

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ $Pd(Acac)_2$ И BF_3OEt_2

© В.С.Ткач, Д.С.Сулов, М.Гомбоогийн, Г.В.Ратовский, Ф.К.Шмидт

Иркутский государственный университет
Монгольский государственный университет, Улан-Батор

Поступило в Редакцию 20 октября 2005 г.

В присутствии каталитической системы $Pd(Acac)_2 + 20BF_3OEt_2$ изучена позиционная полимеризация алкенов, образующих по активности ряд: гексен-1 > гептен-1 > 2-метилпентен-1 > 4-метилпентен-2 (цис+транс).

Каталитические системы на основе бис(ацетилацетатного)палладия, $Pd(Acac)_2$ и эфирата трифторида бора являются эффективными в процессах димеризации винилароматических углеводородов, например в селективной димеризации стирола [1, 2], теломеризации диеновых углеводородов со вторичными аминами [3, 4], ди- и олигомеризации этилена и пропилена [5-7]. При тестировании подобные каталитические системы проявили также относительно высокую активность в позиционной изомеризации гексена-1 [8]. Изомеризация алкенов в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе соединений Pd(II) была предметом исследований в ряде предшествующих работ. В этих работах, в частности, постулируются различные механизмы процесса, включающие в качестве ключевой: а) стадию окислительного присоединения алкена к Pd(II) и образование аллилгидрида Pd(IV) [9], б) образование нона карбония при взаимодействии Pd(II) и координированного к переходному металлу алкена [10], в) обратимое присоединение гидридов Pd(II) к олефину без изменения степени окисления переходного металла [11]. Непосредственно для каталитических систем на основе $Pd(Acac)_2$ и BF_3OEt_2 установлена определяющая роль ненасыщенного углеводорода (гексена-1) при образовании связи Pd-H в активных комплексах (АК), представляющих плоскоквадратные структуры и отвечающих предположительно составу $HPd(L,L)BF_4$, где L – молекула ненасыщенного углеводорода, L'=L или PR_3 [12].

В данной работе представлены результаты экспериментов по влиянию различных факторов, в том числе компонентного состава катализаторов, условий формирования АК, природы растворителей, на процесс позиционной изомеризации алкенов, протекающий при участии каталитических систем на основе $Pd(Acac)_2$ и BF_3OEt_2 . Целью работы является получение на примере позиционной изомеризации алкенов дополнительной информации о природе каталитического действия систем на основе бис(ацетилацетонато)палладия и эфирата трифторида бора в

процессах превращения ненасыщенных углеводородов с участием алкенов, винилароматических и диеновых углеводородов.

Экспериментальная часть

Изомеризацию алкенов проводили в стеклянном реакторе с магнитной мешалкой, в атмосфере аргона. Раствор алкена и $Pd(Acac)_2$ оставляли при 10°C на 15 мин, изомеризацию начинали введением BF_3OEt_2 . В определенные промежутки времени отбирали по 1 мл реакционной смеси и переносили в пробирку с 3%-ным раствором соляной кислоты для разложения катализатора. После отделения органического слоя и высушивания над хлоридом кальция пробы анализировали. Анализ продуктов изомеризации проводили методом ГЖХ на газожидкостных хроматографах «Цвет-100М» и «Chrom-42 М» с пламенно-ионизационным детектором на медной капиллярной колонке с вакуумным маслом в качестве неподвижной жидкой фазы. Длина колонки 100 м, внутренний диаметр 0.5 мм. Давление газа-носителя на входе $0.6 \cdot 10^5$ Па. Температура в термостате блока колонок 45°C.

Синтез $Pd(Acac)_2$. В стакане готовят раствор 0.7310 г ($13.028 \cdot 10^{-3}$ моль) KOH в 15 мл воды, к нему добавляют 1.2423 г ($12.408 \cdot 10^{-3}$ моль) AcacH, нагревают полученную смесь до $45 \pm 5^\circ C$. Образуется прозрачный раствор AcacK.

В другом стакане в 50 мл воды готовят раствор 0.8830 г ($11.844 \cdot 10^{-3}$ моль) KCl и добавляют к нему 1.0000 г ($5.64 \cdot 10^{-3}$ моль) $PdCl_2$, затем смесь нагревают при перемешивании до $45 \pm 5^\circ C$ до тех пор, пока весь коричневый осадок не растворится, при этом мутно-коричневая смесь станет раствором коричневого цвета. Горячий раствор фильтруют.

