

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1-ГЕКСЕНА В 2-ГЕКСЕН, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ПРОДУКТОМ ОКИСЛЕНИЯ МАГНИЯ ПЯТИХЛОРИСТЫМ МОЛИБДЕНОМ В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

© С. В. Масленников, И. А. Айвазян, Ю. А. Курский,
И. В. Спирина

УДК 541.64

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета имени Н. И. Лобачевского
Россия, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 5

В работе [1] установлено, что соединения, образующиеся при криоконденсации паров магния с непредельными углеводородами, катализируют изомеризацию олефинов, изотопный обмен, полимеризацию и пр. Такие превращения не вызывают галогениды магния, классические реактивы Гриньяра и высокодисперсный металл, но катализируют комплексы переходных металлов. Квантовохимические расчеты, выполненные авторами статьи [1], подтверждают относительную устойчивость гидридных кластеров магния в виде компактного металлоостова (тетраэдр, тригональная бипирамида).

Соединения, содержащие гидридные кластеры магния, могут быть получены и при окислении этого металла галогенидами металлов переменной валентности в тетрагидрофуране (ТГФ). Впервые сведения о комплексах подобного рода были опубликованы в работах [2, 3]. В исследовании [2] после окончания взаимодействия треххлористого ванадия с магнием в ТГФ в реакционной смеси был обнаружен комплекс $[VnMg_2Cl_2 \cdot TGF]$. Позднее было показано [4, 5], что образование гидридных кластеров магния $[Mn_nMg_mCl_l \cdot (TGF)_k]$ (I) происходит при окислении металла, взятого в значительном избытке, высшими галогенидами хрома, молибдена, ниобия, тантала и вольфрама. Комплексы типа (I) в виде твердого аморфного образования темного цвета легко выделяются из реакционной смеси после устранения избытка магния и удаления растворителя. Эти порошки полностью растворяются в ТГФ и частично в бензоле и толуоле.

При взаимодействии растворов комплексов (I) в ТГФ с циклопентадиеном образуются ценовые производные переходных металлов, которые могут ка-

тализовать окисление магния этим непредельным соединением с образованием $(C_5H_5)_2Mg$.

Гидридный кластерный комплекс магния, полученный при окислении избытка металла раствором $MoCl_5$ в ТГФ – $[MoHMg_{2.8}Cl_{2.0}TGF]$ (II), катализирует изомеризацию 1-гексена в 2-гексен.

За ходом реакции следили по изменению интенсивности спектров ЯМР 1H исходных веществ и продуктов реакции. Отношение *транс*- и *цис*-изомеров 2-гексена, определенное методом спектроскопии ЯМР ^{13}C , составляет 1:4.

Кажущаяся энергия активации процесса в интервале 293–313 К составляет 30 кДж/моль, порядок реакции по субстрату равен единице, а по катализатору – двум. При 313 К и исходных концентрациях 1-гексена и комплекса (II) в ТГФ, равных соответственно 3.2 и 0.03 моль/л, в течение 1 ч совершается ~60 каталитических циклов.

Необходимо отметить, что изомеризация 1-гексена происходит и при использовании в качестве катализаторов продуктов окисления магния высшими хлоридами титана, ванадия, ниобия, тантала и вольфрама в ТГФ. В то же время соединение, образующееся при взаимодействии $MoCl_5$ с нафталидом натрия в соотношении 1:3 в ТГФ, не катализирует изомеризацию 1-гексена.

Пропен не полимеризуется при 293 К в течение 48 ч при выдерживании газообразного олефина под давлением 200 или 300 мм рт. ст. над раствором комплекса (II) (c_{II} 0.05 моль/л) в ТГФ или толуоле.

Спектры ЯМР сняты на приборе Bruker DPX-200 в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ТМС [рабочие частоты 200 (1H) и 50 (^{13}C) МГц].

Поступило в Редакцию 8 июля 2002 г.

Список литературы

- [1] Смирнов В.В., Белецкая И.П., Тюрина Л.А., Берковский Г.Б., Кашин А.Н., Тарханов И.Т. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. Вып. 6. С. 885.
- [2] Yamamoto A., Go S., Ookawa M., Takahashi M., Ikeda S., Keii T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. Vol. 45. N 10. P. 3110.
- [3] Jezowska-Trzebiatowska B., Sobota B. // J. Organometal. Chem. 1974. Vol. 76. N 11. P. 43.
- [4] Масленников С.В., Айвазян И.А., Усанов А.А., Царев М.В. // Вестн. Нижегород. гос. унив. Сер. хим. 2001. Вып. 1. С. 147.
- [5] Игнатъев Р.А., Масленников С.В., Спирина И.В., Артемов А.Н., Масленников В.П. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 6. С. 944.
-