

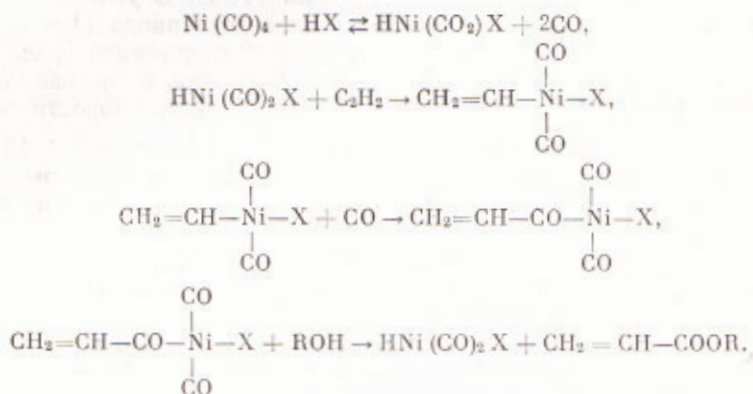
О. Л. КАЛИЯ, О. Н. ТЕМКИН, Н. Г. МЕХРЯКОВА, Р. М. ФЛИД

О НОВОМ МЕХАНИЗМЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II)

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 3 II 1971)

Стехиометрические и каталитические реакции карбонилирования ацетиленов и его производных в растворах комплексов металлов приводят, в зависимости от природы комплекса и условий, к ряду интересных продуктов⁽¹⁾: производных акриловой, фумаровой, маленовой и муконовой кислот, *n*-бензохинона, циклопентадиенона, тропона и других. Несмотря на большое число исследований, посвященных этим процессам, механизм карбонилирования ацетилена совершенно не изучен, хотя в некоторых работах^(2, 3) и рассматриваются возможные его варианты. Высказываемые в литературе предположения о механизме карбонилирования ацетилена базируются в основном на формальной аналогии этой реакции процессу оксосинтеза, механизм которого в растворах карбониллов кобальта изучен достаточно хорошо.

Эти предположения в общих чертах сводятся к следующей схеме (на примере получения акрилатов из C_2H_2 и CO в растворе тетракарбонила никеля):



Решающая роль в данной схеме отводится стадии образования винильного производного металла, либо по приведенной выше последовательности реакций, либо путем электрофильного присоединения протона к координированному в π -комплексе алкину. При использовании в качестве катализаторов комплексов Ni(II) предполагают предварительное образование карбонила и дальнейшие его превращения по приведенной схеме.

Карбонилирование ацетилена и его производных с образованием различных продуктов изучали также в присутствии металлического Pd и различных солей Pd(II) под давлением 20 атм.⁽⁴⁾ и при атмосферном давлении⁽⁵⁾. Механизм карбонилирования ацетилена в этих работах не изучался.

В ходе исследования каталитической активности комплексов Pd(II) и Pd(0) в реакциях ацетилена нами установлена возможность проведения каталитического карбонилирования ацетилена с образованием эфиров акриловой кислоты при атмосферном давлении (выход на прореагировавшие CO и $C_2H_2 \sim 95\%$) в присутствии комплекса $(PPh_3)_2Pd(Cl)CHCl_2$ ^(6, 7),

$[P(PhO)_3]_2PdBr_2$ (⁸, ⁹) и некоторых других фосфиновых комплексов палладия (II).

Одновременно с нами факт каталитического карбонилирования ацетилена при атмосферном давлении в растворах галогенидных комплексов Pd(II) с образованием акрилатов и других продуктов был установлен Лайнесом и Лонгом (¹⁰). Среди исследованных систем наиболее активным оказался катализатор на основе $[P(PhO)_3]_2PdBr_2$, который и был использован нами для изучения механизма синтеза *n*-бутилакрилата в смеси *n*-бутанола и *o*-ксилола (5 : 1 по объему).

Кинетика процесса изучалась в проточном реакторе идеального смешения в условиях, исключающих диффузионное торможение. Скорость реакции определяли по разности приведенных объемов газа на входе и выходе

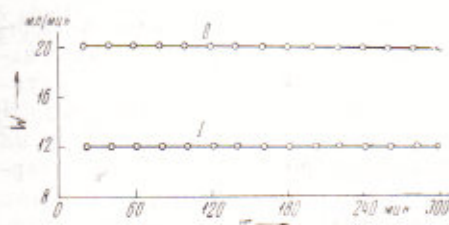


Рис. 1. Изменение скорости реакции по времени. Объем раствора 65 мл. I — $C_{HClO_4} = 0,292$ мол/л, II — $C_{HClO_4} = 0,146$ мол/л