Затем растворы сливают при $45 \pm 5^\circ C$. Выпавший желтый осадок фильтруют на воронке Бюхнера, промывая его 5-7 раз порциями H_2O по 100 мл. Сушат при $50^\circ C$. Затем $Pd(Acac)_2$ перекристаллизовывают из

Таблица 1

Изменение состава продуктов изомеризации гексена-1 во времени для каталитической системы $\text{Pd}(\text{Acac})_2 + 20\text{BF}_3\text{OEt}_2$, приготовленной и выдержанной в аргоне без субстрата 30 мин 283 К, $c_{\text{Pd}}=1.47 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $c_{\text{гексен-1}}=0.941$ моль·л⁻¹, растворитель – бензол)

Время мин	Состав продуктов, мас%			
	гексен-1	гексен-2 (<i>транс</i>)	гексен-2 (<i>цис</i>)	гексен-3 (<i>цис+транс</i>)
1	91.6	7.9	0.5	–
2	78.8	20.9	0.5	–
3	42.6	54.2	3.2	–
5	–	94.5	5.5	–
8	–	79.3	12.4	8.3
15	–	78.7	8.5	12.8

ацетона при нагревании на водяной бане. Выпавший осадок фильтруют на воронке Бюхнера, а затем сушат при 50°C ($P=10$ мм рт.ст.). Выход 83%.

Найдено (%): Pd 34.85, C 39.49, H 4.59.

$\text{Pd}(\text{Acac})_2$.

Вычислено (%): Pd 34.87, C 39.47, H 4.61.

Очистка растворителей проводилась по стандартным методикам, применяемым при работе с металлоорганическими веществами [13].

На рис. 1 представлены кинетические кривые процесса изомеризации гексена-1, протекающего в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ и BF_3OEt_2 . При экстраполяции кривые 2 и 3, характеризующие концентрацию в реакционной смеси гексена-2(*транс*) и гексена-1(*цис*) соответственно, не совпадают с началом координат. Это может быть обусловлено небольшим индукционным периодом на первом этапе изомеризации гексена-1, когда субстрат принимает непосредственное участие в формировании каталитически активных комплексов палладия. В условиях обсуждаемого опыта по изомеризации гексена-1 (рис. 1) конверсия гексена-1 в продукты изомеризации достигает более 15 000 моль на 1 моль соединения палладия примерно за 10–12 мин. При этом продукты изомеризации гексена-1 представлены в основном гексеном-2(*транс*) – до 62%.

При изменении условий формирования АК, обусловленных взаимодействием $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ и BF_3OEt_2 на первом этапе в течение 30 мин без участия ненасыщенного углеводорода, скорость изомеризации гексена-1 существенно снижается, примерно в 3 раза. Однако при этом селективность изомеризации гексена-1 в гексен-2(*транс*) возрастает до 94.7% (табл. 1).

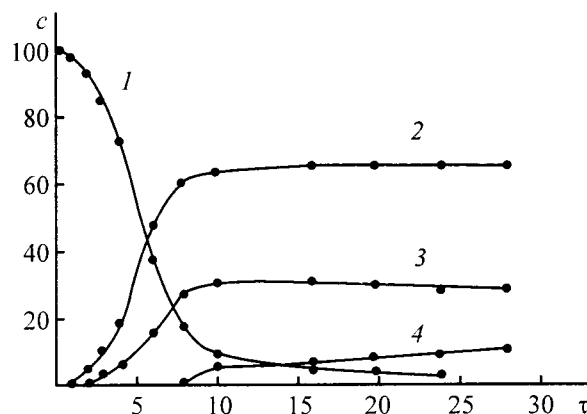


Рис. 1. Изменение состава продуктов изомеризации гексена-1 c (мас%) во времени τ (мин). $\text{Pd}(\text{Acac})_2 + 20\text{BF}_3\text{OEt}_2$, 293 К, $c_{\text{Pd}}=2.74 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $c_{\text{гексен-1}}=4.113$ моль·л⁻¹, растворитель – бензол. 1 – гексен-1, 2 – гексен-2(*транс*), 3 – гексен-2(*цис*), 4 – гексен-3(*цис+транс*).

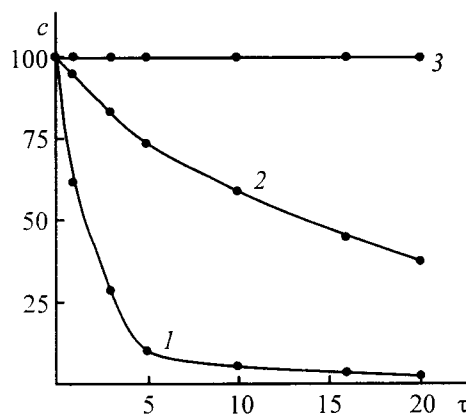


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации гексена-1 c (мас%) во времени τ (мин) от атомарного отношения P/Pd. $\text{Pd}(\text{Acac})_2 \cdot \text{PPh}_3 + \text{PPh}_3 + 20\text{BF}_3\text{OEt}_2$, 288 К, $c_{\text{Pd}}=1.47 \times 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $c_{\text{гексен-1}}=0.941$ моль·л⁻¹, растворитель – бензол.

