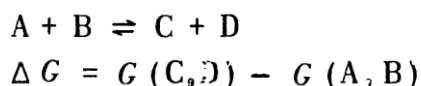


Содержание курса «Гомогенный катализ комплексами переходных металлов»

НИЛ «Промышленный катализ» проект «Гомогенный катализ»

Лекция 1. Общее рассмотрение. Искусство катализа, основные принципы.

Химическая реакция – это процесс, в котором одно или несколько химических веществ превращаются в одно или несколько других химических веществ. В общем случае это система, в которой два вещества А и В, реагируют между собой с образованием двух новых веществ С и D. Согласно представлениям термодинамики, положение равновесия зависит от разности в свободной энергии ΔG между реагентами А и В и продуктами С и D.

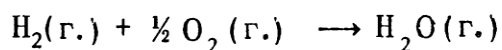


Для удобства обычно используют понятие стандартной свободной энергии, которая для соединения определяется как свободная энергия, необходимая для образования этого соединения из его элементов, когда все реагенты и продукты находятся в стандартных условиях (25°C или 298,15 К, при 1 атм).

Для состояния равновесия:

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

где К – константа равновесия, выраженная в терминах парциальных давлений реагентов и продуктов. Для реакции образования воды

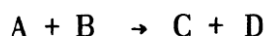


$\Delta G^\circ = -228,6$ кДж/моль и $K_p = 1,19 \cdot 10^{40} \text{ атм}^{-1/2}$; следовательно, равновесие этой системы практически полностью сдвинуто вправо. Однако если водород и кислород тщательно перемешаны в чистом состоянии, то ничего не происходит – это именно тот случай, когда требуется катализатор. Если добавить немного тонко раздробленной платины к этой смеси – и реакция пройдет так быстро, что платина разогревается до белого каления, а смесь газов обычно взрывается. Аналогично, несмотря на то что ΔG°_{298} для гидрирования этилена составляет -101 кДж/моль и $K = 5,16 \cdot 10^7 \text{ атм}^{-1}$ при 298 К в

отсутствие подходящего катализатора смесь чистого водорода и чистого этилена практически не изменяется в течение неограниченного времени.

Термодинамика может много рассказать нам о равновесном состоянии смеси, но она ничего не может сказать нам о скорости, с которой достигается это равновесие. Катализаторы не могут оказывать влияния на положение окончательного равновесия. Однако они могут коренным образом влиять на скорость, с которой это равновесие достигается, или, согласно определению В.Оствальда, «катализатор – это такое соединение, которое ускоряет химическую реакцию, не влияя на химическое равновесие». Определение Оствальда применимо только к обратимым реакциям и не охватывает никаких форм автокатализа, обнаруженного в реакциях окисления.

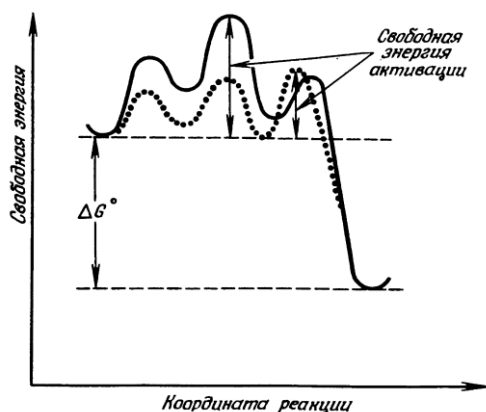
Согласно общему определению, предложенному П. Сабатье, катализатор – это вещество или система, которые изменяют скорость реакции, участвуя в последовательности реакций, но не превращаясь в продукты. Это определение отчасти вводит в заблуждение, поскольку для того, чтобы выполнить свою функцию эффективно, катализатор должен постоянно возобновляться в течение реакции. Это свойство может быть использовано для того, чтобы охарактеризовать катализатор как вещество, одновременно являющееся и реагентом, и продуктом химической реакции. Не имеет значения, как мы определили катализатор, более важно очертить рамки катализа. Катализатор может только ускорить реакцию, но он не в состоянии изменить окончательное положение равновесия. Прежде чем приступить к созданию какого-либо катализатора, следует проверить термодинамическую возможность проведения необходимой реакции, Другими словами, если нужно найти катализатор для реакции



то необходимо убедиться, что при разумных условиях (температура и давление) термодинамически предсказанные равновесные концентрации продуктов С и D являются более чем минимальными. Бесполезно искать катализатор, если концентрация продуктов при равновесии составляет, скажем, 10^{-4} моль/л. Никакое количество катализатора не приведет к увеличению этого выхода. Если $\Delta G^\circ < 0$, то равновесие будет сдвинуто вправо, и если $\Delta G^\circ > 0$, то оно будет сдвинуто влево. Таким образом, реакция термодинамически осуществима, если она сопровождается общим уменьшением свободной энергии. Заманчиво упростить критерий и рассматривать реакции с положительным ΔG° как неосуществимые. Но это было бы ошибкой, поскольку реакции с небольшим положительным ΔG° могут давать заметные выходы нужного продукта при разумных

экспериментальных условиях, и наоборот, реакции с небольшим отрицательным ΔG° могут давать очень низкие выходы.

По существу, катализатор предлагает реагентам другой, низко энергетический путь к продуктам: он облегчает для системы путь от некоторого начального к некоторому конечному состоянию. Эффективность катализатора определяется разницей в легкости, с которой система проходит реакционный путь в присутствии катализатора и без него. Каждый путь обычно имеет некоторую особую стадию, которая определяет общую скорость реакции, то есть лимитирующую стадию. Скорость этой стадии определяется ее свободной энергией активации, которая соответствует наивысшему энергетическому барьеру по пути следования от реагентов к продуктам реакции. Назначение катализатора – уменьшить свободную энергию активации настолько, насколько это возможно, или по крайней мере уменьшить ее по сравнению с некаталитическим механизмом.



Эффективность катализатора определяется разницей в легкости, с которой система проходит реакционный путь в присутствии катализатора и без него. Каждый путь обычно имеет некоторую особую стадию, которая определяет общую скорость реакции, то есть лимитирующую стадию. Скорость этой стадии определяется ее свободной энергией активации, которая соответствует наивысшему энергетическому барьеру по пути следования от реагентов к продуктам реакции. Назначение катализатора – уменьшить свободную энергию активации настолько, насколько это возможно, или по крайней мере уменьшить ее по сравнению с некаталитическим механизмом.

Катализатор может быть чем-то таким же простым, как протон, или чем-то настолько сложным, как фермент. Он может быть чисто органическим веществом по природе, чисто неорганическим веществом или смесью обоих. Он может присутствовать в той же фазе, что и реагенты (гомогенный катализатор) или в разных фазах (гетерогенный катализатор). Если он присутствует в той же фазе, то можно говорить о газовых реакциях

или реакциях, протекающих в растворе. Очевидно, для того, чтобы ограничить предмет рассмотрения разумными пределами, необходимо очертить те типы систем, которые будут рассматриваться. Ключевыми словами в определении граничных условий являются «переходный металл» и «гомогенный».

Лекция 2. Переходные металлы в катализе. Способность к образованию связей. Широкий выбор лигандов. Влияние лигандов. Транс-эффект. Электронные донорно-акцепторные свойства – электронный параметр ν . Конический угол – стерический параметр θ . Способность к вариации степени окисления. Способность к вариации координационного числа.

Переходные металлы в катализе. Можно выделить пять основных причин, по которым переходные металлы вносят существенный вклад в столь широкую область каталитических систем: 1) способность к образованию связей; 2) широкий выбор лигандов; 3) влияние лигандов; 4) способность к изменению степени окисления; 5) способность к изменению координационного числа.

Переходные элементы отличаются от элементов основной группы тем, что имеют частично заполненные d- или f-уровни. Основная переходная группа или «d-элементы» – это те элементы, у которых частично заполнен d-уровень.

Способность к образованию связей. Ион d-металла имеет девять валентных орбиталей – s, p_x , p_y , p_z , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , на которых размещаются его валентные электроны и с помощью которых образуются гибридные молекулярные орбитали при связывании с другими группами. Доступность этих валентных орбиталей переходного металла позволяет ему образовывать как сигма (σ)-, так и пи (π)-связи с другими молекулами или лигандами. Именно эта способность к образованию с σ - и π -связей и является ключевым фактором в определении каталитических свойств переходных металлов и их комплексов.

Широкий выбор лигандов. В рамках координационной химии переходных элементов лиганд может быть определен как элемент или комбинаций элементов, которые образуют химическую связь с переходным элементом. Во многих случаях наиболее предпочтительным лигандом переходного элемента служит он сам, что подтверждается тем фактом, что все d-элементы являются металлами. Кроме того, переходные элементы легко образуют связи почти со всеми элементами периодической системы и практически со всеми органическими молекулами. Именно это свойство делает столь богатой координационную химию переходных элементов и, что самое важное, определяет их роль в катализе. Можно выделить две основные группы лигандов: формально ионные лиганды [Cl^- , H^- , OH^- , CN^- , (алкил) $^-$, (арил) $^-$, COCH^-] и формально нейтральные лиганды [CO , алкен, третичные, вторичные и первичные фосфины, арсины или фосфиты, H_2O , амины]. Разделение лигандов на ионные и нейтральные, хотя и является полезным при

определении степени окисления и при написании уравнений реакций, до некоторой степени формально, поскольку в большинстве комплексов переходных металлов ионные лиганды образуют с металлическим центром ковалентные, а не ионные связи. Во многих случаях разделение заряда в связи металл-лиганд незначительно, и в отдельных случаях для «ионных» лигандов оно меньше, чем для «нейтральных». Измерение дипольных моментов и методы рентгеновской спектроскопии показали, что в квадратных плоских платиновых комплексах «ионные» лиганды H^- и CN^- почти нейтральны в смысле разделения заряда по связи металл-лиганд, тогда как «нейтральные» лиганды, например, пиридины или третичные фосфины, могут нести довольно большой положительный заряд.

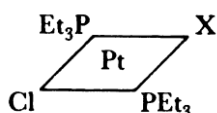
В основном рассматриваются такие лиганды, как алкены, алкил, карбонил, гидрид, которые действительно или потенциально способны принять активное участие в каталитическом цикле в том смысле, что входят в состав продукта каталитического цикла, как, например, гидриды и алкены в цикле каталитического гидрирования или CO в реакции каталитического карбонилирования. Такие лиганды называются «лигандами-участниками». Что касается катализатора, то не менее важной группой лигандов являются лиганды, которые не принимают прямого участия в каталитическом цикле в том смысле, что остаются связанными с переходным металлом и не включаются в состав продукта реакции. Примером таких «неучаствующих» лигандов могут быть хлор и трифенилфосфиновые группы. Хотя эта последняя группа лигандов не превращается физически в прямые продукты катализируемой реакции, они играют ключевую роль, определяя активность и селективность каталитической системы.

Влияние лигандов. Способность катализаторов на основе переходных металлов одновременно располагать внутри своей координационной сферы как лиганды-участники, так и неучаствующие лиганды, позволяет им направлять протекание реакции между лигандами-участниками путем модификации структурных и электронных свойств неучаствующих лигандов.

Формально лиганд может оказывать влияние на поведение катализатора, содержащего переходный металл, модифицируя стерическое или электронное окружение активного центра, то есть места, на котором взаимодействуют лиганды-участники. Практически со всеми простейшими лигандами результирующий эффект является комбинацией электронных и стерических факторов. Во многих случаях вклад каждого из параметров является нерешенным вопросом, так как до сих пор нет хорошо развитых теорий, учитывающих оба эффекта. Однако существует ряд факторов, которые могут оказаться полезными для интерпретации, а в некоторых случаях и для предсказания

действия лигандов-участников. Тремя такими факторами являются «трансэффект», «донорно-акцепторные электронные свойства» и «конический угол». Первый в принципе касается всех лигандов, способных образовывать связи с переходным металлом. Два вторых относятся в основном к фосфиновым и в меньшей степени к арсиновым лигандам.

Транс-Эффект. Вследствие того что большинство орбиталей переходных металлов, образующих связи металл-лиганд, имеют направленную природу, а также из-за того, что орбиталь-орбитальное взаимодействие максимально, когда угол между орбиталями равен нулю, электронные эффекты, осуществляющиеся в основном через связывающие орбитали, максимальны в том случае, когда лиганды находятся в транс-положении. Таким образом, максимальный электронный эффект можно получить, располагая неучаствующие лиганды в транс-положении к участвующему лиганду. Наиболее широко цитируемым примером транс-эффекта является изменение скорости замещения лиганда в плоских квадратных комплексах платины(II). Так, скорость замещения хлора пиридином в комплексах типа



увеличивается в отношении 1:30:200:10000 при переходе от $X=Cl$ к $X=C_6H_5$, CH_3 , H . Согласно приведенным данным, эти четыре лиганда по величине транс-эффекта могут быть расположены в следующем порядке: $Cl < C_6H_5 < CH_3 < H$. Механизм взаимодействия двух транс-лигандов, очевидно, зависит от природы рассматриваемых лигандов. Простые σ -связывающие лиганды, такие как H^- , взаимодействуют с транс-лигандом через σ -связывающую орбитальную систему, тогда как π -акцепторные лиганды, такие как CO и третичные фосфины, могут взаимодействовать как через σ -, так и через π -связывающую орбитальную систему. Хотя вопрос об относительной величине вклада σ - и π -составляющих в транс-эффект является дискуссионным, нет никаких сомнений в том, что лиганды, стоящие во главе серии транс-эффектов, такие как H^- и $SnCl_3^-$, эффективно стабилизируют транс-группы в комплексах металлов. В случае, когда диссоциация лиганда или субстрата считается лимитирующей стадией реакции, введение в каталитическую систему лигандов с высоким транс-эффектом может оказать благотворное воздействие на активность системы.

Транс-эффект лигандов является в основном функцией его электронных характеристик. В представленных примерах электронные эффекты почти всегда

преобладали, однако для объемистых лигандов стерические факторы могут также вносить значительный вклад в транс-эффект. Пытаясь разграничить электронные и стерические эффекты фосфиновых лигандов, Толман предложил ввести два параметра: первый из них основан на донорно-акцепторных электронных свойствах лигандов, а второй – на размере лиганда.

Электронные донорно-акцепторные свойства – электронный параметр ν . Частоты колебаний CO в ИК-спектре карбонильной группы, связанной с переходным металлом, изменяются в зависимости от природы и количества других лигандов, входящих в состав комплекса. В 1970 г. Толман предположил, что это может быть использовано для определения электронного фактора ν , отражающего электронные донорно-акцепторные свойства любого данного фосфинового лиганда. Поскольку комплексы типа $Ni(CO)_3L$ образуются с высокой скоростью при смешивании в отношении 1:1 $Ni(CO)_4$ и L при комнатной температуре и в ИК-спектре таких комплексов наблюдается очень узкая полоса, соответствующая карбонильной группе. Толман предложил выбрать частоту этой полосы в качестве меры донорно-акцепторных свойств лиганда. Он обнаружил, что эта частота является в основном аддитивной функцией, зависящей от природы трех групп, связанных с атомом фосфора, и что электронный параметр ν , который является синонимом частоты полосы выражается уравнением $\nu = 2056,1 + \sum_{i=1}^3 \chi_i$ (см⁻¹), где 2056,1- частота полосы для комплекса карбонила никеля с три-трет-бутилфосфином (наиболее основной лиганд в исходной серии), χ - вклад заместителя, соответствующий каждой группе, присоединенной к фосфору в лиганде $PX_1X_2X_3$.

Конический угол – стерический параметр θ . В дополнение к электронному параметру Толман предложил ввести стерический параметр θ , применимый к лигандам на основе соединений трехвалентного фосфора. Необходимость введения стерического параметра θ вытекает из того, что положение равновесия, которое описывается уравнением



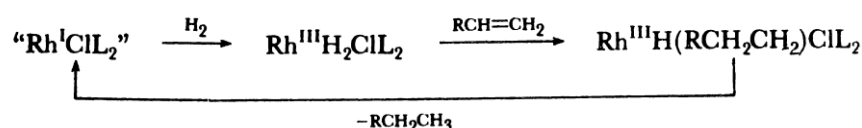
и выражает способность фосфорных лигандов конкурировать за координационное место в комплексе $Ni(0)$, не может быть полностью объяснено только их электронными свойствами.

Положение этого равновесия определяется физическим объемом фосфорного лиганда L. Для наглядного представления размеров лигандов были построены их

молекулярные модели. Для всех заместителей, расположенных таким образом, чтобы они занимали как можно меньший объем, был измерен конический угол. Этот угол определялся как угол цилиндрического конуса с вершиной, удаленной на 2,28 Å (2,85 см при использовании молекулярных моделей со шкалой 1,25 см/Å) от центра и касающийся ван-дерваальсовых радиусов самых отдаленных атомов модели. Было найдено, что способность лиганда конкурировать за координационные места в комплексах Ni(0) коррелирует с его коническим углом – чем больше конический угол, тем слабее конкурирующая способность лигандов.

Способность к вариации степени окисления. Теоретически переходный металл может иметь столько положительных степеней окисления, сколько валентных d- и s-электронов у него имеется. Например, Cr(3d⁵4s¹) может существовать в положительных состояниях окисления от I до VI, и известны комплексы всех шести положительных состояний окисления хрома, а также комплексы Cr(0) и Cr(II).

Для переходных элементов характерна способность к образованию стабильных комплексов металлов в различных состояниях окисления, хотя не все элементы образуют стабильные комплексы во всех доступных для них степенях окисления. π-Связывающие лиганды, такие как CO, третичный фосфин и амины, образуют комплексы с металлами предпочтительно в низких степенях окисления, тогда как σ-связывающие лиганды, например, H⁻ и F⁻, дают комплексы с металлами предпочтительно в высоких степенях окисления. Возможность существования переходного металла в различных степенях окисления позволяет ему образовывать комплексы с широким набором разнообразных элементов и соединений. Однако, по-видимому, более важной является способность к быстрому переходу одного состояния окисления в другое в ходе каталитической реакции. Рассмотрим реакцию гидрирования, катализируемую родием. В течение каждого каталитического цикла родий проходит состояния окисления I→III→I в окислительно-восстановительном цикле.



В типичных условиях гидрирования при комнатной температуре и атмосферном давлении родий проходит этот цикл примерно один раз в минуту. Аналогично механизм реакций гидрирования, катализируемых RuClH(PPh₃)₃, включает окислительно-восстановительный цикл с участием рутения с изменением степени окисления II→IV→II.

Эта способность легко входить в окислительно-восстановительные циклы является отличительной чертой металлов VIII группы, благодаря чему их каталитическая активность изменяется в широких пределах.

Способность к вариации координационного числа. Хорошо известны комплексы переходных металлов, содержащие в координационной сфере девять лигандов, например ReH_9^{2-} , $\text{Wn}_6(\text{PR}_3)_3$. Более обычны координационные числа от 4 до 6. Способность переходного металла объединять в своей координационной сфере несколько различных лигандов бесспорно важна, если от этого комплекса требуется катализировать реакцию между одним или несколькими субстратами. Например, в реакции гидроформилирования, где альдегид образуется из олефина, СО и водорода, переходный металл должен обладать способностью координировать в ходе реакции олефин, карбонил и гидрид наряду с неучаствующими лигандами, которые также могут присутствовать в комплексе. Чрезвычайно важным свойством комплекса является способность иметь различные координационные числа и, следовательно, принимать различные конфигурации и проявлять способность быстрого обмена между ними. Например, в ходе реакции гидрирования, катализируемой $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ можно считать, что в течение одного каталитического цикла родий изменяет свое координационное число от 4 (плоский квадрат) до 6 (октаэдр), а затем до 5 (квадратная пирамида), 6 (октаэдр), далее до 5 (квадратная пирамида), 4(треугольник) и снова до 4 (плоский квадрат или квадратная пирамида).

Комплексы переходных металлов являются по своим свойствам одними из наиболее многогранных соединений в химии.

Лекция 3. Гомогенный катализ. Активация молекул. Активация путем координации. Активация путем присоединения. Окислительное присоединение. Гомолитическое присоединение. Гетеролитическое присоединение. Близкое взаимодействие. Внедрение и миграция внутренних лигандов. Элиминирование. Каталитический цикл. Правило «16 и 18 электронов».

Гомогенный катализ. По определению гомогенная реакция – это реакция, все составные части которой находятся в одной и той же фазе. При обсуждении гомогенного катализа обычно подразумевается, что все составные части реакции, включая, конечно, катализатор, присутствуют в обычной жидкой фазе, другим допущением является то, что катализатор представляет собой отдельную частицу, то есть в случае гомогенного катализатора – либо один комплекс переходного металла, либо комбинацию отдельных комплексов. Гетерогенная реакция – это реакция, один или более реагентов которой находятся в различных фазах. В гетерогенном катализе катализатор обычно является твердым, а реагенты жидкие или газообразные. В этом случае катализируемая реакция протекает на границе раздела фаз, то есть на поверхности катализатора. Благодаря тому, что гетерогенный катализатор является твердым (или массивным), он имеет определенные преимущества по сравнению с гомогенным аналогом с практической точки зрения. Основное преимущество гетерогенного катализатора состоит в том, что он легко может быть отделен от продуктов реакции при условии, конечно, что это жидкие или газообразные продукты. Именно это преимущество было исключительно важным для широкого применения гетерогенных катализаторов в промышленности. Будучи твердыми, гетерогенные катализаторы обычно отличаются более высокой термической стабильностью по сравнению с гомогенными системами.

