

Л. Д. ТЮТЧЕНКОВА, Л. Г. ПРИВАЛОВА, З. К. МАЙЗУС,  
Н. Ф. ГОЛЬДШЛЕГЕР, М. Л. ХИДЕКЕЛЬ, И. В. КАЛЕЧИЦ,  
академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

# ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ

Известно, что комплексные соединения родия катализируют изомеризацию олефинов (<sup>1-4</sup>). В недавно опубликованных работах приводятся данные о том, что эти соединения представляют собой эффективные катализаторы окисления алкилароматических углеводородов в соответствующие кетоны (<sup>5-8</sup>). Для того чтобы изучить возможность проявления обеих функций родиевых соединений в процессах окисления олефинов, в настоящей работе исследовалось окисление нонена-1 в присутствии трис-(трифенилфосфин)-родий хлорида  $Rh(PPh_3)_3Cl$  (I) и бис-(трифенилфосфин)-карбонилродий хлорида  $Rh(PPh_3)_2COCl$  (II).

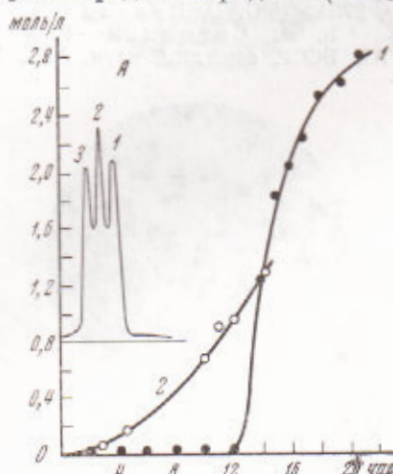


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые накопления суммы окисей в процессе окисления нонена-1 в присутствии  $5,4 \cdot 10^{-4}$  мол/л  $Rh(PPh_3)_2COCl$  (1) и окиси нонена-1 в опыте без добавок (2). А — хроматограмма изомеров, образующихся в периоде индукции окисления нонена-1 в присутствии  $Rh(PPh_3)_2COCl$ : 1 — нонен-1; 2 — нонен-2, 3 — нонен-3,  $t = 120^\circ$

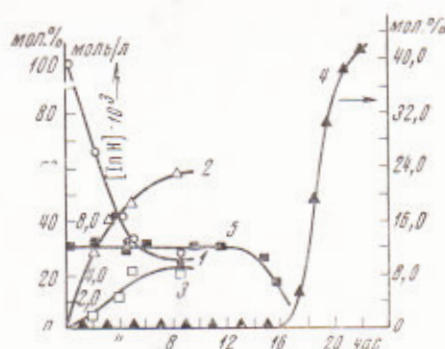


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые расходования нонена-1 (1) и накопления нонена-2 (2) и нонена-3 (3) в периоде индукции окисления нонена-1 и кинетическая кривая накопления суммы окисей нонена (4) в присутствии добавок  $Rh(PPh_3)_2COCl$  при  $120^\circ$ , 5 — кинетическая кривая расходования N-фенил-β-нафтиламина в том же опыте

Окисление нонена-1 молекулярным кислородом проводилось в растворе хлорбензола (1:1 по объему) при температуре  $120^\circ C$  и концентрации соединений родия  $5 \cdot 10^{-4}$  мол/л. По ходу реакции отбирались пробы, которые анализировались на содержание гидроперекисей, суммы карбонильных соединений и кислот. Количество непрореагировавшего нонена-1, окисей и индивидуальных кислот определялось хроматографически (<sup>9</sup>).

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления суммы окисей в процессе окисления нонена-1 при добавках и без добавок  $Rh(PPh_3)_2COCl$ .

Видно, что в первом случае наблюдается значительный период индукции, по окончании которого окиси накапливаются с большей скоростью, чем в опытах без добавок.

В периоде индукции накопления окисей на хроматограмме реакционной смеси рядом с пиком, соответствующим нонену-1, появляются еще два пика (рис. 1 А). Поскольку никаких продуктов окисления в этот период времени не обнаруживается, мы предположили, что новые пики соответствуют изомерам нонена-1.

Для проверки этого предположения пробы, отобранные в периоде индукции окисления нонена-1, подвергались озонированию с последующим хроматографическим определением состава кислот, образующихся при разложении озонидов (табл. 1).