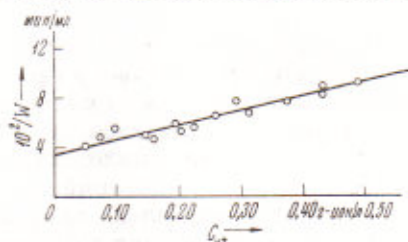


Рис. 2. Зависимость обратной скорости карбонилирования ацетилена от стационарной концентрации $HClO_4$

из реактора. При этом было показано, что окись углерода и ацетилен поглощаются в стехиометрическом соотношении (1 : 1). В условиях кинетических опытов скорость реакции после начального периода (15—20 мин.) оставалась постоянной в течение всего времени эксперимента (рис. 1).

При постоянных парциальных давлениях реагентов и составе контактного раствора (C_{Br^-} , $C_{Pd^{II}}$, $C_{P(PhO)_3}$) изучена зависимость скорости реакции от стационарной концентрации $HClO_4$ ($C_{H^+}/C_{Pd^{II}} = 3 \div 12$ при $C_{Pd^{II}} = 4,6 \cdot 10^{-2}$ мол/л) в растворе. Установлено, что эта зависимость описывается уравнением $W = k_1 / (k_2 C_{H^+} + k_3)$, линейная анаморфоза которого представлена на рис. 2.

Заметим, что отсутствие кислоты в системе приводит к изменению направления процесса в сторону стехиометрического окислительного карбонилирования ацетилена по реакции



Исследование зависимости скорости синтеза бутилакрилата от парциальных давлений ацетилена и окиси углерода показало, что кинетические порядки по этим реагентам дробные (от 1 до 0) и зависят от концентрации кислоты в контактном растворе.

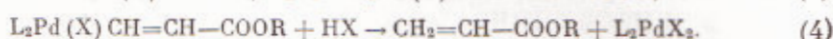
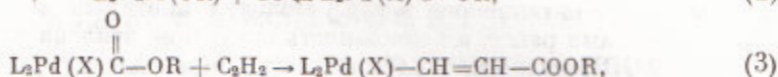
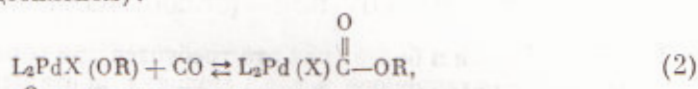
Таким образом, в отличие от каталитической системы на основе $Ni(CO)_4$, где скорость реакции пропорциональна концентрации ионов водорода, в изученном нами случае наблюдается очевидное торможение кислотой.

Полученные результаты противоречат предположению об образовании гидридных комплексов палладия в ходе реакции карбонилирования и хорошо согласуются со схемой, по которой в одной из обратимых стадий процесса происходит выделение протона.

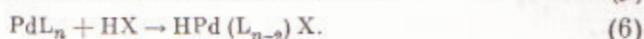
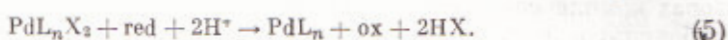
Естественно предположить, что этой стадией является алкоголиз комплекса палладия по реакции



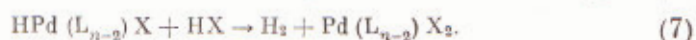
Тогда дальнейшую последовательность реакций, приводящих к эфиру акриловой кислоты, можно представить следующей упрощенной схемой (в схеме опущены возможные стадии образования комплексов Pd(II) с окисью углерода и ацетиленом):



Как видно из приведенной схемы, роль каталитически активной частицы мы отводим галогенфосфиновому комплексу Pd(II), а не гидриду, который мог бы образоваться в результате следующей последовательности реакций:



Торможение реакции кислотой в рамках «гидридной» схемы механизма можно было бы объяснить разрушением гидридного комплекса по реакции



Однако отсутствие водорода в контактном газе, стационарность процесса во времени (рис. 1), а также идентичность и.-к. спектров каталитическо-

