильтрацию и повышает потерии.

Выходы ацетиленидов меди относительно выше чем ацетиленидов серебра. Это, по-видимому, объясняется тем, что образующиеся во время реакции, ацетилениды меди, нерастворимые в реакционной среде, легко отделяются фильтрованием (с промывкой 3-5%-ным водным раствором солянокислого гидроксиламина). Ацетилениды же серебра, при удалении избытка аммиаката серебра раствором солянокислого гидроксиламина, частично растворяются, несмотря на то, что промывание проводится ледяной водой.

Ацетилениды меди пропаргилового эфира, в отличие от ацетиленидов серебра, устойчивы даже при нагревании до 150 ^{0}C и нечувствительны к удару. Ацетелениды серебра пропаргилового эфира

при долгом стоянии на свету темнеют подобно галоидным соединениям серебра. Ацетилениды меди пропаргилового эфира не растворимы в органических и других растворителях.

Температура разложения ацетиленидов меди в пределах до 320^0C, в зависимости от заместителей бензельного ядра, а серебра – до 180^0C.

Результаты анализа на содержание C,H, галоида и металла согласуются с вычисленными значениями состава синтезированных ацетиленидов.

Строение 1–медь и 1-серебра пропаргиловых эфиров фенолов доказано методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры ацетиленидов меди резко отличаются от ИК-спектров исходных пропаргиловых эфиров. Характерная полоса поглощения в области 3300-3280 $см^{-1}$ для C≡C-H связи, как и следовало ожидать для дизамещенных ацетиленидов полностью исчезает. Сильное понижение значения характерной частоты связи -C≡C -, что вызвано образованием π-комплекса с медью вследствии чего ацетилениды не растворимы в воде, органических и других растворителях. Лишь некоторые из полученных ацетиленидов металлов слабо растворяются в пиридине и диметилформамиде.

Подтверждением того, что полученные ацетилениды меди являются коорринационными полимерами, служит следующее наблюдение. При сопоставлении ИК-спектров пропаргиловых эфиров с соответствующими ацетиленидами меди видно, что с замещением подвижного ацетиленового водорода на металл происходит сдвиг пика, характеризующего валентное колебание -C≡C- связи в более низкочастотную область от 2160-2100 $см^{-1}$ к 1950-1920 $см^{-1}$. Понижение частоты -C≡C- связи у ацетиленидов серебра выражено гораздо слабее.

Из литературы известно, что ацетилениды меди не мономеры и атомы меди в ацетиленидах образуют связи нескольких типов: ковалентную связь σ-металл-углерод, донорно-акцепторную π –d связь и между атомами металла. Наличие этих связей было постулировано на основании рентгеноструктурных данных и данных ИК-спектроскопии [5]. Наличие π –d связи понижает значение характерной частоты валентных колебаний -C≡C- связи в среднем на 150-260 $см^{-1}$.

Следует отметить, что при обработке концентрированной соляной кислотой ацетилениды снова дают исходный пропаргиловый эфир:

$$R\text{-}OCH_2\text{-}C{\equiv}C\text{-}M + HCl \rightarrow R\text{-}OCH_2C{\equiv}CH + MCl$$
$$M=Cu, Ag$$

Таким образом, синтезированные пропаргиловые эфироы замещенных фенолов легко подвергаются реакции замещения водорода у тройной связи на металл, при этом тройная связь не затрагивается. Реакция проходит гладко при комнатной температуре, выходы ацетиленидов меди и серебра составляют 86-97%.

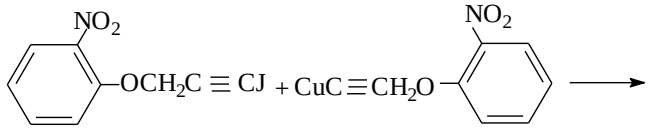
С целью изучения реакционной способности меди и серебра в ацетиленидах, а также возможности использования их в качестве исходных продуктов для синтеза физиологически активных веществ были изучены реакции замещения металлов на галоид.

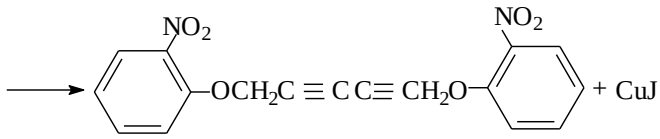
Реакцией замещения металлов на галоид был разработан новый способ получения 1-галоидпропаргиловых эфиров путем прямого замещения металла соответствующих ацетиленидов на галоид [6] по схеме:

$$R\text{-}O\text{-}CH_2C{\equiv}C\text{-}Cu + J_2 \rightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2C{\equiv}CJ + CuJ$$

Реакция ацетиленидов меди с йодом проведена в диэтиловом эфире при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Выход 1-йод пропаргиловых эфиров составляет 80-98%.