Таким образом, повышения скорости реакции (при условии равенства каталитической активности гомогенного и гетерогенного катализаторов) можно достичь, проводя реакцию при более высокой температуре. Это даст явные преимущества, особенно если энергия дешевая, а время дорого.

Термическая стабильность может быть также преимуществом при регенерации катализатора. К сожалению, ни один катализатор не вечен. В гомогенных каталитических системах побочные реакции уменьшают концентрацию активных комплексов, превращая их в каталитически неактивные формы. Поэтому после проведения нескольких циклов реакции необходимо утилизировать металл или дезактивированный комплекс и заново синтезировать активные комплексы. Обычно это не удается сделать непосредственно *in situ* в ходе реакции, и зачастую такая регенерация представляет собой очень дорогой

процесс. В гетерогенно-каталитических системах дезактивация обычно обусловлена отложением на поверхности катализатора побочных продуктов реакций и регенерация может быть проведена путем простого выжигания этих продуктов. Большинство гетерогенных каталитических систем может быть просто и быстро регенерировано *in situ*, что обеспечивает очевидное преимущество при промышленном осуществлении процесса. Преимущества гетерогенного катализатора обусловлены тем, что он является твердым веществом, но этим же обусловлены его недостатки. Конкретная реакция катализируется определенными центрами или комбинацией центров катализатора независимо от того, гомогенный он или гетерогенный. В твердом катализаторе, особенно в том, который приготовлен нанесением «коктейля» из элементов на носитель, имеется множество различных центров. Даже в чистом металлическом состоянии индивидуальные атомы металла могут находиться в различном окружении. Из всего этого набора различных центров только один тип центров катализирует интересующую реакцию; в лучшем случае другие центры не принимают никакого участия в проведении реакции, в худшем – они катализируют нежелательные побочные процессы. Гомогенный катализатор обычно имеет только один тип активных центров. Таким образом, в единицах активности, отнесенной к атому металла, гомогенные катализаторы более активны. Они также способны быть намного более селективными. Эти свойства приобретают важность в настоящий период, когда все общество и химическая промышленность, в частности, заняты поиском путей сохранения энергии и улучшения использования доступных источников сырья.

Для изучения протекания реакций на поверхности и исследования природы активных центров твердых катализаторов используются спектроскопические методы, такие как ИК-спектроскопия и оже-спектроскопия. Однако из-за сложности строения поверхности катализатора возникают существенные трудности в однозначной интерпретации полученных результатов. Большинство рассматриваемых гомогенных реакций поддается изучению с помощью методов ИК-спектроскопии и ЯМР (в случае диамагнитных комплексов), так как они протекают в растворе в присутствии определенных комплексов металлов. Оба этих метода достаточно доступны и могут быть использованы для изучения катализируемых реакций. Так, например, методы ЯМР ^1H и ^{31}P были использованы для того, чтобы охарактеризовать большую часть металлоорганических соединений, участвующих в реакции гидрирования олефинов, катализируемой комплексом $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. С помощью ИК-спектроскопии было показано, что в условиях образования этиленгликоля из CO и водорода, катализируемого родием, присутствуют карбонильные кластерные соединения родия. Возможность такого детального изучения гомогенных каталитических систем позволяет точно проследить

влияние изменений в лигандах и условий реакции и должно привести к более глубокому пониманию гомогенных каталитических систем по сравнению с гетерогенными системами. Очевидно, что эти два типа систем связаны между собой тесным образом и что оба они включают реакции, протекающие на металлических центрах, и зачастую понимание действия гомогенных катализаторов помогает объяснить результаты, полученные при изучении гетерогенных катализаторов.

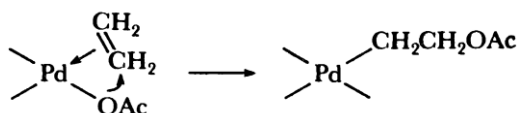
Таким образом, особенности гомогенных систем заключаются в следующих позициях: а) высокая селективность, б) высокая активность, в) легкость модификации, г) легкость изучения. Кроме того, в аспекте проблем эффективного использования источников сырья гомогенные катализаторы будут играть все более важную роль, поскольку в мире постоянно возрастает необходимость увеличения экономической эффективности производства.

Активация молекул. Катализатор ускоряет реакцию, предлагая другой, более низкий по энергии, путь к продуктам. Он осуществляет это, активируя один или несколько реагентов, и затем предоставляет им возможность реагировать между собой. Если мы рассматриваем катализ с точки зрения активации молекул, то можем выделить два основных процесса активации: путем координации и путем присоединения.

Активация путем координации. Активация путем координации – это процесс, в котором субстрат взаимодействует с каталитическим центром таким образом, что сохраняется целостность субстрата XY.

Несмотря на то, что распределение электронов по связи может быть в корне изменено, в таком процессе X и Y формально остаются связанными друг с другом, и в любом обменном процессе субстрата XY целиком обменивается быстрее, чем по отдельности X или Y. Среди гомогенных систем примерами процессов такого типа могут служить координация CO, алкена или аллильной группы на отдельном металлическом центре. Соответствующий процесс в гетерогенном катализе известен как «недиссоциативная адсорбция».

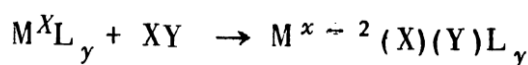
В реакции окисления этилена, катализируемой палладием в уксусной кислоте, координация этилена на центре Pd(II) уменьшает электронную плотность на олефине и делает его более чувствительным к нуклеофильной атаке ацетата.



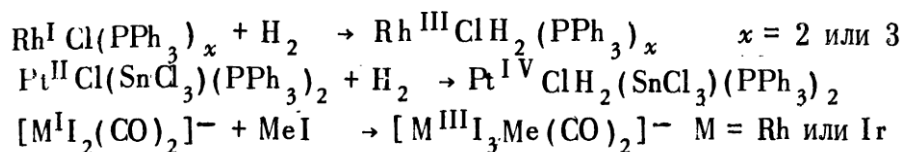
В этом случае активация носит в основном «электронный характер». В процессах активации путем координации стерические факторы могут быть в равной мере, а в некоторых случаях и более важны, чем электронные. Это особенно справедливо для асимметрических синтезов, катализируемых или регулируемых комплексами переходных металлов, и в стереоспецифической олигомеризации.

Активация путем присоединения. Активация путем присоединения – это процесс, при котором субстрат взаимодействует с металлическим центром таким образом, что нарушается целостность XY, то есть связь, удерживающая вместе X и Y, формально разрывается. В этом процессе активации либо X, либо Y, либо они оба оказываются связанными с металлическим центром, и в каком-либо обменном процессе X и Y обмениваются либо по отдельности, либо вместе. Среди гомогенных систем примерами могут служить присоединение водорода к металлическому центру с образованием ди- или моногидридных соединений. В гомогенных системах могут быть выделены три типа активации путем присоединения: а) окислительное присоединение, г) гомолитическое присоединение, в) гетеролитическое присоединение.

Окислительное присоединение. Окислительное присоединение определяется как присоединение субстрата XY к металлическому комплексу таким образом, что формальная степень окисления и координационное число образующегося комплекса увеличиваются на два.

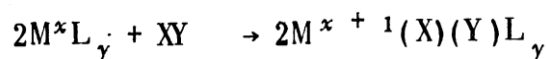


Обратная реакция известна как восстановительное элиминирование. Примерами окислительного присоединения, которые имеют особое значение для гомогенного катализа, являются присоединение водорода к комплексам родия(I) или платины(II) и присоединение метилиодида к родию(I) или иридию(I).

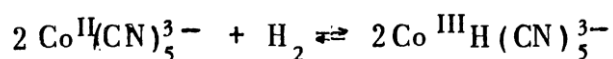


Поскольку окислительное присоединение приводит к увеличению формальной степени окисления металла на два, то лиганды, которые увеличивают электронную плотность на металлическом центре, обычно увеличивают и скорость окисления. Так, комплексы с алкилфосфиновыми лигандами, например, PEt_3 , обычно более легко подвергаются окислительному присоединению по сравнению с аналогичными комплексами с арилфосфиновыми лигандами, такими как PPh_3 . Поскольку реакция окислительного присоединения приводит к увеличению координационного числа, то лиганды, увеличивающие стерические затруднения на металлическом центре, например, три-трет-бутилфосфин, обычно уменьшают скорость каталитических реакций, содержащих стадии окислительного присоединения.

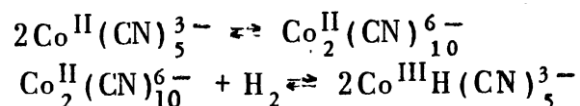
Гомолитическое присоединение. Гомолитическое присоединение определяется как присоединение субстрата XY к двум металлическим центрам таким образом, что формальная степень окисления каждого металлического центра повышается на единицу.



Этот тип присоединения встречается в реакциях, катализируемых комплексами переходных металлов, и представлен на примере двух соединений кобальта. Присоединение водорода к водному раствору цианида кобальта приводит к образованию аниона гидридопентацианокобальта $[\text{CoH}(\text{CN})_5]^{3-}$, который активен в восстановлении как неорганических, так и органических соединений.



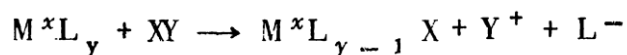
Было сделано предположение, что эта реакция может протекать и через присоединение водорода к дикообальтовым соединениям, которые образуются путем димеризации $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$.



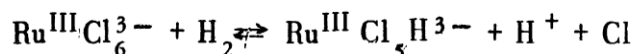
Как и окислительное присоединение, гомолитическое присоединение приводит к формальному окислению металла и точно также имеет склонность ускоряться электронодонорными лигандами.

Гетеролитическое присоединение. Гетеролитическое присоединение определяется как присоединение субстрата XY к металлическому центру таким образом, что не

происходит общего изменения формальной степени окисления или координационного числа металла, и только либо X, либо Y становится формально связанным с металлом.

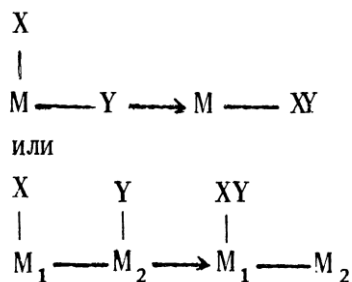


В основном этот процесс может рассматриваться как замещение одного анионного лиганда на другой при металлическом центре. Наиболее распространенным примером такого типа активации является присоединение водорода к гексахлороаниону рутения(III):



Близкое взаимодействие. Термин «близкое взаимодействие» относится к процессам, в которых активированные субстраты, находящиеся на каталитическом центре, взаимодействуют между собой или с внешним субстратом, образуя либо активированный интермедиат, либо продукт (продукты) каталитического цикла. Можно выделить два процесса близкого взаимодействия: 1) внедрение и миграцию внутренних лигандов, 2) элиминирование.

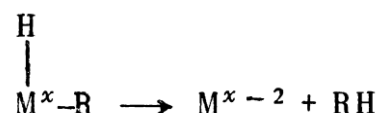
Внедрение и миграция внутренних лигандов. В этом процессе два субстрата, X и Y, присутствующие в каталитической системе и связанные с одним или несколькими металлическими центрами, взаимодействуют с образованием интермедиата XY.



В процессах миграции внутренних лигандов продукт взаимодействия остается связанным с металлическим центром. В следующем типе процессов близкого взаимодействия, элиминировании, — это не является необходимым условием, и элиминирование зачастую означает конец каталитического цикла.

Элиминирование. В этом процессе либо два субстрата X и Y, присутствующие в каталитической системе и связанные с одним или несколькими металлическими центрами, взаимодействуют и образуют продукт XY, который покидает координационную сферу металла, либо субстрат XY, связанный с одним или несколькими металлическими

центрами, претерпевает изменения, приводящие к образованию стабильного продукта, который может отделяться от металла. Оба случая представляют конечную реакцию каталитического цикла. Первый тип процессов элиминирования может быть определен как восстановительное элиминирование, и он противоположен процессу окислительного присоединения. Примером восстановительного элиминирования в гомогенном катализе является гидрирование, в котором алкилгидридный комплекс претерпевает серию превращений, приводящих к образованию алкана.



Поскольку этот процесс противоположен окислительному присоединению, то ему благоприятствуют лиганды, понижающие электронную плотность на металле. Однако, как правило, эта стадия не является лимитирующей в каталитическом процессе.

Каталитический цикл. Каталитическую систему можно рассматривать как серию реакций, связанных циклическим образом так, что при прохождении одного круга субстрат (субстраты) превращается в продукт (продукты). Что касается катализатора, то он после прохождения цикла остается неизменным. Возможен процесс построения каталитического цикла путём усовершенствования известного каталитического процесса, либо с целью создания или открытия нового катализатора. В обоих случаях полезным ориентиром является правило «16 и 18 электронов», впервые предложенное Толманом.

Правило «16 и 18 электронов». Правило «16 и 18 электронов» основано на наблюдении, что в основном все хорошо охарактеризованные диамагнитные комплексы элементов, расположенных в конце d-ряда, имеют 16 или 18 валентных электронов металла. На основе этих наблюдений Толман предложил два правила для металлоорганических комплексов и их реакций: 1) диамагнитные металлоорганические комплексы переходных металлов могут существовать в заметных концентрациях при умеренных температурах только в том случае, если валентные уровни металла содержат 16 или 18 электронов; значительной концентрацией считается концентрация, которая может быть создана в газовой, жидкой или твердой фазе и определена спектроскопически или кинетически; 2) реакции металлоорганических соединений, включающие каталитические реакции, протекают через элементарные стадии, содержащие интермедиаты только с 16 или 18 валентными электронами.

Следствием второго правила является то, что в последовательности стадий реакции оказывается невозможной такая стадия, в которой число валентных электронов (ч.в.э.) изменялось бы больше чем на два, т.е. $\text{ч.в.э.} = 0, \pm 2$.

Потенциальные возможности комплексов переходных металлов как гомогенных катализаторов огромны и разнообразны. Катализатор может только повлиять на процесс, который, прежде всего, должен быть осуществимым, но он не может заставить «реку течь вспять». Поэтому первым шагом в поиске какого-либо подходящего катализатора всегда должна быть проверка термодинамической возможности осуществления процесса.

***Лекция 4. Гомогенные каталитические системы в действии. Гидрирование.
Простое гидрирование. Активация водорода путем окислительного присоединения.
Активация водорода путем гомолитического присоединения. Активация водорода
путем гетеролитического присоединения.***

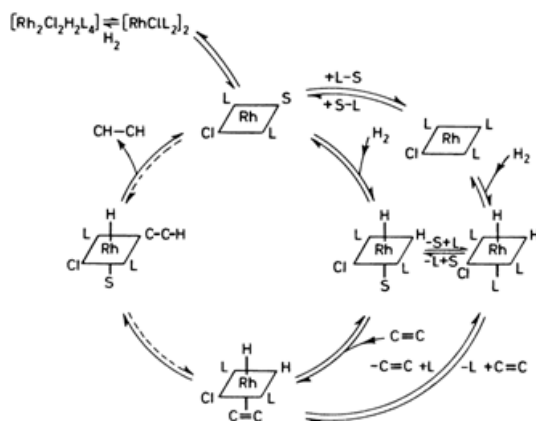
Гомогенные каталитические системы в действии. Гомогенные катализаторы играют жизненно важную роль. Не менее важным по значению является использование гомогенных катализаторов для осуществления высокоспецифичных превращений органических соединений. Растворимые системы на основе никеля катализируют олигомеризацию олефинов, давая широкий набор линейных и циклических продуктов. Модификация никелевого комплекса добавлением соответствующих лигандов приводит к высокоселективным каталитическим системам для получения химических соединений, которые могут заинтересовать фармацевтическую промышленность.

Рассмотрим восемь основных областей, в которых гомогенные каталитические системы являются наиболее эффективными. Данные области нашли промышленное применение.

Гидрирование. Гидрирование, то есть присоединение водорода (H_2) к ненасыщенному соединению, например, олефину, является одной из наиболее глубоко изученных гомогенных каталитических реакций. После того как в 1939 г. Игути открыл, что некоторые комплексы родия(III) катализируют восстановление водородом органических соединений, таких как фумаровая кислота, были опубликованы данные о получении гомогенных катализаторов гидрирования с использованием практически всех d-металлов. Основное внимание уделялось элементам VIII группы, поскольку при их применении получают наиболее активные каталитические системы. Гомогенные катализаторы гидрирования демонстрируют многие черты: ненасыщенный субстрат обычно активируется путем координации, а водород – путем присоединения (известны системы, включающие окислительное, гомолитическое и гетеролитическое присоединение H_2); путем тщательного выбора каталитической системы возможно достичь весьма высокой селективности, причем многие катализаторы активны в мягких условиях.

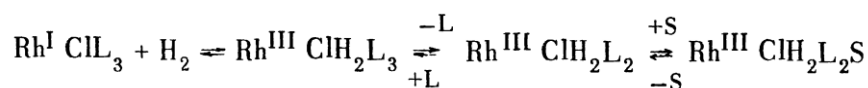
Простое гидрирование. Активация водорода путем окислительного присоединения. В 1956 г. две группы исследователей, работающие независимо, сообщили о том, что в органическом растворителе трис(трифенилфосфин)хлорородий(I) $RhCl(PPh_3)_3$ является активным катализатором гидрирования алкенов и алкинов при $25^\circ C$ и 1 атм

газообразного водорода. Вслед за этим было затрачено много усилий для того, чтобы охарактеризовать эту систему.



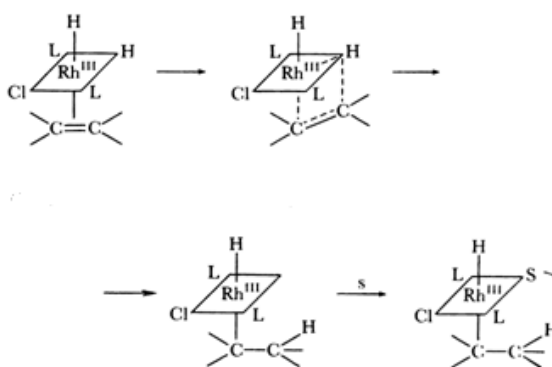
Внутренний круг представляет собой главный каталитический цикл. Оказалось, что каталитически активные соединения содержат два третичных фосфиновых лиганда.

Скорость гидрирования циклогексена в присутствии катализатора $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ в смеси бензола с этанолом (3:1) примерно в два раза выше скорости реакции в чистом бензоле. Кроме того, на практике трудно полностью исключить кислород. Окислительное присоединение водорода к сольватированному соединению приводит к образованию дигидридного комплекса родия(III). Данные ЯМР ^1H и ^{31}P показали, что два гидридных лиганда находятся в цис-положении между собой и в цис-положении к третичным фосфиновым лигандам. Альтернативный путь к сольватированным дигидросоединениям идет через определённую последовательность.



Эта последовательность изображена в верхней половине внешнего каталитического цикла. Однако несомненно, что формально октаэдрические цис-дигидридные соединения родия(III) активно включаются в каталитический цикл. Гидридные лиганды обладают высоким транс-эффектом; таким образом, транс-лиганд лабилизирован и легко замещается олефиновой группой субстрата, образуя все реагенты, необходимые для завершения цикла, собираются вместе в «активированной» форме. Последует ли реакция по внешнему или внутреннему правому полукругу, будет до некоторой степени зависеть от природы каталитического предшественника, то есть от комплекса родия, введенного первоначально в раствор.

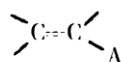
Обычно ди-трет-фосфиновый комплекс родия(I) образуется при добавлении четырех мольных эквивалентов третичного фосфина (или два эквивалента на один родий) к легко получаемому димерному хлоридному комплексу родия(I), содержащему лабильные олефиновые лиганды, например, $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ или $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$. В случае такого комплекса предпочтительным является внутренний цикл. При использовании RhClL_3 предварительная активация, вероятно, протекает по внешнему циклу. Следующей стадией в каталитическом цикле является «близкое взаимодействие», включающее миграцию гидрида к олефину с образованием гидридоалкильного соединения родия(III). Такая миграция, протекающая через четырехцентровое состояние, легче всего может проходить, когда гидрид и алкен находятся в цис-положении друг к другу и лежат в одной плоскости. В сольватированных частицах оставшиеся гидридная и алкильная группы находятся взаимно в транс-положении, и прежде чем может осуществиться завершающая стадия цикла, они должны переместиться в цис-положение.



Важное преимущество системы на основе $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ состоит в том, что в мягких условиях, обычно при комнатной температуре, в бензольном или бензольно-этанольном растворе при атмосферном давлении водорода эта система не катализирует восстановление других функциональных групп, находящихся в олефиновом субстрате. Такие группы, как кето-, циано-, нитроарильная, карбоксильная и другие обычно встречающиеся органические функциональные группы, не затрагиваются при гидрировании каталитической системой $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{H}_2$. Этот факт вместе с отмеченными ранее стерическими ограничениями делает $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ исключительно селективным катализатором, имеющим большие возможности в синтезе сложных органических молекул.