Таблица 1

Состав кислот (в мол.%) от взятого нонена-1

| Время от начала опыта, час. | НСООН | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ | $\text{CH}_3\text{COOH}$ | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ |
|-----------------------------|-------|-----------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| 2                           | 54,3  | 11,3                                    | 9,6                      | 19,4                                    | 5,4                               | —                                       |
| 4                           | 18,9  | 24,3                                    | 12,5                     | 32,5                                    | 7,4                               | 4,3                                     |
| 5                           | 11,1  | 22,0                                    | 11,5                     | 34,0                                    | 7,8                               | 13,6                                    |
| 8,5                         | 5,1   | 22,2                                    | 12,1                     | 40,8                                    | 4,8                               | 15,0                                    |

Сумма кислот  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$  соответствует количеству нонена-1,  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_7$  — количеству нонена-2,  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_8$  — количеству нонена-3. Изменение изомерного состава ноненов в течение периода индукции окисления нонена-1 приведено на рис. 2. Видно, что нонен-1 изомеризуется в нонен-2 и нонен-3. Темными значками на кривой 1 обозначена концентрация нонена-1, измеренная хроматографически в том же опыте. Совпадение результатов двух независимых измерений свидетельствует о достаточной точности количественного анализа изомеров методом озонирования.

Длительный период индукции окисления нонена-1 и образование его изомеров наблюдается также при добавке соединения I. При анализе продуктов окисления нонена-1 после выхода системы из периода индукции на хроматограмме рядом с пиком, соответствующим окиси нонена-1, появляются два новых пика, исчезающих при обработке проб спиртовым раствором  $\text{HCl}$ . Для идентификации этих пиков вещества были выделены из реакционной смеси методом препаративной хроматографии и их структура была установлена методом я.м.р.

В спектрах вещества, соответствующего первому из этих пиков, имеется дублет в области 9,8 м.д. и триплет в области 6,6 м.д., появления кото-

рых обусловлено взаимодействием протонов  $\text{CH}-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$  концевых метильных групп соответственно. Сопоставление этих спектров со спектром имеющей аналогичную концевую группу окиси пропилена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ , в котором также наблюдается дублет в области 9,8 м.д.,



свидетельствует о том, что анализируемое эпоксидное соединение является окисью нонена-2. Соединение, соответствующее второму пику, имеет в спектрах я.м.р. два триплета и является окисью нонена-3. В процессе эпоксидирования нонена-1 в присутствии обоих соединений родия накапливается главным образом окись нонена-2 (85—87% от общей суммы окисей).

Изомеризация нонена-1 в присутствии исследованных соединений родия в безкислородной среде не осуществляется. При продувании раствора  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{COCl}$  в нонене-1 аргоном при 120° в течение 12 час. накопления

изомеров нонена не наблюдалось. Введение в такую систему в качестве источника свободных радикалов добавок дикумилперекиси также не способствовало появлению изомеров нонена. Это свидетельствует о том, что изомеризация нонена-1, наблюдающаяся в кислородной среде, не связана с присутствием свободных радикалов, образующихся в процессе окисления.

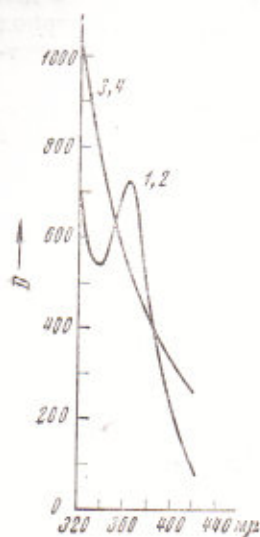


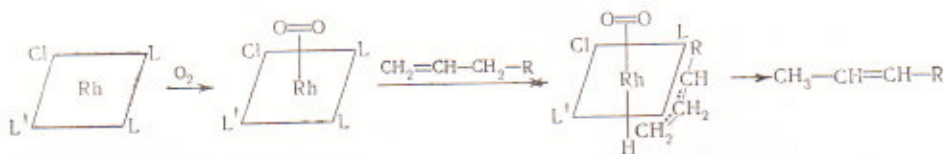
Рис. 3. Спектры поглощения раствора  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{COCl}$  в смеси нонен-1 — хлорбензол в атмосфере аргона (1, 2) и в присутствии кислорода (3, 4). 1, 3 —  $20^\circ$ ; 2, 4 —  $120^\circ$

В связи с этим мы предположили, что катализатором изомеризации нонена служит кислородный комплекс бис-(трифенилфосфин)-карбонилродий хлорида.