P/Pd: 1 – 1, 2 – 1.5, 3 – 2.

В работе [8] при изучении кинетических закономерностей процесса изомеризации гексена-1 в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{Acac})_2 + 20\text{BF}_3\text{OEt}_2$ было установлено, что уравнение скорости этого процесса характеризуется первым порядком по катализатору и нулевым по субстрату.

В присутствии фосфорорганических лигандов на примере PPh_3 при $\text{P/Pd}=1$ порядок процесса изомеризации гексена-1 по субстрату изменяется до первого, по катализатору – до третьего. Введение соединений трехвалентного фосфора в каталитическую систему $\text{Pd}(\text{Acac})_2 + 20\text{BF}_3\text{OEt}_2$ сопровождается также снижением скорости изомеризации гексена-1. При увеличении атомарного отношения P/Pd до 2 наблюдается полное подавление активности палладиевого катализатора (рис. 2).

Таблица 2

Влияние природы третичного фосфина на состав продуктов изомеризации гексена-1
Pd(Асac)₂ + 20BF₃OEt₂ + PR₃, время опыта 10 мин

PR ₃	Состав продуктов, мас%			
	гексен-1	гексен-2 (<i>транс</i>)	гексен-2 (<i>цис</i>)	гексен-3 (<i>цис+транс</i>)
PPh ₃	–	60.8	29.3	9.9
P(<i>n</i> -Bu) ₃	–	55.6	34.3	10.1
P(Cy) ₃	–	53.5	33.7	12.8

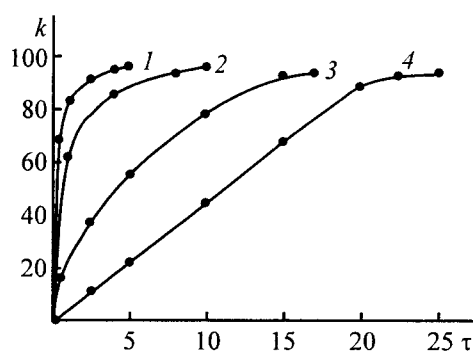


Рис. 3. Зависимость конверсии k (мас%) гексена-1 в изомеры во времени τ (мин) от природы растворителя. Pd(Асac)₂ + PPh₃ + 20BF₃OEt₂, 283 К, $c_{Pd} = 1.47 \times 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $c_{Гексен-1} = 0.471$ моль·л⁻¹. 1 – толуол, 2 – изопропилбензол, 3 – бензол, 4 – 50 об% бензол + 50 об% гептан.

Природа соединений трехвалентного фосфора на селективность изомеризации гексена-1 практически не влияет (табл. 2).

Однако в присутствии PR₃ соотношение между гексен-2(*транс*) и гексен-2(*цис*) существенно зависит от исходной концентрации субстрата (табл. 3).

При изменении соотношения гексен-1:палладий от 1286 до 160 соотношение между гексен-2(*транс*) и гексен-2(*цис*) изменяется примерно от 3 до 1.

Активность обсуждаемых каталитических систем в изомеризации алкенов в значительной степени зависит от природы растворителя. При увеличении полярности среды в ряду гептан (50 об%) + бензол (50 об%) < бензол < толуол < изопропилбензол активность каталитических систем также возрастает. Для каталитических систем Pd(Асac)₂ + PPh₃ + 20BF₃OEt₂ активность при изомеризации гексена-1 несколько больше в толуоле по сравнению с более полярным изопропилбензолом (рис. 3). Это можно рассматривать как отражение конкуренции молекул

Таблица 3

Зависимость состава продуктов изомеризации гексена-1 во времени от исходной концентрации субстрата Pd(Асac)₂ + 20BF₃OEt₂ + PR₃

Время мин	Состав продуктов, мас%							
	гексен-1		гексен-2 (<i>транс</i>)		гексен-2 (<i>цис</i>)		гексен-3 (<i>цис+транс</i>)	
	1*	2*	1	2	1	2	1	2
1	93.0	100.0	7.0	–	–	–	–	–
2	68.5	78.2	20.5	16.5	11.0	5.3	–	–
3	53.0	75.4	28.8	19.3	18.2	5.3	–	–
5	36.9	47.4	44.1	26.2	19.0	26.4	–	–
10	12.7	16.6	61.4	42.6	22.6	37.4	3.4	–
20	–	–	69.1	48.2	24.4	44.4	6.5	7.4

* $c_{Гексен-1} = 1.89$ (1), 0.236 (2) моль·л⁻¹.