Активация водорода путем гомолитического присоединения. Впервые об этом типе процесса активации на примере пентацианида кобальта сообщил Игути в 1942 г. Водный или водно-спиртовой (MeOH или EtOH) раствор цианида кобальта при обычных

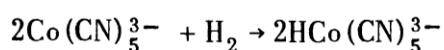
условиях легко поглощает водород, образуя соединения, способные катализировать гидрирование активированных алкенов.



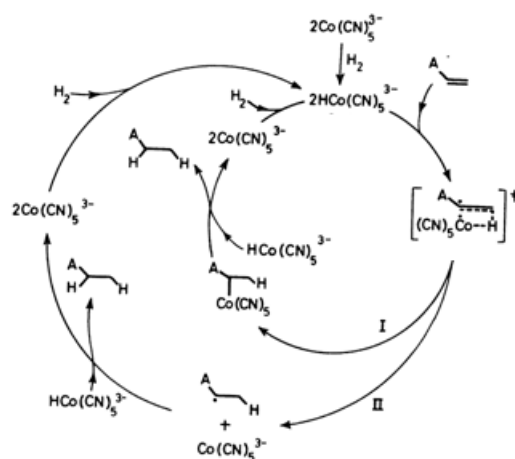
где А – это $\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2^-$, $-\text{CN}$, $-\text{C(O)NH}_2$, $-\text{C(O)R}$

По отношению к органическим субстратам эта система высокоселективна в том смысле, что совершенно не реагирует с простыми моноолефинами. Так, сопряженные диены могут быть селективно восстановлены до мономеров, например, бутадиев до бутена.

Основным соединением, отвечающим за катализ, является анион пентацианогидрида кобальта, который образуется путем гомолитического расщепления водорода:

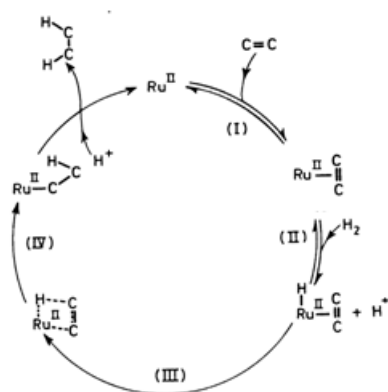


Образование гидридокомплекса из цианида кобальта и водорода изучалось целым рядом исследовательских групп, и было предложено два механизма, включающих димерные соединения типа $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ и $[(\text{CN})_5\text{CoH}_2\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$. Однако в большинстве работ отдается предпочтение простой межмолекулярной реакции. Поскольку координированный Н условно принимается за H^- , степень окисления кобальта составляет три. Однако на основании исследований было предположено, что более правильно полагать, что кобальт присутствует в степени окисления два, а водород присутствует как стабилизированный атом. Это означает, что следует представлять как $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\cdot\text{H})]^{3-}$. Именно это представление соответствовало бы описанию такого процесса активации, как «гемолитическое» присоединение. Но более важно то, что это представление хорошо согласуется с природой реакций, протекающих с участием $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$. Проблема «действительной» и «формальной» степени окисления часто возникает в металлоорганической химии переходных металлов. В большинстве случаев оправданием выбора формальных степеней окисления является достаточная схематичность их использования.



Можно представить, что начальное взаимодействие с активированным олефином происходит через четырехцентровое переходное состояние, в котором атом водорода перемещается к активированному группой β -атому углерода. Изучение дейтерирования вместе с выделением кобальторганических комплексов подтвердило направление присоединения. Каталитический цикл, которому теперь будет следовать система, зависит от природы активированного олефина. Сопряженные диены и полиены следуют циклу (I), тогда как большинство других активированных субстратов гидрируется по циклу (II).

Активация водорода путем гетеролитического присоединения. Водные солянокислые растворы хлорида рутения(II) катализируют гидрирование α,β -ненасыщенных карбоновых кислот или амидов, например, малеиновой, фумаровой, акриловой кислот или акриламида, однако они неактивны в восстановлении простых олефинов и большинства других органических субстратов. Активация водорода происходит путем гетеролитического присоединения к олефиновому комплексу рутения(II).



Присутствие заместителя, сильно оттягивающего электронную плотность, например, COOH или CONH₂, необходимо для активации алкена. Незамещенные олефины, такие как этилен или пропилен, в водной соляной кислоте легко образуют комплексы с

рутением(II). Однако эти комплексы относительно стабильны и не гидрируются. Предполагается, что стадия гидрирования в каталитическом цикле обратима и что миграция лиганда (Н к олефину) в стадиях III и IV может происходить только тогда, когда олефин сильно активирован для нуклеофильной атаки. В этой системе, в противоположность рассмотренной ранее кобальтовой системе, очень вероятно, что лиганд Н реагирует как H^- . Изучение дейтерирования показало, что присоединение H_2 к олефину происходит стереоспецифически в цис-положение. Это указывает на то, что электрофильная атака H^+ рутенийалкильного соединения происходит с сохранением конфигурации углеродного атома, связанного с атомом металла.

Лекция 5. Селективное гидрирование. Гидрирование простых алкенов и алкинов. Гидрирование сопряженных диенов, полимеров и активированных мономеров. Гидрирование ароматических и гетероциклических соединений. Гидрирование альдегидов и кетонов. Гидрирование нитрогрупп. Асимметрическое гидрирование. Асимметрия при фосфоре. Гидрирование путем переноса водорода.

Селективное гидрирование. В настоящее время известны гомогенные системы, способные при относительно мягких условиях катализировать восстановление большинства обычно встречающихся ненасыщенных органических групп. Однако именно селективность таких систем, то есть их способность восстанавливать только один определенный вид ненасыщенности в присутствии других чувствительных или потенциально восстанавливаемых видов ненасыщенности, а не их универсальность делает гомогенные каталитические системы исключительно полезными в синтетической органической химии.

Гидрирование простых алкенов и алкинов. Гомогенными катализаторами, способными селективно восстанавливать алкены и алкины в присутствии других функциональных групп, являются $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. В мягких условиях, при 25°C и давлении водорода 1 атм., все три катализатора являются очень высокоселективными по отношению к алкеновой или алкиновой функциональным группам, причем другие ненасыщенные группы, такие как $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$ или $-\text{NO}_2$, не затрагиваются. Путем тщательного выбора условий реакции можно селективно восстановить алкин в соответствующий алкен в присутствии другого алкина и алкена. Так, в фенол-бензольном (1:1) растворителе $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ катализирует восстановление смеси 1:1 гексина-1 и октена-1 таким образом, что только после полного восстановления гексина-1 начинает восстанавливаться либо октен-1, либо продукт гексен-1. Хотя абсолютные скорости гидрирования алкина обычно ниже скоростей гидрирования соответствующих алкенов, в смеси алкен-алкин обычно более предпочтительно восстанавливается алкиновая функциональная группа благодаря ее более высокой способности образовывать связь с металлическим центром. Все три каталитические системы исключительно чувствительны к стерическим изменениям в субстрате и отдают определенное предпочтение терминальным алкенам или алкенам. Это особенно заметно для $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ – самой активной их трех указанных систем, в присутствии которой олефины с концевой двойной связью гидрируются примерно в 10 000 раз быстрее, чем соответствующие внутренние олефины. $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ слегка менее селективен, чем $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, хотя он еще предпочтительнее гидрирует терминальные алкены: скорость

гидрирования октена-2 в четыре раза ниже скорости гидрирования октена-1. Скорость восстановления имеет следующую тенденцию: алкен-1 > цис-алкен-2 >> транс-алкен-2 > транс-алкен-3. Что касается циклических субстратов, то экзоциклические двойные связи обычно восстанавливаются быстрее эндоциклических. Высокая селективность также наблюдается при применении $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ для восстановления терминальных олефинов, включая несопряженные диолефины.

Гидрирование сопряженных диенов, полимеров и активированных мономеров. Как отмечалось ранее, каталитическая система на основе раствора цианида кобальта в водной соляной кислоте является высокоспецифичной по отношению к гидрированию сопряженных диенов, полиенов и отдельных активированных моноенов. Однако в действительности эта система имеет один недостаток, связанный с тем, что ее обычно приготавливают в водном растворе, в котором большинство органических субстратов слабо растворимо. Другие гомогенные катализаторы, селективно восстанавливающие диены в моноены, обычно менее активны, однако три каталитические системы – на основе $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$ или W) и транс- $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{H}(\text{PPh}_3)_2$ – могут успешно работать в органических растворителях. Обычно реакцию проводят при температуре выше 100°C и давлении водорода порядка 30 атм. Каталитические системы на основе карбониллов железа и металлов VIA группы активируются при облучении ультрафиолетовым светом. При ультрафиолетовом облучении $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ катализирует гидрирование сопряженных диенов в цис-моноены при комнатной температуре и атмосферном давлении. Для работы платинооловянной системы необходимы давление водорода выше 30 атм и температура порядка $90\text{-}110^\circ\text{C}$. При таких условиях диены восстанавливаются в моноены с хорошей селективностью; например, гептадиен-1,5 в гептены с селективностью 91%, гексадиен-1,5 в гексены – 70%. Однако такая высокая селективность не проявляется в случае всех диеновых систем. Хотя система на основе цианида кобальта и ограничена использованием ее в водных или водно-спиртовых средах, тем не менее, когда остро возникает проблема селективности, выбирают именно ее.

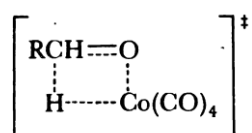
Гидрирование ароматических и гетероциклических соединений. Большинство гомогенных каталитических систем неэффективно в восстановлении ароматических углеводородов. Промышленное применение имеют некоторые циглеровские системы, то есть комбинации солей переходных металлов, обычно галогенидов, с алкилалюминием или с алкилалюминийхлоридами. Некоторые из этих систем являются очень высоко

активными, например $\text{Co}(\text{2-этилгексаноат})_2/\text{AlEt}_3$ в гексане при 25°C и давлении водорода 40 атм восстанавливает фенол в циклогексанол с селективностью выше 90%.

Эти системы трудно охарактеризовать, и не всегда ясно, какая каталитическая система: гомогенная или гетерогенная. В жестких условиях, например, 200°C и 150 атм., в присутствии CO , то есть в условиях гидроформилирования, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, вероятно, переходит в комплекс $\text{HCo}(\text{CO})_4$, который катализирует восстановление водородом широкого ряда ароматических и гетероциклических соединений. Как и реакция гидрирования активированных олефинов, катализируемая $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, эти реакции гидрирования ароматических соединений протекают с участием свободнорадикальных интермедиатов, а не кобальторганических комплексов. В мягких условиях аллильные комплексы кобальта(I) типа $-\eta^3\text{C}_3\text{H}_5\text{CoL}_3$ (L - третичный фосфин или фосфит) катализируют восстановление ароматических соединений в циклогексаны. Такие катализаторы обычно имеют очень ограниченное время жизни и низкую активность.

Более перспективная система обнаруживается при обработке $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ раствором карбоната натрия в пропанол-2. Образующийся димер, содержащий гидридные и хлоридные мостики $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}$, катализирует гидрирование бензола и замещенных ароматических соединений при 50°C и 50 атм.

Гидрирование альдегидов и кетонов. Катализаторы гидрирования кетогруппы на основе карбонила кобальта изучены наиболее подробно благодаря тому, что они используются в реакции гидроформилирования. В типичных условиях реакции гидроформилирования, то есть при 130°C и давлении CO/H_2 порядка 200-350 атм, $\text{CoH}(\text{CO})_4$, образующийся из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, катализирует превращение алкенов в альдегиды. При более высокой температуре порядка $160\text{-}350^\circ\text{C}$ альдегиды гидрируются в спирты. Вероятный механизм этого гидрирования включает нуклеофильную атаку гидридного лиганда по карбонильному углероду через переходное состояние.



При таком переходном состоянии повышение гидридной природы водорода при кобальте заменой карбонильных лигандов кобальта на более основные лиганды должно увеличить легкость гидрирования. Оказалось, что это предположение справедливо; так, $\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PBu}^n_3)$, где Bu^n – n-бутил, катализирует гидрирование альдегидов в спирты примерно при 150°C и давлении CO/H_2 30 атм. Активность катализатора зависит от

электронодонорной способности третичного фосфинового лиганда, причем $\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ обладает заметно меньшей активностью, чем $\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{P}^n\text{Bu})_3$. Подобным же образом ведут себя аналогичные системы на основе карбонила родия, хотя в общем они более активны, чем кобальтовые катализаторы.

Катионные комплексы родия типа $[\text{Rh}(\text{диен})\text{L}_2]^+$, где L – третичный фосфин, существенно более активны в гидрировании кетогруппы. Каталитически активным соединением является $[\text{RhH}_2\text{L}_2\text{S}_x]^+$, где S – растворитель, который образуется путем гидрирования диенового лиганда и окислительного присоединения водорода к образующемуся комплексу родия(I). В том случае, когда L – PMe_2Rh , комплекс катализирует восстановление ацетона в пропанол-2 при 25°C и 1 атм.

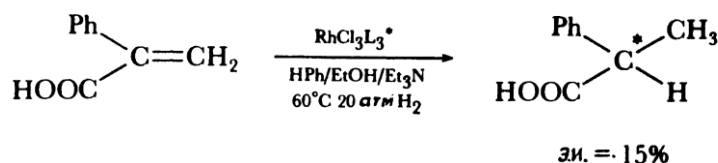
Асимметрическое гидрирование. Асимметрическим синтезом является процесс, в котором ахиральное соединение или совокупность таких соединений превращается в хиральное таким образом, что образующиеся стереоизомерные продукты или энантиомеры получают в неодинаковых количествах. Эффективность асимметрического синтеза измеряется величиной преобладания (избытка) одного энантиомера над другим, выраженной в процентах, то есть процентом энантиомерного избытка (% э.и. = %R - %S). Процент энантиомерного избытка – это синоним обычно более часто используемого названия «оптическая чистота». Асимметрический синтез является исключительно важным в фармацевтической и агрохимической промышленности, поскольку зачастую два оптических изомера одной и той же молекулы имеют заметную разницу в фармакологической и биологической активности.

Имеются два способа осуществления асимметрического синтеза. Первый из них – создание второго хирального центра под влиянием присутствующего в молекуле хирального центра. Другой путь – создание нового хирального центра в прохиральном субстрате под действием хирального реагента или катализатора.

Асимметрия при фосфоре. О первых примерах асимметрического гидрирования с использованием оптически активных фосфиновых лигандов типа PRR^1R^2 сообщалось в 1968 г.

Первоначально эксперименты проводились с исходным комплексом типа RhCl_3L_3 , который, под действием водорода в присутствии основания превращался в RhClL_3 . В последующих экспериментах катализатор готовили *in situ* добавлением третичного фосфинового лиганда к лабильному олефиновому комплексу родия(I), например, *цис*-дихлоробис(1,5-гексадиен)родию(I) $[\text{RhCl}(1,5\text{-ГД})]_2$. Если в качестве субстрата

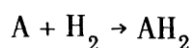
используется атроповая кислота, то преобладание энантиомера составляет порядка 15%. Использование вместо свободной атроповой кислоты ее соли с триэтиламино приводит к повышению оптического выхода свыше 28%.



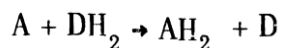
Без сомнения, для любого асимметрического синтеза важно, чтобы в течение всего хода реакции функция, регулирующая хиральность, оказывала как можно более сильное влияние на прохиральный субстрат. В случае асимметрического каталитического гидрирования это означает, что ненасыщенная молекула должна быть как можно более тесно связана с каталитической системой, поскольку гидрирование алкена с одной стороны двойной связи дает один энантиомер, тогда как гидрирование с другой стороны дает другой энантиомер. Термин «тесная связь» вовсе не является синонимом термина «прочная связь». Более важным является то, чтобы субстрат имел предпочтительную ориентацию по отношению к системе катализатора, нежели он был бы прочно связан в этой ориентации, хотя зачастую это взаимосвязано. При создании подходящего лиганда выполнить это требование можно путем целенаправленного изменения пространственных или электронных свойств лиганда или, что еще лучше, их комбинацией.

При пространственном связывании координационное место или полость, в которой будет располагаться субстрат, имеет такую форму, которой соответствует субстрат, ориентированный определенным образом. При электронном связывании электронные свойства координационного места или полости таковы, что сочетаются со свойствами субстрата. Для достижения оптимальной эффективности необходимо, чтобы каталитическая система как можно лучше соответствовала индивидуальным требованиям субстрата. При этом следует стремиться использовать как можно больше свойств субстрата. Лучшими примерами соответствия субстрата и катализатора являются ферментативные системы, которые известны своей высокой стереоселективностью. Однако повышение оптической чистоты при переходе от атроповой кислоты к ее соли отчасти объясняется тем, что карбоксилатная группа координируется с металлическим центром, увеличивая таким образом близость взаимодействия.

Гидрирование путем переноса водорода. Все реакции гидрирования, которые обсуждались, были реакциями типа



причем источником водорода служил молекулярный водород. Другой тип гидрирования представлен реакцией

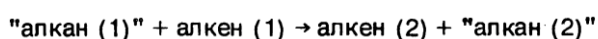


где источником водорода служит донорная молекула DH_2 , которая сама претерпевает дегидрирование в ходе реакции. Обычно донором водорода служат молекулы растворителя, поскольку присутствие их в избытке по отношению к ненасыщенным молекулам акцептора A благоприятствует протеканию реакции. Тем не менее это не является необходимым условием протекания данной реакции. Подходящими молекулами донора, по существу, могут быть любые молекулы, способные отдавать водород. Практически наилучшие результаты были получены при использовании спиртов (например, изопропанола), кислот (например, муравьиной кислоты), циклических эфиров (например, диоксана) и ароматических циклических аминов (например, пирролидина и пиперидина). В этом классе реакций хорошо изучено гидрирование циклопентена в присутствии $RhCl(PPh_3)_3$, где в качестве донора водорода используется диоксан.



Поскольку имеется много общего между гидрированием путем переноса водорода и гидрированием с участием молекулярного водорода, то большинство из обсуждавшихся ранее каталитических систем активны и в гидрировании путем переноса водорода. Уже было отмечено, что соединения $RhCl(PPh_3)_3$ и $RuCl_2(PPh_3)_3$ также активны и в целом ряде реакций гидрирования путем переноса водорода.

Основным отличием между гидрированием собственно водородом и гидрированием путем переноса водорода, является то, что в случае гидрирования путем переноса водорода не происходит изменения общей ненасыщенности в системе. Это накладывает определенные ограничения на реакции гидрирования путем переноса водорода.



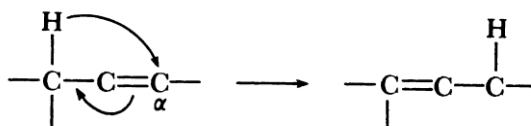
Донор водорода "алкан (1)" должен не только обладать способностью взаимодействовать с металлическим центром с образованием по крайней мере одного атома водорода, но также в разумных пределах конкурировать с "алкеном (1)" за вакантное координационное место катализатора. Практически это означает, что молекула донора должна содержать функциональную группу (например, донорный кислород или азот), способную координироваться с металлическим центром. Кроме того, образовавшийся продукт дегидрирования донора "алкен (2)" должен покидать координационную сферу, освобождая место для акцептора водорода "алкена (1)". Эти ограничения проявляются в сложной кинетике таких систем; обычно происходит ингибирование реакции продуктом "алкеном (2)".

Гидрирование путем переноса водорода является, по существу, реакцией образования двух продуктов, и поэтому оно менее привлекательно с практической и коммерческой точек зрения. Тем не менее оно может быть полезным, если учесть большую безопасность по сравнению с процессом в присутствии газообразного водорода или если в используемой реакционной среде уже присутствуют подходящие доноры и акцепторы, например, в нефтяной фракции, получаемой в процессах нефтепереработки и риформинга. Однако в последнем случае гетерогенная каталитическая система более предпочтительна, чем гомогенная.

Лекция 6. Изомеризация. Изомеризация алкенов. Изомеризация, протекающая через образование металлалкильных интермедиатов. Изомеризация через металлаллильные интермедиаты. Изомеризация через другие интермедиаты. Скелетная изомеризация. Скелетная изомеризация, протекающая по согласованному механизму. Скелетная изомеризация, протекающая через стадийный процесс.

Изомеризация. Изомеризация – это процесс, в результате которого происходит перераспределение связей или групп внутри данной молекулы. В результате этого процесса не происходит ни присоединения, ни отрыва атомов от молекулы субстрата. В отличие от гидрирования и всех других каталитических реакций, которые рассматриваются в данном курсе, этот процесс приводит к изменению только структуры молекулы, не изменяя формулы субстрата. К двум наиболее хорошо изученным типам изомеризации, катализируемым гомогенными комплексами переходных металлов, относятся изомеризация алкенов, которая сопровождается перераспределением двойных связей углерод-углерод внутри молекулы, и скелетная изомеризация, которая сопровождается перераспределением одинарных или двойных связей углерод-углерод внутри карбоциклической, обычно разветвленной молекулы.