С целью получения симметричного диина осуществлена конденсация между 1-йод пропаргиловых эфиром о-нитрофенола с медь пропаргилового эфира о-нитрофенола (в смеси ацетон - спирт) по схеме:





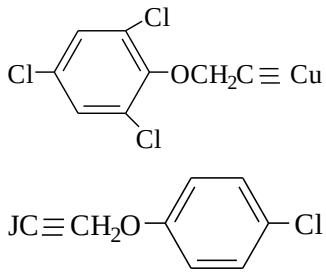
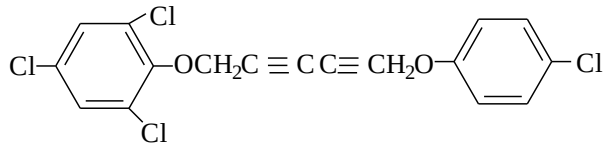
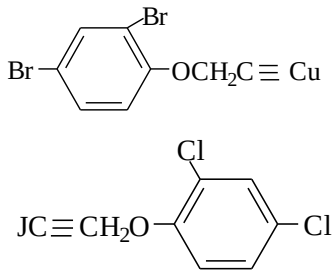
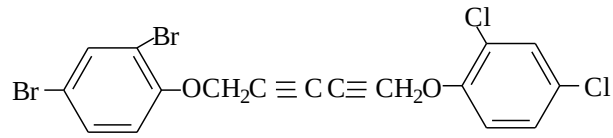
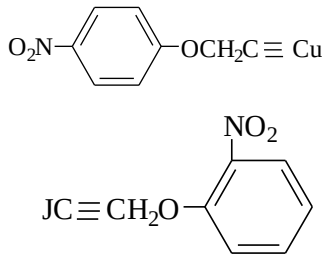
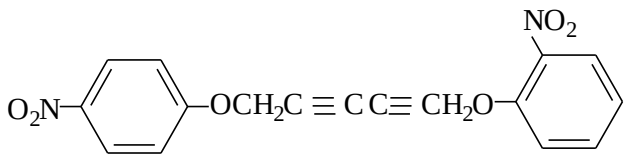
Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ПМР – спектроскопии.

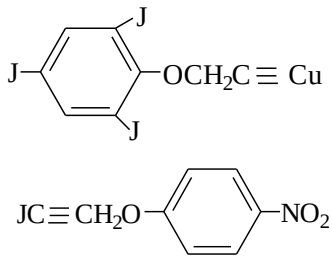
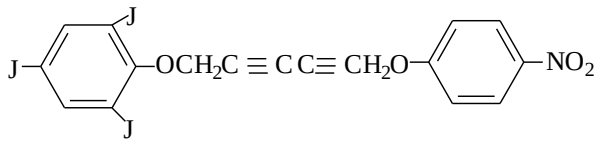
Аналогично приведенной выше схеме были получены несимметричные дипропаргиловые диэфиры замещенных фенолов (таблица).

Реакцией пропаргиловых эфиров замещенных фенолов с солями меди и серебра, получены их ацетилениды и изучены некоторые химические свойства.

Таблица

Характеристика диацетиленовых диэфиров

№	Исходные соединения	Формула	Т.пл ^0C	Выход, %
1			119	89,2
2			137	92,7
3			125	91,0

4			129	97,4

Литература:

1. Сладков А.М., Ухин Л.Ю., Горшкова Г.Н., Чуберова М.А., Махсумов А.Г., Касаткин В.И. Синтез и спектры йод – и бромацетиленовых производного. // Журн. органич. Химии.- 1965.- т.1. вып.3.- С.415.

2. Сладков А.М., Ухин Л.Ю. Ацетилениды меди и серебра в органическом синтезе. Усп.хим. 1968, т.37, вып.10.- С.1750-1781.

3. Аскаров И.Р., Махсумов А.Г., Сладков А.М. Синтез 1-медь и 1-йодпропаргиловых эфиров гамма-динитрофенола. В кн. Вопросы фармации и фармакологии.- Т.,1973.- С.318-319.

4. Мадиханов Н,, Махсумов А.Г., Абдугафуров И.А. Ацетиленидлар синтези. Естественные науки, а также некоторые проблемы экологии (сборник научных статей). Т.2.- Наманган, 2007.- С.5-9.

5. Ухин Л.Ю., Сладков А.М., Орлова Ж.И. Взаимодействие ацетеленидов меди с тетрацианхинодиметаном и тетрациано-этиленом. // Изв. АНСССР. Сер.хим.- 1969.- №3.- С.705.

6. Авторское свидетельство 230119 (СССР). Способ получения 1-йодпропаргилового эфира. А.Г.Махсумов, И.Ибрахимов. Опубл. в Б.И.,1968, №34.

Тошкент давлат педагогика университети,
Андижон қишлоқ хўжалик институти,
Андижон давлат университети.
2013 йил 5 январда қабул қилинган