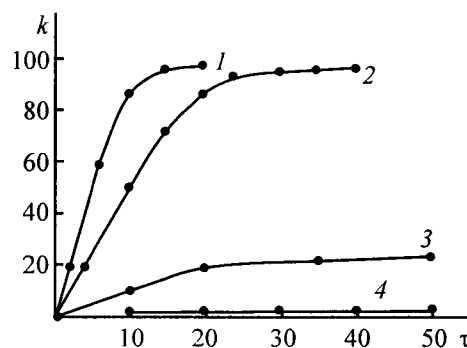


Рис. 4. Зависимость конверсии олефина k (мас%) в изомеры во времени τ (мин) от природы олефинов. Pd(Асac)₂ + PPh₃ + 20BF₃OEt₂, 283 К, $c_{Pd} = 1.47 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $c_{олефина} = 0.941$ моль·л⁻¹, растворитель – бензол. 1 – гексен-1, 2 – гептен-1, 3 – 2-метилпентен-1, 4 – 4-метилпентен-2(*цис+транс*).

субстрата и растворителя за свободные места в координационной сфере переходного металла в АК.

Для алкенов при увеличении углеводородной цепи и заместителей при двойной связи скорость изомеризации снижается в ряду гексен-1 > гептен-1 > 2-метилпентен-1 > 4-метилпентен-2(*цис+транс*) (рис. 4). Это характерно для координационной изомеризации алкенов комплексами переходных металлов.

Выводы

1. Каталитическая система Pd(Асac)₂ + 20BF₃OEt₂ характеризуется высокой активностью в процессе позиционной изомеризации α -алкенов, которая позволяет при оптимизации условий ($B/Pd=20/1$, $c_{Pd} =$

$=2.74 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, $T=293$ К, растворитель – бензол) достигать, например для гексена-1, за 10–12 мин конверсии субстрата в продукты изомеризации до 15000 моль·г·атом⁻¹ Pd при содержании гексена-2(*транс*) до 62%.

2. При взаимодействии компонентов каталитической системы на первом этапе (до 30 мин) без участия субстрата наблюдается уменьшение активности каталитической системы примерно в 3 раза. При этом селективность изомеризации гексена-1 в гексен-2(*транс*) возрастает и может достигать 94.5%.

3. В присутствии соединений трехвалентного фосфора как лигандов скорость изомеризации α -алкенов уменьшается, достигая (на примере гексена-1) нулевого значения при отношении P/Pd=2. Наблюдаемый эффект может быть связан с процессом блокирования в АК свободных для молекул субстрата мест при Pd. При этом BF₄ как структурный фрагмент АК должен занимать четвертое координационное место, образуя связь Pd–F·BF₃ в комплексе с переносом заряда типа HPd(L₂)F₂BF₃, где L – алкен.

Список литературы

- [1] Tkach V.S., Myagmarsuren Gomboo, Mesyef M., Shmidt F.K. // React. Kinet. Catal. Lett. 1999. V. 66. N 2. P. 281–287.
- [2] Myagmarsuren Gomboo, Tkach V.S., Shmidt F.K. et al. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2005. V. 235. P. 154–160.
- [3] Keit W., Röper M., Scheren A. // J. Mol. Catal. A. Chem. 1983. V. 20. P. 139.
- [4] Чернышев М.Л., Ткач В.С., Дмитриева Т.В. и др. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 4. С. 575.
- [5] А.с. 961193 СССР, 7 В 01 У 37/02, 31/28. Изобретения: Полезные модели.
- [6] А.с. 1160631 СССР, 7В 01 У 37/00, 31/28. Изобретения: Полезные модели.
- [7] Myagmarsuren Gomboo, Tkach V.S., Suslov D.S., Shmidt F.K. // React. Kinet. Catal. Lett. 2005. V. 85. N 1. P. 197–203.
- [8] Myagmarsuren Gomboo, Tkach V.S., Shmidt F.K. // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 83. N 2. P. 337–343.
- [9] Cramer R., Lindsay R.V. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3534.
- [10] Harrod J.F., Chalk A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3491.
- [11] Sen A., Ta-Wang Lai // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 4036.
- [12] Ткач В.С., Ратовский Г.В., Гомбоогийн М. и др. // Координац. химия. 2000. Т. 26. № 3. С. 219–228.
- [13] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 438–448.