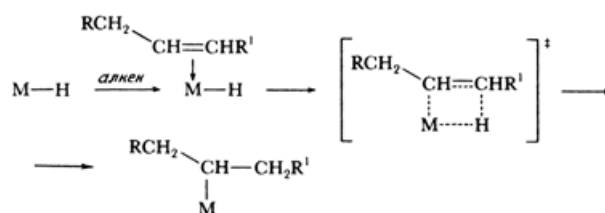
Изомеризация алкенов. Почти все d-элементы, способные координировать алкены, в определенной степени катализируют изомеризацию алкенов. Однако, как и большинство других гомогенных каталитических реакций, наибольший интерес представляют комплексы металлов VIII группы: Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt. В ходе изомеризации, катализируемой этими металлами, алкен претерпевает два процесса активации, то есть активацию путем координации и активацию путем присоединения. Процесс активации путем присоединения непосредственно отвечает за перемещение двойной связи или, другими словами, за перемещение атомов водорода. Миграция двойной связи происходит путем сдвига водорода алкильной группы, расположенной рядом с двойной связью, к α -атому углерода двойной связи



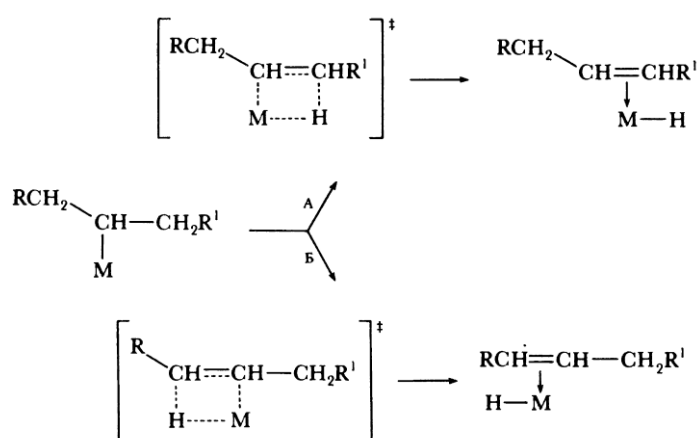
Именно этот процесс катализирует комплекс переходного металла. Формально можно выделить два основных типа реакций изомеризации, а именно: реакции, протекающие через образование металлалкильных интермедиатов, и реакции, протекающие через образование металлаллильных интермедиатов.

Изомеризация, протекающая через образование металлалкильных интермедиатов.

Весьма важными частицами в осуществлении этой реакции являются металлгидридные комплексы. Координация алкена приводит к образованию гидридоолефинового комплекса металла, который быстро претерпевает реакцию миграции гидридного лиганда с образованием металлалкильного соединения. Эта миграция, вероятно, протекает через четырехцентровое переходное состояние и идентична той, которая была описана ранее для процесса каталитического гидрирования.



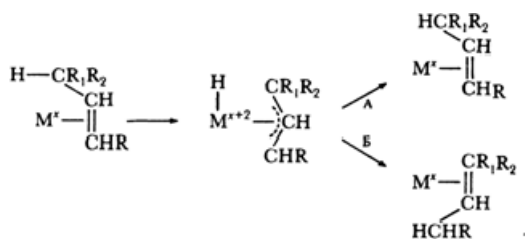
Почти во всех гидридоолефиновых комплексах переходных металлов в случае, когда алкен и гидридная группа находятся взаимно в цис-положении, миграция гидридного лиганда протекает исключительно быстро. Образовавшееся металлалкильное соединение может претерпевать β -элиминирование по пути как А, так и Б.



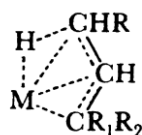
Путь А – это процесс, обратный реакции, и он не приводит к перемещению двойной связи. Путь Б, в котором происходит отрыв не того атома водорода, который присоединился, а другого, приводит к смещению двойной связи к соседнему атому углерода. В случае если координированный с металлом алкен может обмениваться с алкеном, находящимся в растворе, представленная выше последовательность реакций составляет каталитический цикл изомеризации. Хотя путь А не приводит к перемещению двойной связи, он вполне может вызвать реакцию водородного обмена, поскольку в металлалкильных соединениях в отсутствие серьезных стерических затруднений может происходить свободное вращение вокруг С-С связи, и H, отщепляемый по схеме А, не

обязательно тот, который присоединился по самой реакции. Так, в присутствии дейтерида металла зачастую наблюдается внедрение дейтерия в молекулу неизомеризованного олефина. Пути А и Б могут приводить к образованию как цис-, так и транс-алкена, и если принять, что система достигает равновесия, то в результате образуется стабильная смесь изомеров.

Изомеризация через металлаллильные интермедиаты. Другой путь, приводящий к изомеризации алкена, лежит через образование металлаллильного комплекса. В реакции гидрирования бутадиена-1,3 катализируемого $\text{CoH}(\text{CN})_5^{3-}$, после координации алкена происходит отрыв водорода от примыкающего к двойной связи sp^3 -гибридного атома углерода и образуется гидридное металлаллильное соединение. В таком соединении, обычно называемым аллильным комплексом, фрагмент C_3 связан π -связью с металлом, причем все три атома углерода находятся на расстоянии длины связи от металлического центра и этот фрагмент эффективно занимает два координационных места в комплексе.



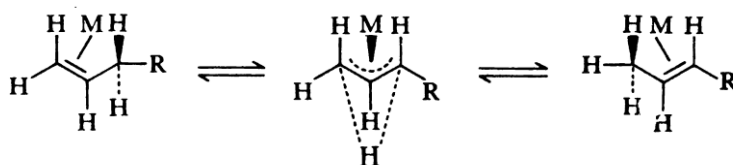
Будет ли происходить миграция двойной связи зависит от того, каким образом гидрид вновь присоединяется к аллильной группе. Повторное присоединение к месту отрыва (путь А) не приводит к перемещению двойной связи. Присоединение к другой части фрагмента C_3 (путь Б) сдвигает двойную связь в углеродном скелете на одно положение. Как процесс отрыва, так и процесс присоединения могут происходить через пятицентровое переходное состояние.



При переходе π -олефинового комплекса к гидридо- π -аллильному комплексу происходит увеличение на две единицы как формальной степени окисления, так и координационного числа. Таким образом, эта последовательность реакций представляет собой очередной пример вездесущей реакции «окислительного присоединения».

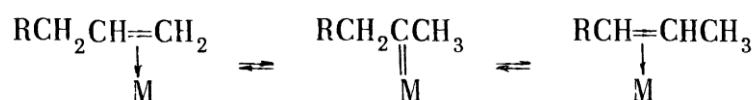
В противоположность обсужденной ранее металлалкильной изомеризующей системе каталитический цикл изомеризации, включающий π -аллильные соединения металла, содержит окислительно-восстановительную последовательность $M^x \rightarrow M^{x+2} \rightarrow M^x$. Таким образом, этот механизм применим только для комплексов металлов в низких степенях окисления x , которые могут их легко увеличивать на два до $x+2$. Действительно, наиболее хорошо охарактеризованными примерами изомеризации с участием π -аллильных интермедиатов является изомеризация, катализируемая карбонильными комплексами Fe(0). Различие между металлаллильным и металлалкильным механизмами заключается в расстоянии, на которое перемещается атом водорода в молекуле субстрата. В π -аллильном механизме водород субстрата перемещается между атомами C-1 и C-3 в фрагменте C_3 , то есть процесс включает 1,3-водородный сдвиг.

Изомеризация через другие интермедиаты. Рассмотренные механизмы изомеризации алкенов удовлетворительно объясняют основную часть известных в настоящее время экспериментальных данных. Общей чертой этих механизмов является присутствие металлгидридных соединений на определенных стадиях каталитического цикла. Также возможно, что миграция водорода внутри алкена может происходить фактически без координации водорода с металлическим центром. Этот тип «внеметаллической» миграции происходит в ходе реакции перестройки оптически активных комплексов железа. Механизм, альтернативный π -аллильной металлгидридной последовательности, включает «сигматропный 1,3-надплоскостный водородный сдвиг».

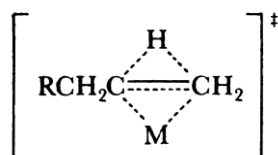


Предполагается, что водород мигрирует в плоскости, проходящей через олефиновый лиганд, с противоположной стороны от металла, и, таким образом, водород непосредственно не взаимодействует со связывающими орбиталями металла. Роль, которую играет такой процесс в изомеризации простых олефинов, катализируемой карбонилем железа, требует экспериментальных уточнений. Однако не вызывает сомнений, что он предполагает энергетически возможный путь, альтернативный π -аллильному металлгидридному механизму.

Другой последовательностью, не обязательно включающей металлгидридный комплекс, является последовательность, содержащая металлкарбеновые соединения.

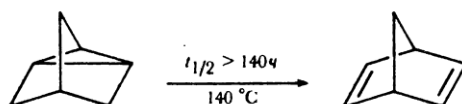


Образование происходит через переходное состояние, включающее 1,2-надплоскостный водородный сдвиг.

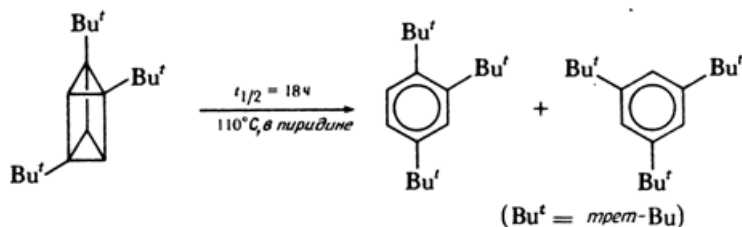


Скелетная изомеризация. Не менее важным классом реакций изомеризации, катализируемых переходными металлами, являются реакции, включающие перестройку основного каркаса молекулы субстрата, в результате которой молекула продукта содержит другое число и распределение простых и кратных связей.

Существует целый ряд органических молекул, которые несмотря на то, что имеют более напряженное строение по сравнению с одним или несколькими своими валентными изомерами, тем не менее вполне стабильны при комнатной температуре. Так, квадрициклен, хотя и сильно напряжен по сравнению со своим валентным изомером норборнадиеном, вполне стабилен при комнатной температуре, и даже при 140°C время его полураспада $\tau_{1/2}$ превышает 14 ч.



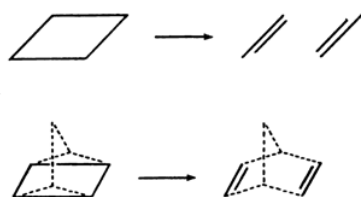
Аналогично для сильно напряженной молекулы три-трет-бутилпризмана время полураспада в пиридине при 110°C составляет 18 ч.



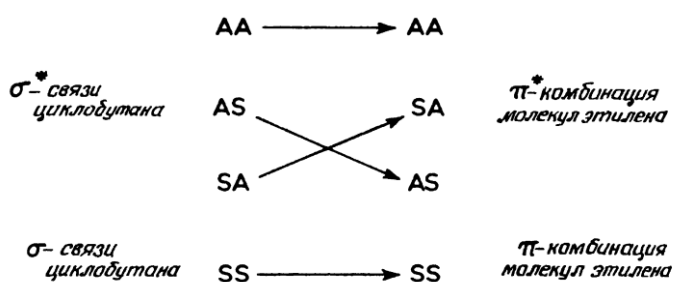
Высокий энергетический барьер при изомеризации таких систем объясняется необходимостью сохранения орбитальной симметрии в ходе согласованного процесса, поскольку, согласно подходу Вудворда-Хоффмана, представленный выше тип

превращений «запрещен по симметрии». Следует отметить, что некоторые комплексы переходных металлов исключительно эффективно катализируют такую запрещенную по симметрии скелетную изомеризацию. Раскрытие цикла квадрициклена в присутствии определенных гомогенных комплексов родия, палладия или платины (например, $[\text{Rh}(\text{норборнадиен})_2\text{C1}]_2$ время полураспада квадрициклена при -26°C составляет 45 мин. Аналогично в метанольном растворе в присутствии нитрата серебра время полураспада замещенного призмана <1 мин, при этом он быстро превращается в смесь изомеров. Для объяснения реакций скелетной изомеризации, катализируемых металлами, были предложены два основных механизма; первый включает согласованный процесс, второй – последовательность стадий.

Скелетная изомеризация, протекающая по согласованному механизму. Металл может катализировать запрещенные по симметрии превращения, предлагая системе путь, обходящий ограничения по симметрии. Однако, чтобы понять, каким образом система с помощью металла может обойти эти ограничения, следует рассмотреть природу ограничений. Рассматривая изомеризацию квадрициклена, можно представить эту реакцию как превращение циклобутана в две молекулы этилена.



Рассмотрение симметрии позволяет выделить комбинации связывающих σ -орбиталей циклобутана SS и SA и комбинации антисвязывающих σ -орбиталей AS и AA, где S и A относятся к симметричным и антисимметричным орбиталям относительно выбранных определенных элементов симметрии в молекулярной комбинации. По отношению к тем же элементам симметрии комбинации π -связывающих орбиталей двух образовавшихся молекул этилена могут быть представлены как SS и AS, а антисвязывающие комбинации – SA и AA.



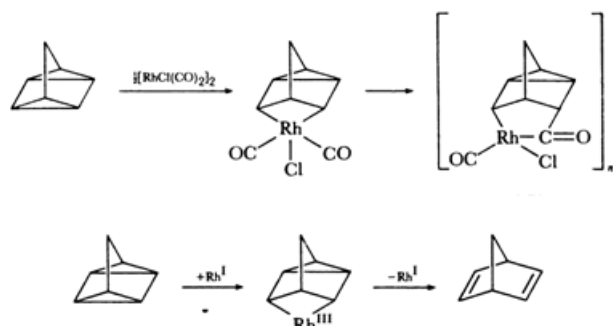
Сохранение симметрии молекулярных орбиталей требует, чтобы молекулярные орбитали сохраняли свою симметрию относительно выбранных элементов симметрии при прохождении вдоль координаты реакции. Так, комбинация циклобутана SA- σ превращается в олефиновую комбинацию SA- π^* и комбинация AS- σ^* – в комбинацию AS- π . Пересечение образующихся орбиталей указывает на то, что реакция запрещена по симметрии. Для преодоления ограничений по симметрии необходимо удалить электронную пару с заполненной комбинации SA и изменить ее симметрию на AS так, чтобы она могла образовать в продукте связывающую комбинацию π -AS. Именно здесь может сыграть свою роль переходный металл с его частично заполненными d-орбиталями. Вакантные d-орбитали правильной симметрии могут взаимодействовать с комбинацией SA и принимать пару электронов. Если в это же время заполненные d-орбитали с симметрией, близкой к AS, находятся в ориентации, подходящей для образования комбинации AS- π продукта, тогда после того, как вакантная d-орбиталь примет пару электронов субстрата, заполненная d-орбиталь сможет отдать свою пару электронов образующемуся продукту. Другими словами, переходный металл может предложить системе путь, позволяющий выйти из тупика, обусловленного симметрией.

Скелетная изомеризация, протекающая через стадийный процесс. Альтернативной последовательностью по отношению к согласованному механизму является «несогласованный» путь или стадийный механизм, включающий первоначально разрыв только одной связи углерод-углерод посредством реакции окислительного присоединения или процесса гетеролитического присоединения.

α -Связи в напряженных карбоциклических системах, таких как циклопропан или циклобутан, имеют ярко выраженный p-характер и поэтому предрасположены к взаимодействию с системой d-орбиталей комплекса переходного металла. Связывание аналогично тому, которое было описано для металлоолефиновых комплексов; оно включает σ -компоненту, образующуюся путем подачи электронов с напряженной связи углерод-углерод на вакантную d-орбиталь металла подходящей симметрии, и слабую π -компоненту, образующуюся путем обратного допирования с заполненной орбитали металла на антисвязывающую σ^* -орбиталь карбоцикла.

Это состояние является близким к переходному состоянию, существующему в рассмотренном согласованном процессе, может привести к продуктам окислительного присоединения, которые далее могут являться интермедиатами в стадийных процессах скелетной перестройки. Серьезные доказательства в поддержку такого пути окислительного присоединения были получены путем выделения ацильных комплексов

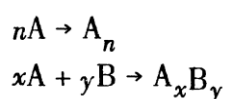
родия(III) в ходе целого ряда реакций изомеризации, катализируемых родием(I). Так, добавление димерного карбонилхлорида родия, содержащего хлоридные мостики $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, к квадрициклону приводит (помимо изомеризации квадрициклона в норборнадиен) к образованию комплекса ацилродия(III), выделенного в виде полимерного материала, связанного хлоридными мостиками, в котором число мономерных звеньев (n), вероятно, равно четырем. Считают, что вначале происходит окислительное присоединение одной из циклопропильных σ -связей квадрициклона в комплекс, который затем может претерпевать миграцию лиганда (алкила к карбонильному углероду) с образованием стабильного ацильного производного. Очевидно, комплексы родия(III) могут играть важную роль в стадийной изомеризации квадрициклона, катализируемой родием.



Как и для большинства реакций, катализируемых переходными металлами, протекание определенных стадий механизма (даже среди многообразия точно установленных механизмов) зависят от природы субстрата и металла катализатора. Комплексы переходных металлов способны катализировать широкий круг процессов изомеризации и перестройки.

Лекция 7. Олигомеризация. Никелевые комплексы как катализаторы олигомеризации алкенов. Олигомеризация этилена; получение димеров и олигомеров. Олигомеризация пропилена; региоселективность. Олигомеризация бутадиена. Системы, содержащие никель(0); циклоолигомеризация. Системы, содержащие Pd(0); линейная олигомеризация. Содимеризация этилена с бутадиеном. Асимметрическая олигомеризация.

Олигомеризация. Олигомеризация – это общее название класса реакций, в которых субстрат А или смесь субстратов А и В превращаются в высокомолекулярные продукты большой молекулярной массы в результате серии реакций взаимного сочетания:



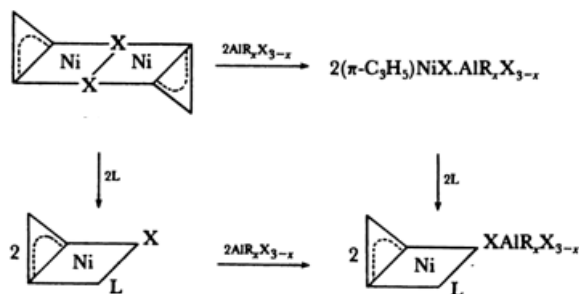
Простейшим случаем олигомеризации является димеризация, когда $n=2$. Когда n велико (>100), процесс называют полимеризацией. В случае олигомеризации практический интерес представляют системы, для которых n или $x+y$ меньше 15-20. Реакция олигомеризации с участием двух различных молекул субстрата называется соолигомеризацией или гетероолигомеризацией. Для описания реакции каталитической соолигомеризации приходится учитывать большое число важных факторов. Например, степень олигомеризации (значение n или $x+y$) будет определяться относительными скоростями стадии роста и обрыва; способ, которым происходит внедрение субстратов в растущую цепь, определяет стереохимию конечного продукта; в случае некоторых субстратов, например, диенов, имеется возможность образования как линейных, так и циклических олигомеров; при использовании двух различных субстратов порядок и способ, которым осуществляется внедрение, имеют первостепенное значение в определении природы олигомерного продукта; наконец, возможностью получения асимметричных оптически активных молекул.

Никелевые комплексы как катализаторы олигомеризации алкенов. Известны многочисленные каталитические системы на основе комплексов переходных металлов, которые превращают алкены в олигомеры. Активными системами, которые проводят реакции олигомеризации при температурах до 100°C , и наиболее изученными являются комплексы, содержащие никель.

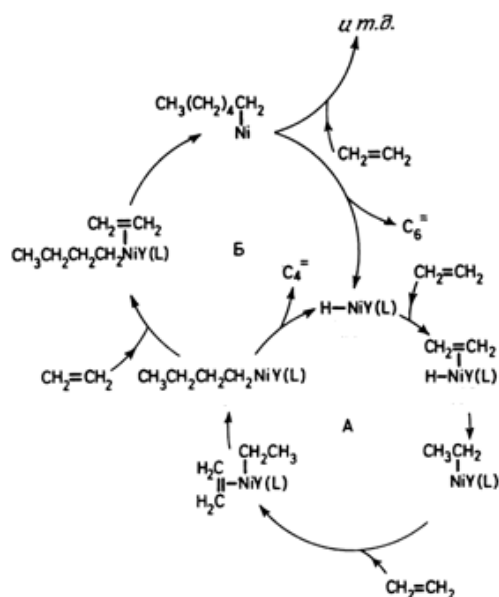
Одним из простейших методов приготовления таких катализаторов является так называемый метод Циглера, при котором соединение никеля(II) типа NiX_2 или NiX_2L_2 (X–

ацильный лиганд, L – донорный лиганд) обрабатывается избытком алкилалюминия или алкилалюминийгалогенида, например, $Al(C_2H_5)_xAl_{3-x}$ ($x=1, 2$ или 3) или $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. Для введения никеля в систему может быть использовано также никельорганическое соединение типа $NiR_xX_{2-x}L_n$ (где x и n обычно равны 1 или 2). Из систем этого типа чаще всего используются димерные π -аллилникельгалогениды или их моноаддукты с трет-фосфинами.