На рис. 3 приведены у.-ф. спектры соединения II в смеси нонен-1-хлорбензол при  $20^\circ$  и  $120^\circ$  в атмосфере аргона (1, 2) и кислорода (3, 4). Видно, что повышение температуры не влияет на вид спектров, в то время как наличие кислорода приводит к смещению максимума поглощения в более коротковолновую область. Это указывает на возможность образования комплекса  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{COCl}$  с кислородом.

Изомеризация нонена-1 кислородным комплексом родия может осуществляться либо молекулярным, либо радикальным путем. Если этот процесс происходит при взаимодействии кислородного комплекса соединения II со свободными радикалами, то введение акцептора свободных радикалов должно приводить к уменьшению скорости изомеризации нонена-1. Однако при введении N-фенил-β-нафтиламина в реакцию окисления нонена-1 в присутствии II скорость изомеризации нонена-1 практически не изменяется. Эти опыты позволяют высказать предположение о том, что изомеризация нонена-1 осуществляется не радикальным путем, а

по молекулярной реакции перексо- или оксо-комплекса исследованных соединений родия с олефином. Механизм этого процесса можно представить, например, в следующем виде:



где  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,

$\text{L}' = \text{PPh}_3$  (для соединения I),

$\text{L}' = \text{CO}$  (для соединения II).

Таким образом, в системе параллельно протекают две независимые реакции — молекулярная изомеризация олефина и его радикально-цепное окисление. Опытами с введением ингибитора N-фенил-β-нафтиламина показано, что период торможения окисления нонена-1 возрастает по сравнению с опытами без добавок ингибитора (рис. 1, 1 и рис. 2, 4). Обращает на себя внимание тот факт, что в периоде индукции окисления нонена-1 ингибитор N-фенил-β-нафтиламин практически не расходуется в течение 12 час. (рис. 2, 5). Это свидетельствует о том, что в системе присутствует акцептор свободных радикалов, более эффективный, чем добавленный ингибитор. Наличие такого акцептора, по-видимому, и обуславливает удли-

ление периода торможения окисления нонена-1 в присутствии соединений родия по сравнению с периодом индукции в опытах без добавок I или II (рис. 1). Такими ингибиторами являются, очевидно, сами соединения I и II. Это подтверждается тем фактом, что увеличение начальной концентрации  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{COCl}$  или  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  приводит к росту периода индукции окисления нонена.

Ингибирование процессов окисления вследствие обрыва цепей соединениями металлов переменной валентности в настоящее время хорошо известно в литературе (<sup>10, 11</sup>).

Авторы выражают благодарность С. Д. Разумовскому за предоставление возможности озонирования реакционной смеси, а также А. У. Степаняц и К. П. Нестеровой за помощь в идентификации изомеров окисей методом я.м.р.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 IV 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Дж. Бонд, Усп. хим., 37, в. 9, 1964 (1968). <sup>2</sup> Disc. Farad. Soc., 46 (1968). <sup>3</sup> J. F. Biellmann, M. J. Jung, J. Am. Chem. Soc., 90, 1673 (1968). <sup>4</sup> J. Katz, S. A. Ceferice, Tetrahedron Letters, № 30, 2561 (1970). <sup>5</sup> I. Blum, H. Rosenman, E. Bergmann, Tetrahedron Letters, 38, 3665 (1967). <sup>6</sup> I. Blum, I. Becker et al., J. Chem. Soc. B, № 8, 1000 (1969). <sup>7</sup> I. Blum, H. Rosenman, Israel J. Chem., 5, 69 (1967). <sup>8</sup> A. I. Birch, G. S. Subba Rao, Tetrahedron Letters, № 25, 2917 (1968). <sup>9</sup> В. М. Парфенов, З. К. Майзус, Нефтехимия, 11, № 3 (1971). <sup>10</sup> A. T. Betts, N. Uri, Intern. Oxidation Symposium, San Francisco, California, 4, 1967, p. 703. <sup>11</sup> В. Г. Виноградова, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 188, № 3, 616 (1969).