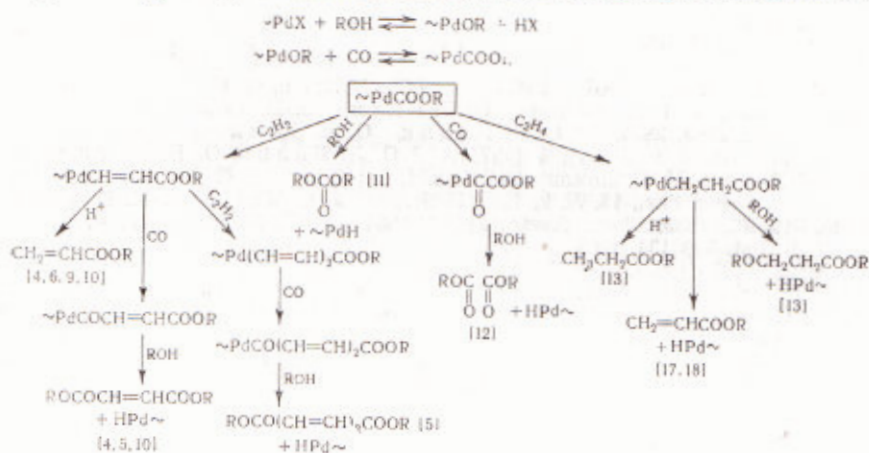


Рис. 3. Механизм карбонилирования в растворах комплексов палладия (II)

го раствора до и после проведения процесса свидетельствуют в пользу предложенной выше схемы механизма (реакции (1) — (4)). Известным ее подтверждением являются и опыты по изучению влияния окислителей и восстановителей на скорость образования акрилатов, которые показали, что низковалентные формы палладия не играют существенной роли в процессе.

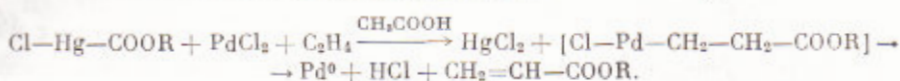
Следует указать, что предположение об участии в реакциях карбонилирования комплексного алкоголята палладия позволяет с единых позиций объяснить многочисленные экспериментальные данные по взаимодействию ацетиленов, олефинов и спиртов с окисью углерода (рис. 3).

Принципиальная возможность образования алкоголята палладия во всех приведенных схемах, по-видимому, не вызывает сомнений. Его участие, например, в реакции окисления олефинов комплексами Pd(II) в спиртовых

растворах показано достаточно убедительно⁽¹⁴⁾. Известны и примеры образования соединений типа XMXCOOR при взаимодействии MX_2 с RON и CO ⁽¹⁵⁾:



Внедрение одной и более (как это требуется при образовании муконовой кислоты, циклопентадиенона и т. д.) молекул ацетилена по связи $\text{Pd}-\text{X}$ установлено нами ранее, а возможность внедрения этилена по связи $\text{Pd}-\text{C}$ в $-\text{Pd}-\text{COOR}$ хорошо иллюстрируется данными Хека⁽¹⁷⁾.



Изложенные выше соображения, таким образом, показывают, что в растворах комплексов переходных металлов типа L_nMX_m возможен механизм карбонилирования, не требующий образования в качестве промежуточных продуктов гидридных комплексов металлов, винильных и алкильных производных.

Московский институт тонкой химической
технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, «Наука», 1968. ² P. L. Pauson, Proc. Chem. Soc., 1960, 297. ³ S. Kunichika, J. Sakakibara, T. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 390 (1968). ⁴ G. Jacobsen, H. Spathe, Pat. Germ. West., 1138760, 1962; 58, 6699, 1963. ⁵ G. P. Chiusoli, C. Venturello et al., Fr. Pat. 1532089, 1968; РЖХим., 15Н7011 (1969). ⁶ О. Л. Калия, О. Н. Темкин и др., Кинетика и катализ, 10, 1186 (1969). ⁷ О. Л. Калия, О. Н. Темкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2854. ⁸ О. Л. Калия, О. Н. Темкин и др., Авт. свид. № 291912, 1970, Бюлл. изобр. № 4 (1971). ⁹ О. Л. Калия, О. Н. Темкин и др., Уч. зап. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1, в. 1, 3 (1970). ¹⁰ C. B. Lines, R. Long, Preprints. Am. Chem. Soc., 14, № 2, 159 (1969). ¹¹ J. L. Malor, A. M. Blackham, U. S. Pat. 3114762, 1963; Chem. Abstr., 9149B, 1964. ¹² D. M. Fenton, P. J. Steinwand, U. S. Pat. 3393136, 1968. ¹³ J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, Tetrahedron Letters, № 22, 1437 (1963). ¹⁴ И. И. Моисеев, Комплексообразование в катализе, Проблемы кинетики и катализа, 13, «Наука», 1968, стр. 36. ¹⁵ D. M. Barlex, R. D. M. Kemmit, G. W. Littlecote, Chem. Commun., № 11, 613 (1969). ¹⁶ О. Н. Темкин, О. Л. Калия, Р. М. Флид, Proc. of the XIII Intern. Conf. on Coord. Chem., Krakow—Zakopane, № 2, 29 (1970). ¹⁷ R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 90, 5535 (1968). ¹⁸ D. Fenton, U. S. Pat. 3397225, 1968.