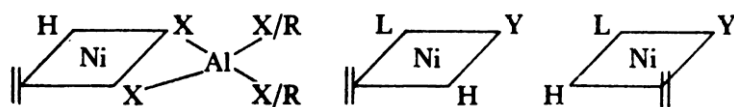
Рентгеноструктурные данные подтверждают стереохимию комплекса никеля с L, где $L=P(\text{циклогексил})_3$, $AlR_xX_{3-x}=AlMe_3$. Аллюминийорганические соединения обычно приводят к образованию наиболее активных катализаторов. Однако в качестве компонентов каталитических систем в сочетании с никелем могут использоваться и другие кислоты Льюиса, такие как BCl_3 , $TiCl_4$ или SbF_5 ; могут также использоваться и брэнстедовские кислоты, такие как H_2SO_4 и CF_3COOH . Во всех случаях независимо от деталей метода приготовления, активными каталитическими частицами являются гидридные комплексы типа $NiHY(L)$, где Y – либо сложный анион кислоты Льюиса, например, $XAlR_xX_{3-x}$ либо анион кислоты Брэнстеда, например, $CF_3CO_2^-$. Присутствие донорного лиганда L не является строго обязательным, хотя этот лиганд может оказывать значительное влияние на направление протекания реакции олигомеризации.



Конкретный механизм образования $NiHY(L)$ зависит от природы предшественника катализатора. При использовании комбинации $Ni(0)$ -брэнстедовская кислота происходит окислительное присоединение кислоты (HY) к комплексу $Ni(0)$, при котором непосредственно образуется комплекс. При использовании π -аллильного комплекса никеля в сочетании с льюисовской кислотой π -аллильный фрагмент часто оказывается соединенным с алкеном, при этом образуются гидридные комплексы никеля.



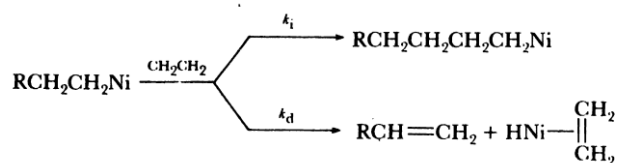
Первой стадией реакции олигомеризации является координация алкена с комплексом. При этом в отсутствие лиганда L образуются промежуточные алкенникельгидридные комплексы, которые, имеют цис-строение; в присутствии L образуются аналогичные промежуточные частицы, в которых алкен находится либо в цис-либо в транс-положении к лиганду L.



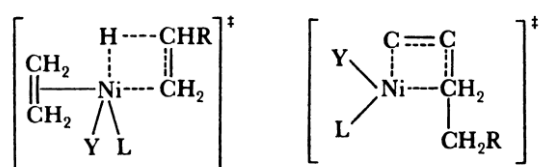
Последующие стадии превращения этих комплексов определяют природу продуктов олигомеризации.

Олигомеризация этилена; получение димеров и олигомеров. По каталитическому циклу для реакции олигомеризации этилена в присутствии никеля после образования алкенгидридных частиц следует стадия миграции гидрогена к алкену с образованием никельэтильного интермедиата. Дальнейшая координация этилена с последующей миграцией этильной группы приводит к образованию никельбутильных частиц. Далее по реакции β-гидридного элиминирования может образовываться бутен как конечный продукт и никельгидридный интермедиат, завершающий цикл димеризации. Другой путь превращения – координация молекулы этилена с образованием другого комплекса, при этом начинается цикл тримеризации. Аналогично может происходить либо реакция β-элиминирования с завершением цикла, либо координация молекулы этилена, что приводит к началу цикла тетрамеризации. Важным фактором, определяющим степень

олигомеризации, является относительная скорость стадий элиминирования алкильной группы и ее миграции к координированному алкену, то есть внедрения.



Степень олигомеризации будет зависеть от отношения k_i/k_d . Если $k_d \gg k_i$, то преимущественно будет протекать цикл А и бутены будут основным продуктом реакции. Если $k_d \ll k_i$, то будут протекать цикл Б и последующие циклы, что приведет к образованию олигомерных или полимерных продуктов. Можно воздействовать на отношение k_i/k_d и таким образом изменить направление реакции путем вариации природы донорного лиганда L. Отношение k_i/k_d возрастает с увеличением стерического объема трет-фосфинового лиганда, то есть повышение стерической затрудненности в никелевой системе благоприятствует росту цепи по сравнению с реакцией переноса. Этот результат был объяснен при предположении, что реакция элиминирования протекает через образование пяти (или более) координированных никельгидридных интермедиатов, имеющих две молекулы алкена, координированные на ионе металла, в то время как миграция алкильной группы к алкену протекает через менее стерически затрудненный тетракоординированный интермедиат.



В каталитическом цикле, превращение комплексов идёт без перехода в никельгидридный интермедиат. Это представляется вполне вероятным, тем более что в присутствии избытка алкена и в отсутствие других сильно координирующихся молекул вряд ли возможно существование координационно-ненасыщенных частиц.

При использовании симметричного алкена, например, этилена, направление присоединения H или алкильной группы не имеет значения в отсутствие изомеризации. Однако, когда мы переходим к несимметричному алкену, такому как пропилен, направление присоединения становится важным фактором в определении распределения олигомерных продуктов.

Олигомеризация пропилена; региоселективность. При катализируемой никелем олигомеризации пропилена или любого алкена типа $RCH=CH_2$ начальная миграция гидрида может происходить с образованием линейной (присоединение H к C_2 , Ni к C_1) или разветвленной (H к C_1 , Ni к C_2) алкильной группы. Аналогично стадия миграции алкильной группы к алкену, являющаяся неизбежным следующим этапом в цикле олигомеризации, также может происходить по двум различным направлениям. Возможность миграции лиганда по двум различным путям приводит к образованию набора изомерных продуктов.

Возможны пути образования шести возможных изомерных продуктов при димеризации пропилена. На направление реакции значительное влияние оказывает природа донорного лиганда, присутствующего в каталитической системе. Предполагая, что n-пропилникелевые комплексы обладают той же реакционной способностью по отношению к пропилену, что и комплексы с изопропильной группой, и что изомеризация отсутствует, из данных о распределении продуктов можно рассчитать относительную роль присоединений $Ni \rightarrow C_1$ и $Ni \rightarrow C_2$ на стадиях 1 и 2.

Для стадии 1:

$$\frac{\%Ni \rightarrow C_1}{\%Ni \rightarrow C_2} = \frac{\%(2\text{-метилпентен-1} + \text{гексен-1} + \text{гексен-2})}{\%(4\text{-метилпентен-1} + 4\text{-метилпентен-2} + 2,3\text{-диметилбутен-1})}$$

Для стадии 2:

$$\frac{\%Ni \rightarrow C_1}{\%Ni \rightarrow C_2} = \frac{\cdot \%(2\text{-метилпентен-1} + 2,3\text{-диметилбутен-1})}{\%(4\text{-метилпентен-1} + 4\text{-метилпентен-2} + \text{гексен-1} + \text{гексен-2})}$$

Природа трет-фосфинового лиганда, за исключением $P(\text{трет-Bu})_2(\text{изо-Pr})$, мало влияет на направление миграции первого лиганда (H). Стадия присоединения приводит преимущественно к образованию изопродукта, образующегося при миграции гидрида к α -углероду пропилена, что соответствует присоединению по правилу Марковникова. Только в случае очень объемистого трет-фосфина $P(\text{трет-Bu})_2(\text{изо-Pr})$ направление присоединения значительно меняется в сторону образования n-пропильной группы, оказывающей меньше стерических препятствий. Однако именно на второй стадии трет-фосфиновые лиганды оказывают влияние на строение продукта. Возрастание размера лиганда L заметно благоприятствует образованию стерически менее затрудненных алкильных групп, имеющих заместители у C_2 (по отношению к Ni), а не у C_1 . Это в особенности заметно для

трет-фосфина типа $P(\text{трет-Bu})_2R$, где соотношения между вышеуказанными продуктами равны 85:15, 97:3 и 98:2 в случае $R=\text{Me}$, Et и изо-Pr соответственно, и в случае $P(\text{трет-Bu})_2(\text{изо-Pr})$ выход n -гексена практически равен нулю. Исследования, проведенные с использованием большого набора трет-фосфиновых лигандов, подтвердили, что влияние лигандов на направление миграции никельалкильной группы к пропилену обусловлено скорее стерическим, а не электронным влиянием лигандов.

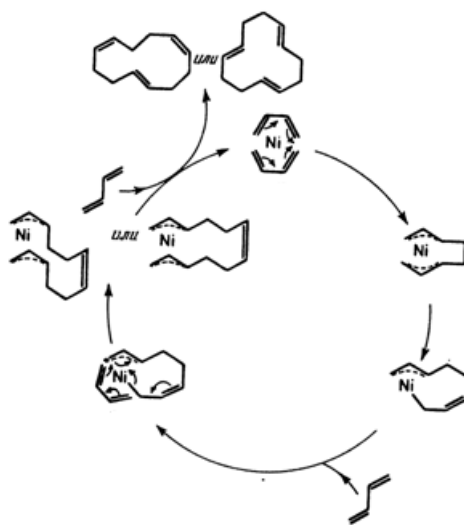
Олигомеризация бутадиена. Не менее важным классом реакций олигомеризации, к тому же позволяющим получать как циклические, так и линейные продукты, является олигомеризация диеновых молекул.

В зависимости от каталитической системы и условий реакции при каталитической олигомеризации бутадиена может быть получено большое число разнообразных продуктов. Эти продукты подразделяются на два существенно различных типа – циклические олигомеры и олигомеры с линейной цепью. В отсутствие изомеризации циклические олигомеры могут рассматриваться как простые комбинации из бутадиеновых звеньев.

Рассмотрение структуры продуктов с открытой цепью показывает, что они не могут быть расчленены на простые бутадиеновые звенья и что их синтез должен быть связан с реакциями переноса атома водорода. Как и для олигомеризации алкенов, известно несколько эффективных каталитических систем для олигомеризации бутадиена. Однако и в этом случае наибольшее внимание привлекают никелевые системы; именно эти системы лучше всего охарактеризованы, в особенности для циклоолигомеризации. Что касается олигомеризации до продуктов с открытой цепью, то в этом случае особенно полезными оказались палладийсодержащие системы.

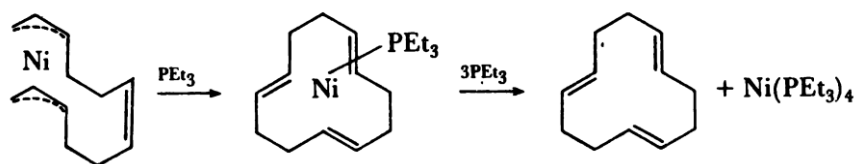
Системы, содержащие никель(0); циклоолигомеризация. В противоположность тому, что было найдено для олигомеризации алкенов, катализируемой никелем, где активными образованиями являются комплексы никеля(II), в реакциях олигомеризации бутадиена активными частицами служат комплексы никеля(0) с бутадиеном. Они могут образовываться либо при восстановлении солей никеля(II), например, ацетилацетоната никеля в присутствии бутадиена, либо в результате лигандного обмена с участием бутадиена и соединений нульвалентного никеля, таких как $Ni(\text{циклооктадиен})_2$, $Ni(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ и $Ni(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$. В отсутствие донорных лигандов, таких как трет-фосфин, и растворителей, содержащих активный водород, например, спиртов или вторичных аминов, основным продуктом олигомеризации бутадиена в присутствии никеля является

циклический тример транс-циклооктадекатриен. Однако в общем случае селективность по этому продукту выше 80%, а в случае некоторых систем, например, $\text{Ni}(\text{acac})_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOC}_2\text{H}_5$ превышает 90%. Детальные сведения о механизме циклотримеризации бутадиена были получены в исследовании, проведенном Вилке и сотрудниками. Ими был выделен ключевой интермедиат, образующийся при сочетании трех бутадиеновых звеньев на атоме никеля. Последующее присоединение бутадиена к этому интермедиату приводит к образованию циклододекатриена и к регенерации комплекса.



Первая стадия включает координацию двух или более молекул бутадиена на никеле с образованием, вероятно, комплексов никель(0)-алкен. Восстановительное сочетание двух диеновых звеньев приводит к образованию частиц типа ди-(π -аллил)никель(II), которые существуют в равновесии с изомером, содержащим π -аллильную и σ -аллильную группы. Координация третьей молекулы бутадиена в *цис*-конфигурации приводит к образованию комплекса, в котором координированный бутен может внедряться по связи никель- π -аллил с образованием комплекса или одного из изомеров. При окислительном сочетании продукта C_{12} с образованием комплекса или с его последующим восстановлением никеля(II) до никеля(0) получают конечные продукты, на чем и замыкается каталитический цикл. На основе стереохимии можно ожидать образования из этого комплекса транс-, *цис*-циклододекатриена. Из комплекса, который имеет *син*-расположение π -аллильных групп, должен образовываться транс-изомер. Так как именно этот изомер является основным продуктом реакции, то это показывает, что комплекс может быстро изомеризоваться в условиях реакции (то есть в присутствии избытка бутадиена) с образованием комплекса или же *син*-изомера. При добавлении подходящих лигандов, например, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-o-C}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{P}(\text{циклогексил})_3$, оказывается возможным

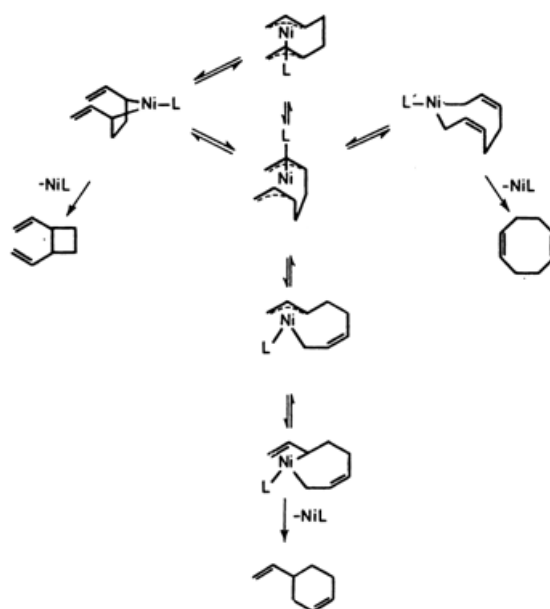
изомеризовать комплексы после их стабилизации взаимодействием с лигандами. Кроме того, при добавлении триэтилфосфина возможно осуществить стехиометрическую реакцию, имитирующую стадию каталитического цикла.



Использование трет-фосфиновых лигандов не только может обеспечить стабилизацию интермедиатов, которые могут быть затем выделены, но также дает возможность направить реакцию олигомеризации на комплексах никеля в нужную сторону.

При добавлении трет-фосфиновых или трет-фосфитовых лигандов к вышеописанным катализаторам тримеризации бутадиена (обычно в соотношении $\text{L}:\text{Ni}=1:1$) получают каталитические системы, способные селективно катализировать циклодимеризацию бутадиена до смеси 1,5-циклооктадиена, 4-винилциклогексена и цис-1,2-дивинилциклобутана. Относительный выход этих продуктов зависит от природы фосфорсодержащего лиганда. В случае объемистых слабоосновных лигандов, таких как $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-o-C}_6\text{H}_5)$ ($\theta=152^\circ$, $\nu=2085\text{ см}^{-1}$), в качестве главного (96%) продукта димеризации образуется 1,5-циклооктадиен. При использовании более сильноосновных лигандов приблизительно того же размера, например, $\text{P}(\text{циклогексил})_3$ ($\theta=170^\circ$, $\nu=2056,4\text{ см}^{-1}$), примерно в равных количествах образуются 1,5-циклооктадиен и 4-винилциклогексен (41 и 40% соответственно); при этом главным побочным продуктом (14%) является цис-1,2-дивинилциклобутан ср. 0,2% в случае $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-o-C}_6\text{H}_5)_3$. Эти результаты были объяснены на основе последовательности реакций. Использование основных лигандов (то есть с низкими значениями параметра ν) благоприятствует образованию частиц, содержащих π -аллильную и σ -аллильную группы. С другой стороны, использование менее основных лигандов (то есть с высокими значениями ν) благоприятствует образованию бис- π -аллильных комплексов, и, таким образом, возрастание основности (электронодонорных свойств) лиганда должно способствовать образованию винилциклогексеновых продуктов. Это подтверждается результатами, полученными с использованием в качестве лигандов $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ($\nu=2085,3\text{ см}^{-1}$), $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\nu=2068,5\text{ см}^{-1}$) и $\text{P}(\text{циклогексил})$ ($\nu=2056,4\text{ см}^{-1}$); при этом выход 4-винилциклогексена возрастает от 7,4 до 27 и 40%, тогда как выход 1,5-циклооктадиена уменьшается от 81 до 64 и 41%. При использовании пониженных температур (реакции димеризации обычно проводятся при 80°C) оказалось возможным

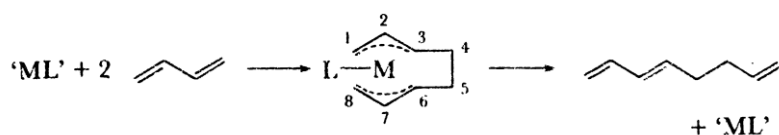
выделить комплексы с $L=P(OC_6H_4-o-C_6H_5)_3$ и $L=P(\text{циклогексил})_3$. Наряду с электронными факторами стерические свойства лигандов так же играют значительную роль в изменении направления реакции. В случае слабоосновных лигандов, например, трет-фосфинов, размер лиганда влияет на относительные концентрации комплексов и, следовательно, на относительный выход 1,5-циклооктадиена и цис-1,2-дивинилциклобутана. Увеличение размера лиганда L благоприятствует образованию стерически менее затрудненного интермедиата и, следовательно, повышает выход циклооктадиена. Аналогично при использовании лигандов $P(OC_6H_4-o-C_6H_5)_3$ и $P(OC_6H_5)_3$, характеризующихся практически одинаковым параметром ν (2085 и 2085,3 см^{-1} соответственно), относительные выходы циклооктадиена (и дивинилциклобутана) составляют соответственно 96% (0,2%) и 81% (9,2%), что отражает уменьшение размера лиганда при переходе к $P(OC_6H_5)_3$ (конические углы 152 и 128° соответственно).



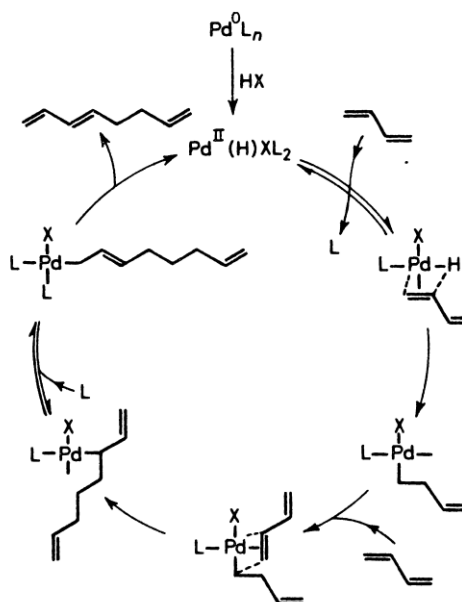
Дальнейшая модификация каталитических систем на основе никеля(0), включая введение сокатализаторов – доноров водорода (например, спиртов, фенолов, вторичных аминов) дает дополнительные возможности для регулирования направления реакции в сторону образования олигомерных продуктов с открытой цепью. В этом случае рассматриваются катализаторы для линейной олигомеризации бутадиена, которые включают палладий, являющийся одним из ближайших соседей никеля по периодической системе.

Системы, содержащие Pd(0); линейная олигомеризация. В апротонных растворителях, таких как бензол или тетрагидрофуран, примерно при 100°C комплексы палладия(0) типа PdL_nA (где $L=PPh_3$ или PEt_3 , $n=2$ или 3 , A – слабобординирующийся ли-

ганд, например, малеиновый ангидрид или бензохинон) катализируют линейную димеризацию бутадиена до 1,3,7-октатриена. Когда в качестве предшественника катализатора используется димер β -аллилпалладийацетата (π -C₃H₅PdOAc)₂, то основным продуктом реакции (78%) является линейный тример 1,3,6,10-додекатетраен. В присутствии протонных растворителей, таких как спирты, фенолы, карбоновые кислоты или амины, и при использовании Pd(PPh₃)₂ (малеиновый ангидрид) как предшественника катализатора образуется транс-2,7-октадиен, то есть продукт присоединения водорода. Для описания реакции димеризации, катализируемой палладием, были предложены два механизма. Первый из них предполагает, что начальная стадия реакции в основном протекает так же, как и в случае никеля, то есть две молекулы бутадиена соединяются на металлическом центре с образованием бис- π -аллильных комплексов с Ni или Pd.



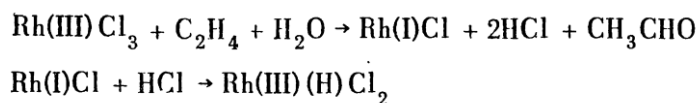
В случае никеля происходит дальнейшее образование связей углерод-углерод с получением циклических димерных продуктов. При M=Pd с интермедиатом происходит быстрая реакция переноса водорода от атомов C-4 или C-6 с образованием линейного октатриена. Считается, что различие в поведении между никелем и палладием связано с большим атомным размером палладия по сравнению с никелем. Сделано предположение, что атомы углерода, которые должны связываться с образованием циклических продуктов, не могут сблизиться на достаточное расстояние в случае палладия, что приводит к протеканию альтернативной реакции, то есть переносу водорода. Если так, то эта реакция является одним из немногих примеров, когда размер атома металла, а не связанных с ним лигандов, определяет направление реакции. В этом случае олигомеризации, катализируемой ацетатом палладия, когда основным продуктом являются тримеры, в каталитическом цикле участвуют металлические димерные комплексы, содержащие мостиковые ацетатные группы. Другая гипотеза о механизме рассматривает в качестве активных частиц гидридные комплексы палладия(II); каталитический цикл из последовательных стадий, который весьма близок к циклу олигомеризации алкенов, катализируемой никелем.



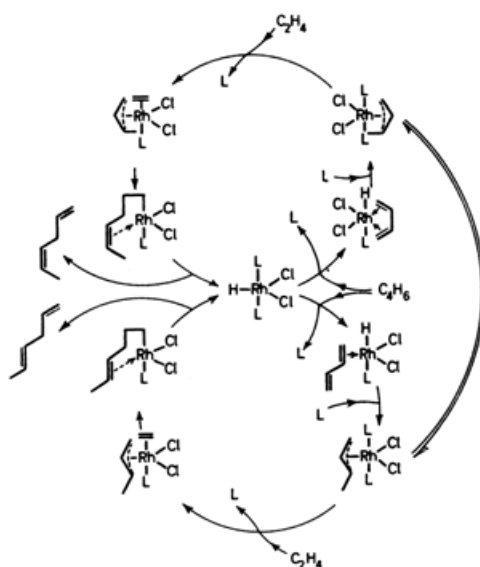
Экспериментальные данные не позволяют сделать определенного выбора между двумя рассмотренными механизмами, хотя результаты изучения системы с использованием дейтериевой метки, в которой при димеризации бутадиена в $\text{C}_3\text{H}_7\text{OD}$, катализируемой комплексом $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ (малеиновый ангидрид), был получен 1,3,7-октатриен, монодейтерированный в положении С-6, говорят в пользу реализации в протонных растворителях механизма второго типа.

Содимеризация этилена с бутадиеном. транс-Гексадиен-1,4 производится в промышленном масштабе с использованием растворимого родиевого катализатора. Этот продукт в основном используется как сомономер в производстве синтетического этиленпропилендиенового каучука. Введение молекулы диена в этилен-пропиленовый сополимер совершенно необходимо, поскольку молекула такого сополимера представляет собой насыщенное соединение, что, хотя и является преимуществом с точки зрения устойчивости к окислению и фотостарению, тем не менее крайне затрудняет вулканизацию, то есть поперечное связывание цепей полимера. Осуществление содимеризации этилена и бутадиена, катализируемой родием, это своего рода триумф с точки зрения селективности, так как в этом процессе легко достигается селективность порядка 80% по транс-гексадиену-1,4 при использовании RhCl_3 как предшественника катализатора в этаноле. Среди других продуктов реакции – цис-гексадиен-1,4 (10%) и гексадиен-2,4 (10%), а также небольшие количества 3-метилпентадиена-1,4 и высших олигомеров этилена. В этом процессе достигается такая же высокая селективность, как каталитическая система в отсутствие бутадиена активна в димеризации этилена. Предполагается, что высокая селективность связана с термодинамическим контролем благодаря образованию относительно стабильного комплекса родия со слабым донорным

лигандом или молекулой растворителя. Считается, что активными каталитическими частицами служат гидридные комплексы родия(III), которые образуются в результате протекания реакций.



Это предположение поддерживается тем фактом, что в случае, когда в качестве предшественника катализатора используется $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, появляется индукционный период, который может быть устранен при использовании комплексов родия(I), например, $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})$ в присутствии HCl . Каталитические циклы приводят к образованию как транс-, так и цис-гексадиена.



Реакция обычно проводится либо в растворителе, являющемся потенциальным донором (например, в этаноле), либо в присутствии специально введенных донорных лигандов. Так как считается, что эти доноры оказывают регулирующее влияние и на активность, и на селективность каталитических систем, то участие таких донорных лигандов предусмотрено в рассмотренных каталитических циклах. Участие этих лигандов позволяет также представить цикл как серию реакций с превращением 16-18-электронных частиц.

Первой стадией в обоих каталитических циклах является координация молекулы бутадиена с последующей быстрой миграцией гидридного лиганда с образованием π -кротильных частиц в форме либо анти-изомера, либо син-изомера. В этих циклах возможно взаимопревращение этих двух изомеров, и отношение транс/цис в конечных гексадиенах-1,4 определяется как соотношением первоначально образующихся

продуктов, так и степенью изомеризации с образованием более стойкого продукта перед координацией этилена как следующей стадии цикла. Отношение транс/цис чувствительно к природе донорной молекулы. В отсутствие специально введенных доноров, то есть в растворителях, молекулы которых не координируются или координируются очень слабо (например, в толуоле), отношение транс/цис менее 5. В присутствии большого (1000-кратного) избытка спирта (MeOH или EtOH) это отношение повышается до 20. При использовании сильных доноров, таких как трибутилфосфиноксид Bu_3PO или $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$, отношения донор/родий, равного 5:1, достаточно для того, чтобы получить такое же возрастание транс-селективности. Координируясь на металле, молекула донора повышает стерическую затрудненность координационной сферы, что благоприятствует трансoidalной координации бутадиена и образованию стерически менее «требовательного» син-π-кротильного изомера. Кроме того, благодаря эффективной конкуренции с этиленом, то есть благодаря замедлению образования комплексов, присутствие донорного лиганда оставляет больше времени для изомеризации. Однако роль конкуренции может быть двойной, так как если она очень велика, то донорная молекула будет препятствовать образованию, что остановит или замедлит реакцию содимеризации. Например, добавление пиридина отравляет катализаторы, а добавление более чем двукратного избытка Bu_3PO уменьшает скорость содимеризации.

В обычных условиях проведения реакции, когда этилен и бутадиен присутствуют в большом избытке, скорость процесса определяется миграцией аллильного лиганда к алкену (внедрением этилена). Реакция β-гидридного переноса с выделением гексадиена-1,4 и регенерацией гидридного комплекса родия(III) завершает цикл.

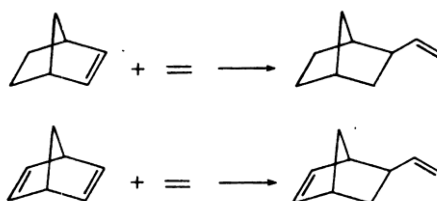
Высокая селективность по гексадиену-1,4 связана с относительной стабильностью π-кротильного комплекса по сравнению с другими алкильными производными родия, образование которых можно предположить в условиях реакции. Так как стадия внедрения алкена определяет скорость реакции, то состав продукта зависит от относительной концентрации интермедиатов типа. Образование комплексов, в которых $\text{R}=\pi$ -кротил, значительно более предпочтительно, чем образование комплексов, в которых $\text{R}=\text{этил}$, и, таким образом, внедрение этилена в π-кротильную связь происходит значительно быстрее, чем внедрение бутадиена. Следовательно, образование гексадиена-1,4 контролируется термодинамически. Другие данные о стабильности π-кротильных частиц были получены при выделении в результате реакции бутадиена с этил-родий(III)хлоридом. Хотя гексадиены-1,4 – первичные продукты содимеризации, они не являются наиболее стабильными изомерами гексадиена, и, если только реакция не проводится при очень

большом избытке бутадиена в присутствии соответствующего количества этилена, родиевый катализатор будет вызывать изомеризацию 1,4-изомеров в сопряженные 2,4-изомеры. С практической точки зрения это нежелательно, и условия реакции выбираются так, чтобы уменьшить изомеризацию (до степени менее 10%).

Для этой реакции олигомеризации были разработаны также каталитические системы на основе соединений никеля, палладия, кобальта и железа. Однако по селективности образования транс-гексадиена-1,4 родиевая система наилучшая, хотя с кобальтовой системой была достигнута селективность 100% по отношению к цис-гексадиену-1,4 при почти 100%-ной конверсии.

Асимметрическая олигомеризация. Реакция олигомеризации, катализируемая комплексами металлов, имеет значительные потенциальные возможности для каталитического хирального синтеза.

Что касается оптической чистоты, то наибольший успех был достигнут для реакций содимеризации этилена с напряженными карбоциклическими алкенами, такими как норборнен или норборнадиен.

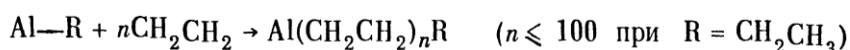


При использовании в качестве предшественника катализатора (π -аллил) $NiX_2/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3/L$, где $L=(ментил)_2P(изопропил)$, были получены оптические выходы 80,6% при $-97^\circ C$ и 77,5% при $-65^\circ C$. Оптические выходы резко повышаются при снижении температуры, и если при $20^\circ C$ превышение энантиомера в синтезе продукта составляет только 30%, то при $-97^\circ C$ оно достигает 80,6%. Высокая активность никелевых систем позволяет проводить реакцию при столь низких температурах; способствует этому и использование напряженных алкенов. Однако возможность синтеза не ограничивается такими напряженными алкенами; оптическая чистота в 64% была получена при катализируемой никелем содимеризации этилена и бутена с получением (+)-(S)- $CH_2=CHCH(CH_3)CH_2CH_3$ при $-40^\circ C$ и при использовании $(ментил)_2PCH_3$ как асимметрического лиганда. При содимеризации этилена и стирола при $-10^\circ C$ с образованием продукта был получен оптический выход 37% в присутствии той же каталитической системы.

Лекция 8. Полимеризация. Катализаторы Циглера Натта. Полиэтилен. Процессы в растворе или в суспензии. Газофазная полимеризация этилена. Полипропилен.

Полимеризация. Полимеризация – один из наиболее важных классов реакций, используемых в современной нефтехимической промышленности. Сейчас коммерчески доступны множество различных типов полимеров, получаемых при связывании молекул одного мономера, и сополимеров, получаемых при связывании друг с другом двух или более мономеров. Полимеры находят самое широкое применение – от производства пластмассовых материалов до получения искусственных почек.

Катализаторы Циглера-Натта. При изучении реакции многократного внедрения этилена по связи алюминий-алкил с образованием длинноцепочечных алюминий Циглер и его сотрудники обнаружили, что небольшое количество никеля ингибирует эту реакцию полимеризации.



В присутствии никеля реакция обрыва происходит после каждого акта внедрения, при этом основным органическим продуктом является бутен-1. Это наблюдение привело не только к разработке многих никелевых катализаторов олигомеризации, но также стимулировало интенсивное изучение влияния других переходных металлов на полимеризационные системы, содержащие связь алюминий-алкил. Исследования в этом направлении привели в начале 1950-х годов к открытию того, что некоторые комплексы переходных металлов, такие как ацетилацетонат циркония, в присутствии алюминийорганических соединений, например, AlEt_2Cl , катализируют полимеризацию этилена в мягких условиях (при 50°C и 10 атм) с образованием материала, имеющего молекулярную массу свыше 50 000. Открытие имело громадное теоретическое значение, так как в то время этилен считался молекулой, которая трудно полимеризуется – при давлениях свыше 1000 атм и температурах около 200°C . В 1952 г. Циглер передал лицензию на процесс полимеризации при низком давлении итальянской химической компании Montecatini. Научный консультант этой фирмы профессор Миланского политехнического института Натта распространил подход Циглера на полимеризацию пропилена и высших α -олефинов. В 1955 г. Натта сообщил о приготовлении, а также об определении характеристик стереорегулярных полимеров α -олефинов, получаемых с использованием катализаторов циглеровского типа на основе титана. Он установил, что в этих высококристаллических полимерах имеются длинные последовательности из

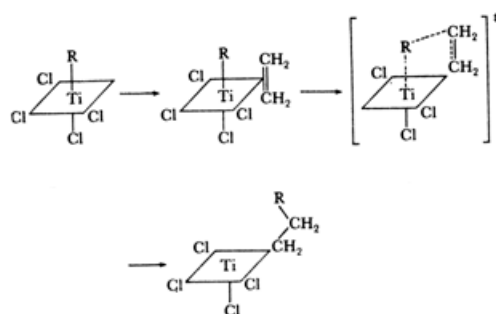
мономерных единиц, обладающих одинаковой стереохимией. Именно это открытие привело к современным процессам получения полипропилена.

В ходе дальнейших исследований было установлено, что многие комбинации соединений металлов способны катализировать полимеризацию алкенов. Под определением катализатор Циглера стали подразумевать любую комбинацию алкилов, гидридов или галогенидов элементов групп I-III с солями или комплексами переходных металлов групп IV-VIII, включая Sc, Th и U, способную катализировать полимеризацию этилена через стадию координации, а не по ионному или радикальному механизму. Хотя к настоящему времени известны и гомогенные каталитические системы Циглера-Натта, наиболее эффективными и наиболее используемыми на практике, особенно для получения изотактического полипропилена, являются гетерогенные системы на основе соединений титана. По механизму действия они близки к гомогенным системам.

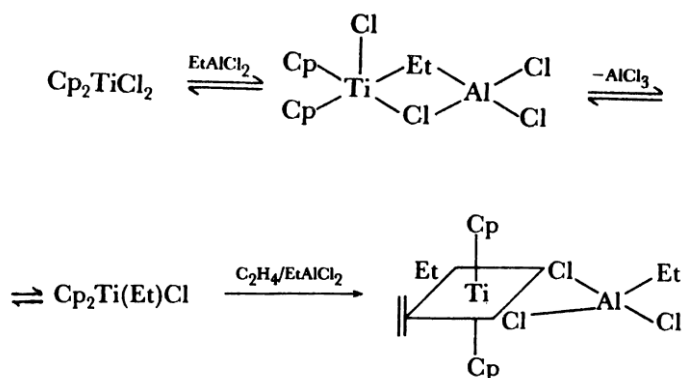
Промышленные катализаторы Циглера-Натта обычно готовятся обработкой трихлорида или тетраоксида титана алюминийорганическими соединениями, например, AlEt_3 или Et_2AlCl . Трихлорид титана может существовать в четырех различных кристаллических модификациях α , β , δ и γ . Состояние получаемого катализатора зависит от деталей метода приготовления, например, от того, проводится ли оно в растворе или в суспензии, а также от температуры реакции, скорости добавления алюминийалкила, скорости перемешивания и другое. Активность и стереоспецифичность непосредственно связаны с физическим состоянием катализатора; реакция полимеризации происходит на выступающих гранях кристаллов TiCl_3 .

Считается, что активным каталитическим центром служит октаэдрический ион титана, имеющий четыре атома хлора в качестве лигандов, которые входят в кристаллическую решетку, а также алкильную группу, которая первоначально образуется в результате обмена иона хлора на алкил при реакции между TiCl_3 и алюминийорганическим соединением, и, наконец, вакантное координационное место. Первая стадия реакции заключается в координации алкена на вакансии. Затем следует миграция алкильной группы к алкену, протекающая через четырехцентровое переходное состояние, в результате чего образуется соединение с удлиненной на одну мономерную единицу алкильной группой, которое содержит вакантное место в смежной позиции. Дальнейшая координация этилена с повторением описанной стадии составляет процесс полимеризации. Обрыв происходит по реакции β -элиминирования с образованием длинноцепочечных α -алкенов и титангидридного центра, который либо участвует в реиницировании полимеризации, либо взаимодействует с алюминийорганическим

соединением с образованием титаналкильного соединения. Таким образом, реакция роста полимера представляет собой реакцию миграции алкильной группы, при этом растущая алкильная цепь попеременно занимает одно из двух координационных мест, находящихся в цис-положении друг к другу в октаэдрическом окружении титана. В этом механизме алюминийорганическое соединение не играет существенной роли на стадии роста, и его связь с титановым центром во время каталитической реакции не обязательна. Основная роль алюминийорганического соединения заключается в том, что оно алкилирует переходный металл, выступает в качестве агента переноса цепи, способствует очистке реакционной среды от каталитических ядов и является восстанавливающим агентом в том случае, когда в качестве исходного соединения при получении катализаторов используется тетрахлорид титана. Реакция роста происходит только на ионе титана. Предложены и другие механизмы, в которых рассматривается участие в активном центре двух ионов металла (двух ионов титана или титана и алюминия).



Известно несколько гомогенных каталитических систем на основе соединений титана и алюминия. В этих системах алюминий связан с титановым центром и в ходе всего процесса олигомеризации или полимеризации алкена выступает скорее в качестве лиганда, чем реагента. Одна из таких систем готовится обработкой $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ этилалюминийдихлоридом. Активным катализатором является комплекс титана (IV).



Полиэтилен. Приблизительно половина общего объема производства полиэтилена в настоящее время получается с использованием процессов высокого давления, которые были первоначально разработаны компанией Imperial Chemical Industries в конце 1930-х годов. В этих процессах реакция проводится обычно в трубчатом реакторе под высоким давлением (1500- 3000 атм) в интервале температур 100-300°C. Полимеризация, которая в этом случае протекает по свободнорадикальному механизму, инициируется либо введением небольших количеств кислорода в исходный этилен, либо добавлением органических пероксидов в реактор. Предпочтительно использование пероксидов, имеющих время полураспада около одной минуты при температурах 110-210°C. Реакция высокоэзотермична (106 кДж/моль при 25°C); таким образом, необходимы отвод тепла и тщательный контроль за температурой. На выходе из реактора высокого давления продукт обычно отделяется от газа на двух стадиях сепарации при давлениях 300 и 1-3 атм соответственно. Расплав полимера охлаждается водой с получением гранул, подходящих для дальнейшей переработки, например, для производства пленки. В процессе, разработанном фирмой BASF, для получения 100 кг полиэтилена требуется 103 кг этилена. Механизм процесса свободнорадикальный, поэтому во время полимеризации происходит значительное разветвление цепи. В результате плотность получаемого полимерного материала несколько ниже той, которой обладал бы материал, имеющий в основном линейные цепи и получаемый с использованием циглеровских систем при низком давлении (0,92-0,93 г/см³ по сравнению с 0,94-0,97 г/см³). По этой причине полиэтилен, получаемый с использованием свободнорадикальных процессов при высоком давлении, называется полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), тогда как материал, получаемый с использованием процессов нерадикального типа при низком давлении, то есть с использованием катализатора Циглера, называется полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП).

Процессы в растворе или в суспензии. В этих процессах этилен непрерывно подается вместе с катализатором и углеводородным разбавителем в относительно большие (по сравнению с трубчатыми реакторами для производства ПЭНП) реакторы полимеризации. В растворных процессах используется углеводород (например, циклогексан) в качестве растворителя для полиэтилена. Содержание полимера в растворе ограничено вязкостью, при которой с ним еще можно работать, и, таким образом, существует практический предел степени полимеризации в подобных процессах. В нашедших более широкое применение суспензионных процессах используется углеводородный разбавитель (например, гексан, легкие углеводородные фракции, которые являются плохими растворителями для полиэтилена) и реакция проводится в суспензии с

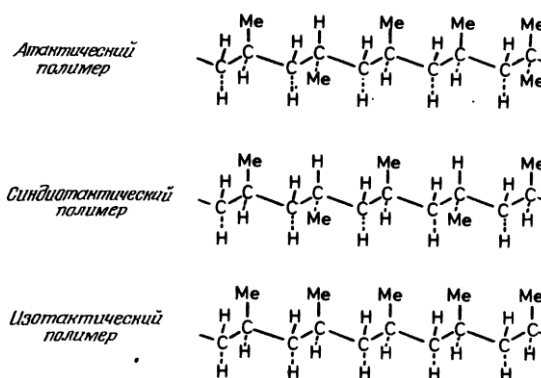
образованием порошка полимера. Типичными условиями проведения таких процессов являются 10-30 атм и температура 80-105°C. С использованием суспензионных процессов легко получается высокомолекулярный полиэтилен, при этом часто используется водород для регулирования степени полимеризации. Обычно от 1,03 до 1,07 т этилена необходимо для получения 1 т ПЭВП. Применение более низких давлений в этих процессах получения полиэтилена значительно упрощает технологические проблемы, присущие процессам высокого давления: нет необходимости использовать дорогостоящее компрессионное оборудование. С другой стороны, при этом необходимы большие объемы реакторов, и, кроме того, необходимо иметь оборудование для регенерации растворителя.

Газофазная полимеризация этилена. В этом процессе этилен и порошкообразный катализатор непрерывно подаются в реактор с псевдооживленным слоем, где происходит полимеризация. Углеводородный растворитель не применяется. Процесс проводится при давлении около 18 атм и температуре 85-100°C в зависимости от того, какой продукт необходимо получить. В этом процессе получается полиэтилен с плотностью от 0,94 до 0,966 г/см³; утверждается, что достигается выход полиэтилена 98% (от этилена). Существенной проблемой при использовании этого процесса является тщательный контроль температуры при проведении высокоэкзотермической реакции в отсутствие какого-либо жидкого разбавителя.

Необходимым условием проведения всех процессов получения ПЭВП с использованием катализаторов типа Циглера является их высокая каталитическая активность. Для того чтобы избежать дорогостоящего процесса удаления твердого катализатора из полимера после реакции (так называемого процесса обеззоливания), необходимо достижение выхода более 10000 кг/(моль титана). С этой точки зрения гомогенные катализаторы уступают гетерогенным, так как их активность на несколько порядков меньше, чем у гетерогенных катализаторов. Теоретически не существует причин, по которым благодаря подходящему подбору лигандов не могли бы быть сконструированы высокоактивные гомогенные катализаторы. Общей проблемой для большинства гетерогенных катализаторов является присутствие в них центров с различной активностью; чрезвычайно трудно получить поверхность гетерогенного катализатора с однородной активностью. Кроме того, благодаря частичному разрыву кристаллов катализатора в условиях полимеризации обычно каталитическая активность изменяется в ходе реакции. Оба этих эффекта приводят к получению полимера, имеющего широкое распределение по молекулярным массам. Таким образом, разработка высокоактивного гомогенного катализатора даст возможность преодолеть эту проблему и

позволит осуществить селективный синтез ПЭВП с узким молекулярно-массовым распределением, что привлекательно с коммерческой точки зрения. Другой областью, где открытие высокоактивных гомогенных систем могло бы сыграть значительную роль, является синтез изотактического полипропилена.

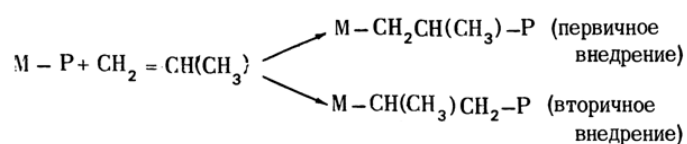
Полипропилен. При получении полипропилена с использованием катализаторов Циглера-Натта мономерные единицы могут соединяться между собой с образованием трех существенно различных типов макромолекул: а) атактических макромолекул, в которых метальные группы ориентированы случайно по отношению к углеводородному скелету; б) синдиотактических макромолекул, в которых происходит поочередное изменение положения метильных групп по отношению к углеводородному скелету; в) изотактических макромолекул, в которых все метальные группы располагаются с одной стороны углеводородной цепи.



С практической точки зрения необходим изотактический полимер. Высокомолекулярный изотактический полипропилен по многим свойствам напоминает ПЭВП и находит широкое применение в таких областях, как производство изделий, получаемых литьем, производство пленки, используемой для упаковки и тары, а также для получения волокна, которое используется для производства ковров и драпировочных тканей. Также создана синтетическая бумага, основанная на использовании полипропиленового волокна. Атактический полипропилен является аморфным, имеет низкую прочность и небольшую коммерческую ценность. Первые процессы получения полипропилена включали стадию удаления атактической структуры; в настоящее время с использованием современных катализаторов может быть получена селективность по изотактическому полипропилену выше 95%, что устраняет необходимость иметь специальную стадию удаления атактики. Далее, разработка высокоактивных катализаторов позволила также избавиться от стадии удаления остатков катализатора, что значительно упрощает процесс. Типичные условия полимеризации: температура 50-100°C

и давление 5-30 атм. При непрерывной подаче каталитической системы, углеводородного растворителя и мономера в реактор полимеризации около 1060 т пропилена необходимо для производства 1000 т пропилена.

Замечательная стереоселективность катализаторов полимеризации пропилена может быть связана со стерическим окружением металла в активном центре. Внедрение мономера в растущую полимерную цепь может происходить с образованием либо фрагмента α -CH₂, либо α -CH(CH₃). Это так называемые акты первичного и вторичного внедрения соответственно.



Стерическое строение полученной полипропиленовой цепи также зависит от стерического окружения иона металла, но эта зависимость является более сложной. Для изотактического роста цепи стерическое окружение активного центра должно быть таким, чтобы стерические взаимодействия между входящей молекулой пропилена и лигандами, которые составляют окружение металла, обеспечивали единственно возможную ориентацию алкена (пропилена) в переходном комплексе, содержащем алкен (пропилен) и алкильную группу (растущую полимерную цепь). Этот переходный комплекс образуется в реакции роста цепи: реакции внедрения алкена, представляющей собой миграцию алкильной группы.

Потенциально катализ по Циглеру-Натта может найти широкое применение в области гомогенного катализа. При условии достижения подходящей активности катализатор может быть оставлен в полимерном продукте, что устраняет один из обычных недостатков гомогенных систем – трудность разделения катализатора и продукта.

Однородность активных центров, характерная обычно для гомогенных систем, дает возможность получить материал с узким молекулярно-массовым распределением, что привлекательно с коммерческой точки зрения. Но что касается стереорегулирующих свойств, то необходимо конструировать активные центры с более жестким, но в то же время более открытым лигандным окружением, если ставится задача достижения высокой стереоселективности и активности гетерогенных систем.

Лекция 9. Окисление. Гомолитическое окисление. Автоокисление ароматических соединений на примере п-ксилола. Гетеролитическое окисление. Эпоксидирование, катализируемое переходными металлами, на примере эпоксидирования пропилена.

Окисление. Гомолитические системы – это те, в которых образуются свободные радикалы как промежуточные продукты и металл в каталитическом цикле участвует в серии одноэлектронных окислительных или восстановительных стадий. Жидкофазные процессы гомолитического окисления (процессы автоокисления) происходят по радикальному цепному механизму, и априори нет необходимости предполагать участие металлического центра на всех стадиях реакции. Действительно, в большинстве реакций автоокисления, катализируемых металлами, химическое превращение в основном происходит вне координационной сферы металла.

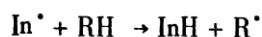
Гетеролитические процессы гомогенного окисления, катализируемые комплексами металлов, более близки к большинству рассматриваемых ранее систем. В этих процессах органический субстрат или кислородсодержащий реагент активируется путем координации или соединения с металлическим центром. Если каталитический цикл включает ион металла, который меняет степень окисления, то такие изменения происходят путем протекания последовательности двухэлектронных стадий. Свободные радикалы в этом случае не являются интермедиатами, и ион металла остается близко связанным с субстратом в ходе большинства химических превращений, входящих в каталитический цикл.

Нужно иметь в виду, что процессы окисления, как и большинство явлений природы, не так просто однозначно классифицировать. В некоторых системах, особенно с пероксидами в качестве интермедиатов и с ионами металлов, потенциально способными к участию в обоих типах катализа, не всегда возможно проводить ясное различие между двумя типами окисления. Так, окисление циклогексана, может при высоких концентрациях катализатора включать образование комплекса между алканом и центром, содержащим кобальт(III). Аналогично при эпоксидировании пропилена может происходить радикально-цепное разложение гидропероксида, которое приводит к ухудшению селективности эпоксидирования.

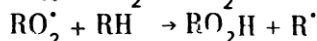
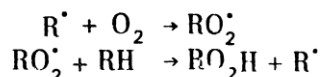
Гемолитическое окисление. Реакция между органическими соединениями и кислородом, которая протекает по свободнорадикальному цепному механизму, может

быть описана как совокупность трех процессов, а именно: инициирования, роста цепи и обрыва.

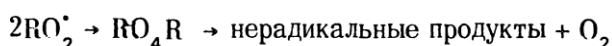
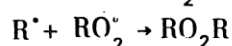
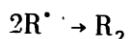
Инициирование:



Рост цепи:

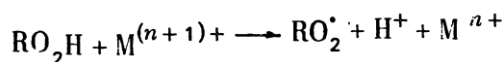
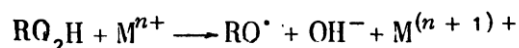


Обрыв:



Ион металла может участвовать в любой, если не во всех из этих основных стадий, оказывая таким образом влияние на направление и скорость реакции автоокисления. На практике ключевая роль комплексов металлов, добавленных к таким жидкофазным системам, заключается в катализе разложения гидропероксидов RO_2H или в меньшей степени пероксидов RO_2R . Такие соединения могут присутствовать в исходной системе. В этом случае добавление комплекса металла может вызывать их разложение и, следовательно, значительно уменьшать индукционный период, который обычно наблюдается в случае некатализируемых реакций автоокисления. Если же такие соединения образуются, то присутствие металлокомплексного катализатора может ускорить их разложение и, таким образом, увеличить общую скорость реакции или изменить направление процесса автоокисления.

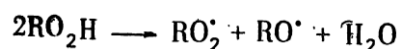
Рассмотрим две основные стадии катализируемого процесса разложения гидропероксида.



Если данный ион металла способен влиять только на одну из этих реакций, то происходит стехиометрическое разложение гидропероксида, если под каталитическим подразумевать процесс, в котором ион металла возвращается в свое первоначальное состояние окисления. Так соединения меди(I) разлагают гидропероксиды, например, трет-бутилгидропероксид, однако только в присутствии некоторых органических субстратов RH процесс становится каталитическим благодаря протеканию последовательности реакций.



Когда ион металла с одинаковой вероятностью может находиться в состоянии окисления n и $n+1$, то есть оба состояния окисления имеют сравнимую стабильность, тогда реакции могут происходить параллельно и образуется каталитический цикл с участием металла, меняющего степень окисления от n до $n+1$. Общая реакция представляет собой каталитическое разложение гидропероксида до алкокси- и алкилперокси-радикалов.



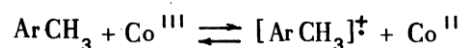
Именно эта реакция лежит в основе большинства содержащих ионы металла систем автоокисления. Как соединения кобальта ($\text{Co}^{II}/\text{Co}^{III}$), так и соединения марганца ($\text{M}^{II}/\text{M}^{III}$) способны принимать участие в таком цикле. Однако наиболее широко применяются кобальтовые системы для катализа жидкофазных каталитических реакций окисления. Особое значение для нефтехимической промышленности имеют реакции жидкофазного окисления алкилароматических соединений, в частности n -ксилола, и жидкофазного окисления алканов, в частности циклогексана.

Автоокисление ароматических соединений на примере n -ксилола. Теревталевая кислота – продукт, получаемый окислением обеих метильных групп n -ксилола; обычно используется в виде диметилового эфира для приготовления полиэфирных волокон. Полиэфирные волокна (сополимер этиленгликоля и терефталевой кислоты) – одни из наиболее важных синтетических волокон. Первоначально процесс окисления n -ксилола производился с использованием азотной кислоты как окислителя под давлением и при температуре 150-250°C. Однако этот процесс, заменен в настоящее время процессами, в которых в качестве окислителя применяется воздух или кислород в присутствии гомогенных кобальтовых или марганцевых катализаторов. Обычно окисление проводится в уксусной кислоте с использованием ацетата кобальта (III) либо марганца (III) как катализатора, часто в присутствии промоторов, таких как бромиды металлов.

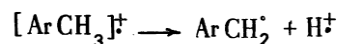
Типичными условиями проведения процесса являются температура от 100 до 200°C и давление в пределах от 15 до 30 атм. Например, в процессе прямого окисления, окисление проводится при 200°C, 15-30 атм, с использованием воздуха как окислителя, в

присутствии катализатора, представляющего собой соли кобальта в уксусной кислоте, промотированные соединениями брома. В процессе, разработанном фирмой Mobil, в котором используется чистый кислород, применяются температура около 130°C и давление 15 атм. Первая стадия окисления, то есть получение п-толуиловой кислоты из п-ксилола, легко происходит в присутствии небольших количеств солей кобальта или марганца. Для получения же дикислоты необходимы более высокие концентрации катализатора или промоторов. Другой процесс, процесс Виттена, заключается в этерификации первоначально образующейся толуиловой кислоты с образованием, например, метилтолуилата. В присутствии избытка п-ксилола метилтолуилат легко окисляется в метилтерефталат.

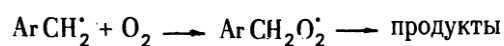
Реакция окисления алкилароматических соединений под действием катализаторов, содержащих кобальт(III), протекает исключительно по механизму с переносом электрона. При окислении метилароматического соединения кобальтом (III) с переносом электрона первоначально образуется катион-радикал.



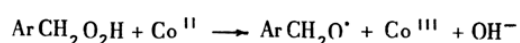
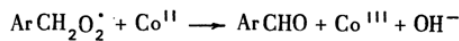
Потеря протона приводит к образованию бензильного радикала.



В присутствии кислорода образует пероксисоединение, которое затем превращается в обычные продукты окисления.

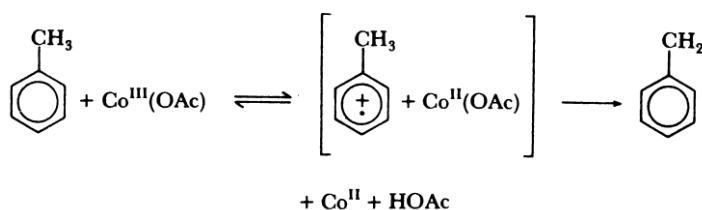


Соединения кобальта(III) могут быть регенерированы также реакцией с гидропероксисоединениями, образующимися на стадии продолжения цепи.

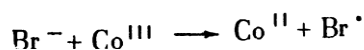


Реакции регенерации катализатора приводят к образованию ароматических альдегидов, которые являются первичными продуктами окисления метилбензола. Соответствующие кислоты получаются при последующем окислении альдегида через пероксикислоту как интермедиат. В случае реакционноспособных катион-радикалов

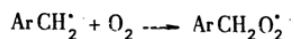
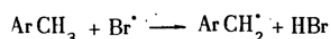
моноалкилбензолов, может происходить быстрый перенос протона внутри растворителя таким образом, что свободные катион-радикалы не образуются как дискретные интермедиаты.



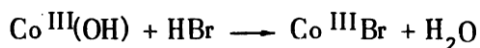
Бромиды металлов часто добавляются как промоторы при окислении п-ксилола, катализируемом кобальтом. В отсутствие таких промоторов основным продуктом является п-толуиловая кислота, при этом последующие процессы окисления происходят очень медленно. Однако в присутствии бромида натрия последующее окисление происходит очень быстро и образуется терефталевая кислота высокой чистоты с количественным выходом. Разработка промышленных процессов привела к получению доступной терефталевой кислоты высокой чистоты, что в свою очередь вызвало тенденцию использовать в производстве полиэфирного волокна кислоту, а не ее диметилловый эфир. Промотирующий эффект бромида приписан образованию атомов брома при реакции окисления бромидом кобальта (III) с переносом электрона.



Атом брома является чрезвычайно эффективной ловушкой для водорода. Таким образом, в данном случае быстро образуется бензильный радикал при инициации процесса.



Соединения кобальта(III) регенерируются, а гидроксильные ионы или гидроксидные соединения кобальта, которые образуются параллельно, могут регенерировать бромид-ион из HBr.

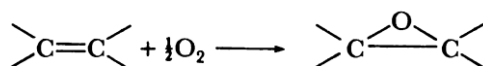


В противоположность тому, что наблюдалось в случае реакций автоокисления, катализируемых кобальтом в отсутствие бромида, в данном случае не происходит прямой реакции между комплексом кобальта(III) и углеводородом.

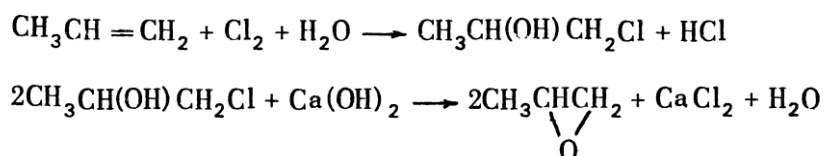
Терефталевая кислота является одним из главнейших химических продуктов, используемых в производстве синтетических волокон; на рынке с ней конкурируют адипиновая кислота и капролактан, используемые в производстве нейлона-6/6 и нейлона-6. Автоокисление алканов, в данном случае циклогексана, катализируемое металлокомплексами, играет ключевую роль в производстве обоих этих химических продуктов.



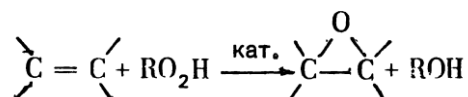
Гетеролитическое окисление. Эпоксидирование, катализируемое переходными металлами, на примере эпоксидирования пропилена. В реакциях гомолитического окисления, катализируемых металлами, взаимодействие между металлом и гидропероксидом играет ключевую роль. Такое взаимодействие имеет также первостепенную важность в гомогенной реакции эпоксидирования, катализируемой переходными металлами. Однако в этом случае происходит преимущественно координация гидропероксида, а не его гомолитическое разложение. Суммарный процесс эпоксидирования алкена заключается в присоединении атома кислорода по двойной связи алкана.



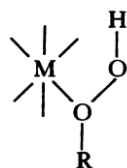
Наиболее важным эпоксидом с точки зрения объема его промышленного производства является этиленоксид. При этом почти весь этиленоксид получается прямым окислением этилена воздухом или кислородом с использованием гетерогенных катализаторов на основе серебра. При температурах около 250°C и давлениях от 10 до 30 атм селективность по этиленоксиду достигает 70%. Когда вместо этилена используется пропилен, то селективность эпоксидирования резко падает; наблюдается образование лишь небольшого количества пропиленоксида, а основная часть пропилена полностью окисляется до CO и воды. Большая часть пропиленоксида получается с использованием хлоргидринного метода, первоначально разработанного для получения этиленоксида.



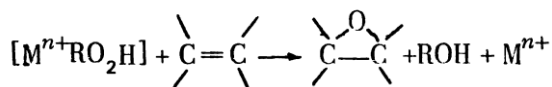
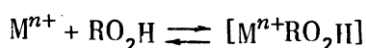
Однако тот процесс имеет несколько недостатков, существенным из которых является необратимый расход дорогостоящего и коррозионноактивного хлора. Относительно новый процесс основан на том, что в присутствии некоторых гомогенных металлокомплексных катализаторов, в основном содержащих молибден, органические гидропероксиды реагируют с алкенами с образованием эпоксидов с высоким выходом.



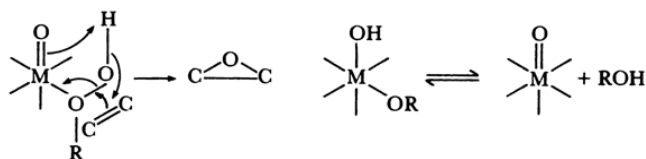
Важной стадией в реакции селективного эпоксирирования является недиссоциативная координация молекул гидропероксида с металлическим центром через кислород, связанный с алкильной группой, с образованием комплекса. В таком комплексе гидропероксид активирован координацией таким образом, что происходит снижение электронной плотности на атомах кислорода пероксида благодаря взаимодействию с металлическим центром, что делает атомы кислорода более чувствительными к нуклеофильной атаке реагирующим алкеном.



Подходящие катализаторы включают в состав переходные металлы в высшем состоянии окисления, например, Mo(VI), W(VI), Ti(IV).



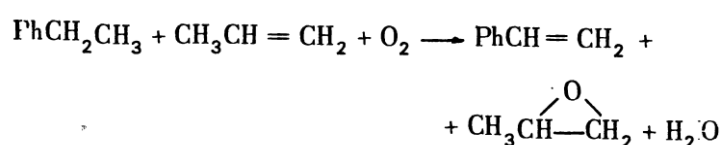
Если комплекс металла содержит фрагмент M=O (например, молибденил, вольфрамил, ванидил или титанил), перенос кислорода от комплекса металл-гидропероксид к алкenu происходит через циклическое переходное состояние.



Сильные окислители, такие как кобальт(III) и марганец(III), окислительно-восстановительные потенциалы перехода которых в двухвалентные ионы составляют 1,82

и 1,51 эВ, благоприятствуют протеканию реакции и снижают селективность эпокси́дирования. Слабые окислители, такие как молибден(IV), вольфрам(IV) и титан(VI), окислительно-восстановительные потенциалы которых составляют около 0,2, -0,03 и -0,37 эВ, являются плохими катализаторами для гомолитического разложения гидропероксида.

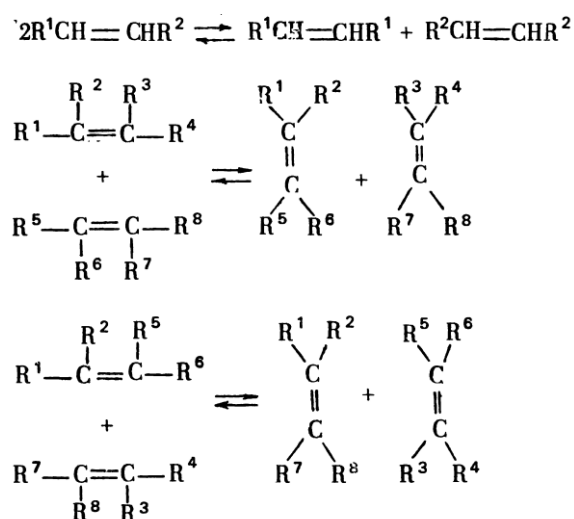
В промышленности при окислении пропилена используется либо гидропероксид, получаемый при окислении воздухом этилбензола, либо трет-бутилгидропероксид, получаемый при окислении воздухом изобутана. Когда используется гидропероксид этилбензола, то получающийся спирт дегидратируется с образованием стирола, который отделяется как побочный продукт.



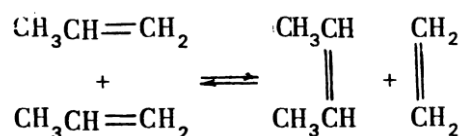
При использовании трет-бутилгидропероксида трет-бутанол, образующийся на стадии эпокси́дирования, либо отделяется, либо дегидратируется в изобутилен и возвращается в рецикл.

Лекция 10. Метатезис. Механизм метатезиса алкенов. Карбены металлов в качестве интермедиатов. Генерирование металлкарбеновых комплексов. Возможный каталитический цикл. Практическое применение метатезиса алкенов. Ациклические алкены в качестве субстратов. Циклические алкены как субстраты. Каталитическое получение высших олефинов.

Метатезис. В соответствии с определением, данным Руни и Стьюардом, метатезис алкенов – это процесс, в котором разрываются связи углерод-углерод в алкене и вновь образуются, причем происходит статистическое перераспределение алкилиденных фрагментов таким образом, что в стационарных условиях устанавливаются равновесные концентрации реагентов и продуктов. Следовательно, катализаторы метатезиса алкена ускоряют установление равновесий.



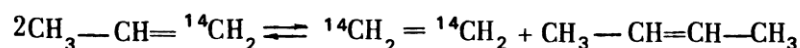
Первые сообщения об установленном случае метатезиса алкенов, катализируемого соединениями металлов, появились в конце 50-х и в начале 60-х годов, в этих случаях использовались гетерогенные каталитические системы. Например, оксид молибдена на оксиде алюминия, промотированный триизобутилалюминием, катализирует превращение пропилена в этилен и бутен.



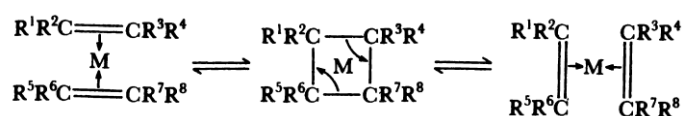
В 1967 г. было опубликовано сообщение о первом гомогенном катализаторе метатезиса алкенов – комбинации $WC1_6$, C_2H_5OH и $C_2H_5AlCl_2$, и с тех пор наблюдался взрывной характер увеличения экспериментальных исследований, посвященных этой теме. Сейчас известны катализаторы метатезиса с участием большинства переходных

металлов, но наиболее активные системы основаны на использовании вольфрама, молибдена и рения.

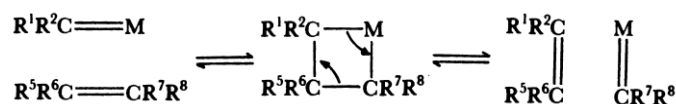
Одним из наиболее интересных аспектов этой реакции является установление пути, по которому металлический центр действительно осуществляет разрыв старых и образование новых связей в алкенах. Ранние эксперименты с использованием алкенов, меченных ^{14}C , показали, что образование продуктов является следствием разрыва связей $\text{C}=\text{C}$, а не переноса алкильной группы.



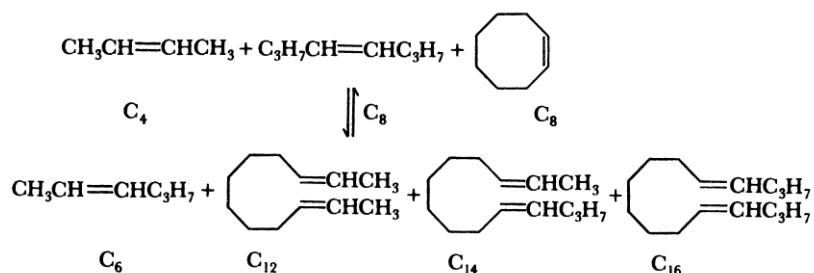
Механизм метатезиса алкенов. Рассмотрим согласованный механизм, включающий одновременную координацию двух реагирующих молекул с последующим образованием переходного состояния металл-циклобутан.



Такой согласованный или парный механизм, который полностью аналогичен скелетной изомеризации, применим и к метатезису алкенов. Однако реакция происходит как цепной процесс с участием металлкарбенов как ключевых интермедиатов.



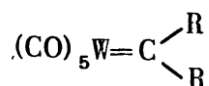
Карбены металлов в качестве интермедиатов. Большинство экспериментальных доводов в пользу образования металлкарбеновых частиц, как промежуточных продуктов при метатезисе алкенов, получено при анализе продуктов, образующихся в начальных стадиях реакции. В условиях метатезиса смесь бутена-2, октана-4 и циклооктена дают алкены C_6 , C_{12} , C_{14} , C_{16} .



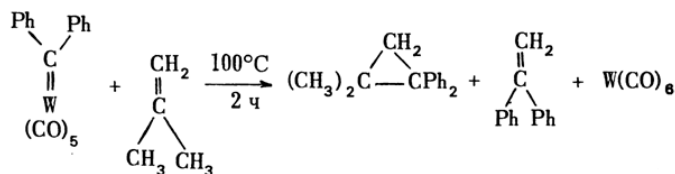
Если метатезис происходит по согласованному механизму, то в начальных стадиях реакции концентрация C_{14} должна быть намного ниже, чем концентрация C_{12} или C_{16} , поскольку наличие продукта C_{14} будет зависеть от присутствия продукта C_6 , тогда как продукты C_{12} и C_{16} могут непосредственно образоваться из субстрата C_4 и алкенов C_8 . Если же, с другой стороны, происходит цепной процесс, то концентрация C_{14} будет в два раза выше, чем концентрация C_{12} и C_{16} .

При использовании $MC1_2(NO)_2[P(C_6H_5)_3]_3/A1_2Cl_3(CH_3)_3$ было установлено, что на первых стадиях метатезиса C_{14} всегда образуется в значительно больших количествах, чем C_{12} или C_{16} .

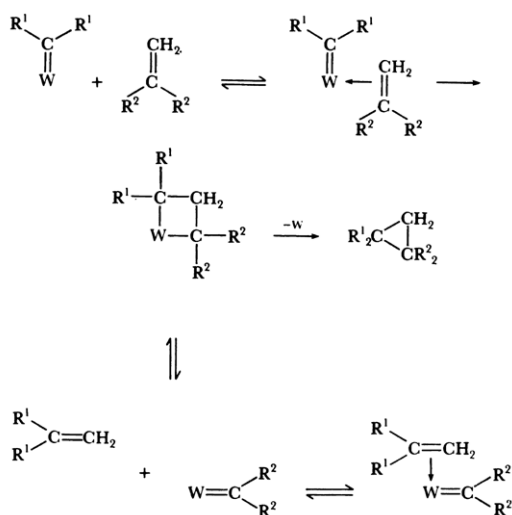
В 1973 г. Кейси и Беркхардт сообщили о синтезе и выделении металлкарбенового комплекса, где $R=Ph$.



Этот комплекс намного ближе к типу карбеновых частиц, которые принимают участие в реакции метатезиса: он не содержит гетероатомов, связанных с карбеновым атомом углерода.

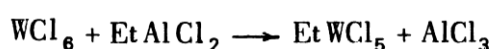


По последовательности реакций получение продуктов происходит через образование метилциклобутанового комплекса ($R^1=Ph$, $R^2=Me$) в качестве ключевого интермедиата. В случае этой системы было выделено только дифенилдиметилциклопропильное производное ($R^1=Me$, $R^2=Ph$), то есть имеется только косвенное свидетельство присутствия диметилкарбеновых частиц. Однако когда используется ди-*n*-толилкарбеновый комплекс ($R=n$ -толил) в сочетании со стиролом вместо изобутилена, то образуются оба ожидаемых циклопропильных соединения, что указывает на присутствие как ди-*n*-толил-, так и монофенилкарбеновых интермедиатов.



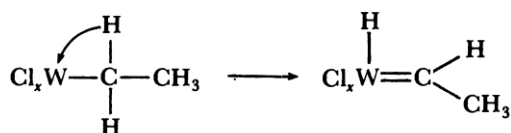
Реакции с участием вольфрама в основном являются стехиометрическими, все же (дифенилкарбен)пентакарбонилвольфрам (где R=фенил) катализирует, хотя и в небольшой степени, реакцию метатезиса цис-пентена-2 и некоторых цис-циклоалкенов. В 1964 г. Бэнкс и Бейли сообщили о присутствии значительных количеств циклопропана и метилциклопропана в продуктах метатезиса этилена на катализаторе MoO_3/Al_2O_3 . Последующая работа с гетерогенными системами, полученными при нанесении Re_2O_7 на оксид алюминия, показала, что во время метатезиса циклогептатриена и этилена с образованием, главным образом, бензола смесь продуктов C_1-C_4 примерно на 18% состоит из циклопропана. Метатезис и циклопропанирование – это близко связанные реакции; существует множество данных, свидетельствующих о промежуточном образовании металлкарбеновых частиц в метатезисе алкенов.

Генерирование металлкарбеновых комплексов. Большинство активных гомогенных катализаторов метатезиса алкенов готовится добавлением алкилалюминия или алкильных производных олова, цинка или лития к галогенидным комплексам вольфрама, молибдена или рения в инертных растворителях, таких как хлорбензол, часто в присутствии небольших количеств этанола. Типичными примерами каталитических систем являются WCl_6/R_xAlCl_y ($x+y=3$), WCl_6/R_4S_n , WCl_6/R_2Zn , WCl_6/RLi , $MoCl_5/R_3Al$, $ReCl_5/Et_3Al$. С использованием этих систем алкильные производные переходных металлов могут легко образоваться при переносе алкильной группы, например, с алюминийалкила к хлориду вольфрама.

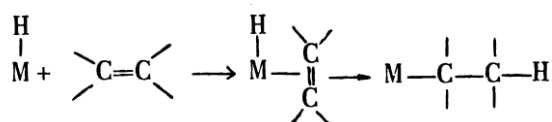


α -Гидридный перенос от таких алкильных соединений вольфрама может приводить к образованию карбеновых частиц, которые затем могут участвовать в

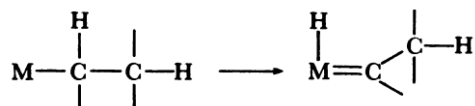
последовательности реакций метатезиса. Хотя более известна реакция β-элиминирования с образованием гидридных комплексов алкена, в случае метилвольфрамовых комплексов, образующихся при обработке $[W(\eta^5-C_5H_5)_2CH_3(C_2H_4)]PF_6$ диметилфенилфосфором, происходит реакция α-элиминирования. Когда WCl_6 реагирует с $Sn(CH_3)_4$ или при взаимодействии $MoCl_2(NO)_2(PPh_3)_2$ с $(CH_3)_3Al_2Cl_3$, в хлорбензоле получают метан и этилен.



Если имеется источник гидридного водорода, то образование алкильных комплексов металлов может происходить в результате хорошо известной последовательности реакций.

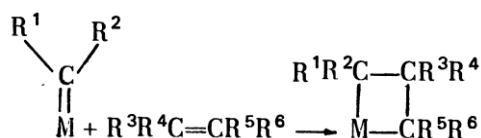


Последующее α-элиминирование приводит к образованию карбеновых частиц.

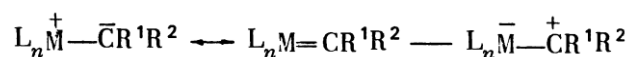


Поэтому, следовые количества протонсодержащих растворителей, например, этанола, часто способствуют реакции метатезиса.

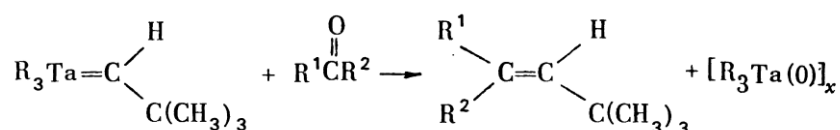
Возможный каталитический цикл. После образования начального металлкарбенового комплекса последующей стадией является соединение карбеновых частиц с исходным алкеном с образованием металлциклобутанового интермедиата.



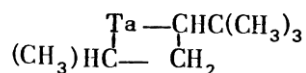
С точки зрения электронных факторов протекание этой реакции будет в значительной мере определяться очевидным разделением заряда в металл-карбеновой связи. Такое разделение может быть представлено двумя экстремальными каноническими формулами.



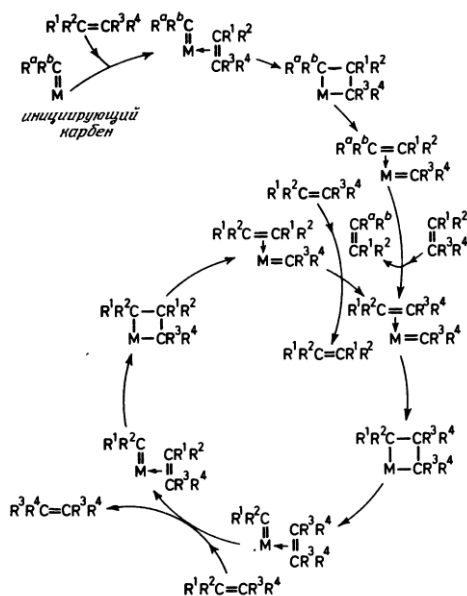
Таким образом, формально карбеновая частица может выступать либо как нуклеофил, либо как электрофил. Известные реакции характерны для обоих возможных типов поведения, и, как в случае гидридов металлов, относительное разделение зарядов зависит от природы металла и связанных с ним лигандов. Так, в карбеновых комплексах тантала, где $R = CH_2C(CH_3)_3$, карбеновые частицы выступают в качестве нуклеофила и легко реагируют с кетонами с образованием алкенов, например, для случая, когда $R^1 = R^2 = CH_3$.



Стерический фактор также влияет на направление начального присоединения. Если рассматривать только углеродсодержащие лиганды, то можно считать, что металлциклобутановый продукт будет более стерически затруднен, чем альтернативный продукт электрофильного присоединения.

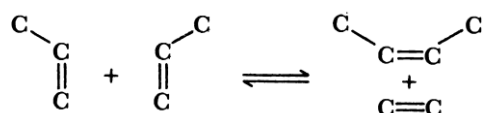


Обобщенный каталитический цикл для реакции метатезиса алкенов, катализируемой переходными металлами:

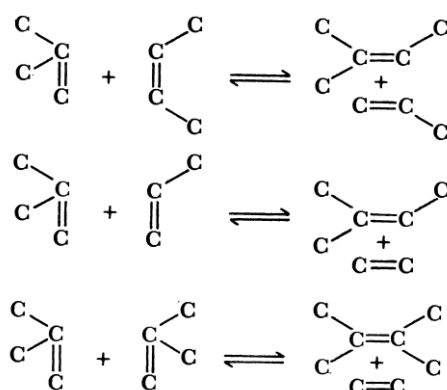


Практическое применение метатезиса алкенов. Большой частью крупномасштабное промышленное применение реакций метатезиса алкенов основано на использовании гетерогенных каталитических систем, но гомогенные системы также начинают находить некоторое применение в производстве продуктов меньшего объема, высокой стоимости и химических продуктов для фармацевтической, агрохимической и парфюмерной промышленности. При обсуждении областей практического использования этой реакции необходимо различать два типа алкеновых субстратов, а именно ациклические и циклические алкены.

Ациклические алкены в качестве субстратов. Первый промышленный процесс с использованием метатезиса алкенов был запущен в производство в 1966 г. Этот процесс первоначально был разработан, когда был доступен дешевый пропилен, с целью производства этилена и бутилена.

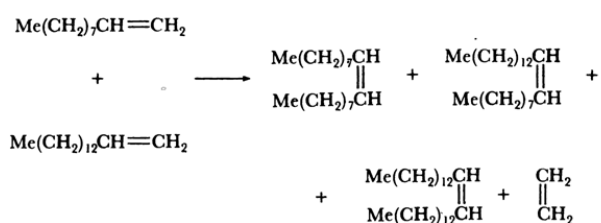


Однако в настоящее время относительная стоимость пропилена возросла и этот процесс стал неэкономичным. Более выгодным представляется производство изопентенов путем метатезиса смеси 2-метилпропена и бутена-2 (то есть с использованием C₄-фракции крекинга).

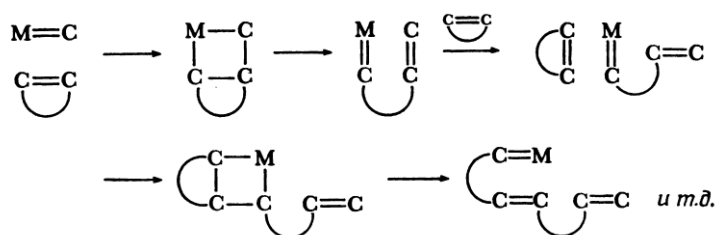


Получаемые изопентены находят важное применение как компоненты высокооктанового топлива. Показанное выше равновесие может быть сдвинуто вправо, в сторону изопентенов, путем непрерывного удаления образующегося этилена. Способ сдвига равновесия реакции метатезиса удалением летучего продукта реакции может быть использован в препаративном масштабе для приготовления длинноцепочечных внутренних алкенов, например, тетрадецена-7 из октана-1 или гексакозена-13 из тетрадецена-1.

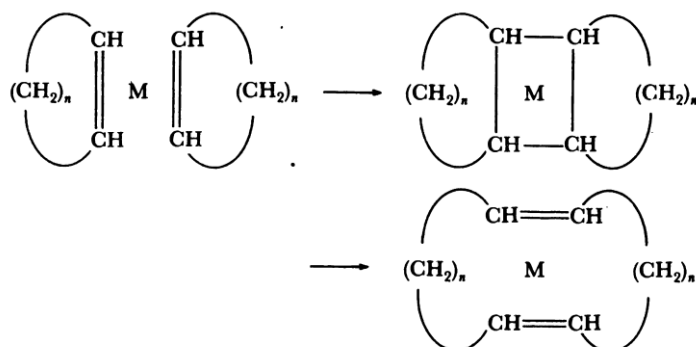
В последнее время реакции метатезиса используются для синтеза половых аттрактантов. Проблемой при использовании традиционных инсектицидов широкого профиля действия является то, что они не только убивают вредителей, но их использование приводит также к уничтожению полезных насекомых. Кроме того, для их действия необходимо, чтобы активный инсектицид и насекомое находились в одном и том же месте в одно и то же время. Так как трудно предсказать место нахождения вредного насекомого в определенном месте в данное время в период активного существования пестицида, то обычно в применении общераспространенных пестицидов используется стратегия «избыточной смертельной дозы». Если бы вредных насекомых можно было собрать на небольшой площади, тогда был бы возможен намного более эффективный и селективный контроль их количества. Эта проблема близка к проблеме взаимной реакции двух субстратов в катализе. Одна из функций катализатора заключается в обеспечении контакта двух субстратов. Потенциальными катализаторами для контроля за популяцией вредных насекомых являются феромоны, или половые аттрактанты, которые могут быть использованы для их привлечения в определенное место. Феромон обычной домашней мухи – цис-трикосен-9 можно синтезировать по реакции сометатезиса децена-1 и тетрадецена-1.



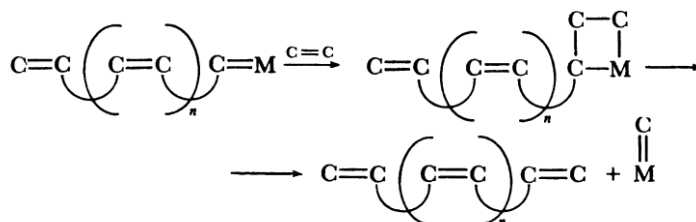
Циклические алкены как субстраты. За исключением циклогексена, циклические моноалкены C₄-C₁₂ в присутствии катализаторов метатезиса алкенов образуют полимеры – полиалкеномеры. Например, с использованием каталитической системы WC₁₆/C₂H₅OH/(C₂H₅)₂AlCl циклооктен дает полимерный материал с молекулярной массой порядка 200 000-300 000. Как и в случае метатезиса ациклических алкенов носителями цепи являются металлкарбеновые частицы.



На основе согласованного механизма можно ожидать образования только небольших количеств макроциклических лигандов.



Введение циклических алкенов в полимеризационную систему приводит к обрыву цепи, и таким образом может быть использовано для регулирования степени полимеризации.



Каталитическое получение высших олефинов. Процесс получения высших олефинов был разработан группой компаний концерна Shell. Он заключается в превращении этилена в алкены C_{11} - C_{14} , необходимые для производства детергентов, и состоит из трех различных каталитических стадий. На первой стадии этилен олигомеризуется с образованием смеси α -олефинов C_4 - C_{20+} . После выделения алкенов-1 (C_{10} - C_{20}) оставшаяся фракция алкенов направляется на гетерогенный катализатор изомеризации. Глубокий процесс изомеризации приводит к образованию почти статистического (термодинамического) распределения изомеров n -алкенов. Эта смесь, обогащенная низшими алкенами, затем направляется в реактор, содержащий гетерогенный катализатор метатезиса. Благодаря преобладающему содержанию низших алкенов продукт, получающийся при метатезисе, содержит избыток α -олефинов, которые образуются при протекании реакций



Целевые продукты C_{11} - C_{14} , пригодные для получения детергентов, разделяются обычной дистилляцией. Другие алкены вновь направляются в реактор метатезиса, причем

продукты C_{10} направляются непосредственно, а продукты C_{15+} – через стадию изомеризации. Благодаря тщательному контролю условий проведения процесса достигаются высокие выходы высокочистых, обычно 99%, моноалкенов, содержащих 94-97% α -олефинов нормального строения. Благодаря возможности регулировать большое число параметров, можно обеспечить селективное производство широкого ряда продуктов. Одной из важнейших областей использования алкенов C_{10} - C_{11} является производство поверхностно-активных спиртов. Эта стадия осуществляется с использованием гомогенных кобальтовых катализаторов гидроформилирования – гидрирования, модифицированных лигандами. Таким образом, при получении из этилена поверхностно-активных спиртов используется половина каталитических реакций. Кроме того, при проведении различных стадий этого процесса доля в использовании гомогенных и гетерогенных каталитических систем составляет 50/50.

Литература

1. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М., Мир, 1983.
2. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М., Мир, 1980.
3. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М., Мир, 1983.
4. Шутьпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами переходных металлов. М., Наука, 1988.
5. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. Т. 2. М., Мир, 1989.