

Е. Ф. ЛИТВИН, Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, А. А. ГРЕЙШ, К. Г. КАРИМОВ,
Л. Х. ФРЕЙДЛИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА
К ЦИС- И ТРАНС-ПЕНТАДИЕНАМ-1,3 В ПРИСУТСТВИИ
ДИХЛОРОТРИС (ТРИФЕНИЛФОСФИН) РУТЕНИЯ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ТРИТИЯ**

(Представлено академиком Б. А. Долгопловским 15 II 1974)

Ранее ⁽¹⁾ было установлено, что комплекс $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ в смешанном растворителе бензол — этанол (1:1) катализирует гидрирование сопряженных диенов (C_4 — C_6) с высокой селективностью и стереоспецифичностью в отношении образования цис-формы β -олефина. Полученные экспериментальные данные позволили предположить, что β -олефины в этих процессах образуются присоединением водорода преимущественно в 1,4-положение диеновой системы через промежуточную стадию π -аллильного комплекса.

В настоящей работе изучался механизм этих реакций на примере гидрирования изомеров пентадиена-1,3 с применением меченого водорода (трития).

Гидрирование проводили при 0°С в стеклянном реакторе. Состав продуктов реакции определяли методом г.ж.х. и радиохроматографически с применением проточного пропорционального счетчика ⁽²⁾ и на сцинтилляционном счетчике УСС-1.

Катализатор $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ готовили по методике ⁽³⁾. В каждый опыт брали $8,36 \cdot 10^{-4}$ мол катализатора и $1,5 \cdot 10^{-2}$ M углеводорода в 25 мл растворителя. В работе использованы *n*-пентан, пентен-1 чистоты 99,2%. Транс- и цис-пентадиены-1,3 были выделены из смеси изомеров методом препаративной г.ж.х. на хроматографе «Хром 31» (чистота 99,8%). Активность исходного трития составляла 2,2 мС/л. Меченый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OT}$) получали обменом с тритированной водой (100 M CuH_2O на 20 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Опыт показал, что *n*-пентан в присутствии $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ не обменивался с тритием. В тех же условиях пентен-1 присоединяет тритий и только в незначительной степени претерпевает обмен (рис. 1). В растворе накапливается также до 5% продуктов изомеризации цис- и транс-пентена-2. Удельная активность пентена-2 в два раза выше активности пентена-1.

В работе ⁽⁴⁾ найдено, что при 25°С в молярном отношении водород: спирт 1:100 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ катализирует обмен гидроксильного водорода спирта с дейтерием. Чтобы исключить разбавление трития, наши опыты проводились при более низкой температуре (0°) и при молярном отношении водород: спирт 1:1. В этих условиях в конце опыта не более 2,0% спирта содержало тритий, а молярная активность трития практически не отличалась от исходной.

В согласии с ранее полученными результатами ⁽¹⁾, изомеры пентадиена-1,3 восстанавливаются в присутствии $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с преимущественным образованием на первой стадии пентена-1 и цис-пентена-2 (рис. 2).

Опыты с тритием показали, что содержащийся в растворе диен не обнаруживает активности. Активность продуктов реакции соответствует присоединению одной (пентен-1, цис-пентен-2) или двух (пентан) моле-

кул трития. Незначительное повышение мольной активности катализа в ходе реакции объясняется слабым обменом олефинов с тритием, что соответствует приведенному опыту с пентеном-1.

При внесении диена в раствор наблюдается резкое изменение цвета от красно-фиолетового к светло-оранжевому. Этот цвет сохраняется в ходе реакции, пока в растворе присутствует диен. Комплексы диенов с $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$ известны (5). Отсутствие обмена трития с диеном может

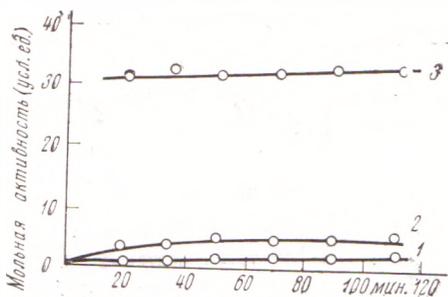


Рис. 1

Рис. 1. Мольные активности продуктов при восстановлении пентена-1 тритием в присутствии комплекса $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$: пентен-1 (1), пентен-2 (2), пентан (3)

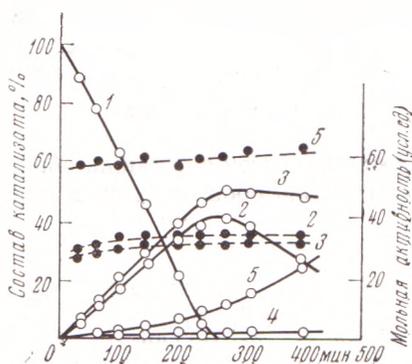


Рис. 2

Рис. 2. Состав и мольные активности продуктов при восстановлении транс-пентадиена-1,3 (1) в присутствии комплекса $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$: пентен-1 (2), цис-пентен-2 (3), транс-пентен-2 (4), *n*-пентан (5). Сплошные кривые — состав, штриховые — активность

объясняться тем, что реакция диена с гидридным комплексом практически необратима.



Молекулы диена очень прочно связываются с активной гидридной формой катализатора и превращаются в олефины.

Полное отсутствие обмена трития с пентадиеном-1,3 и слабый обмен с олефинами позволяют использовать тритий в качестве метки при изучении направления присоединения первого моля водорода к диену.

Чтобы выяснить пути образования β -олефинов, продукты гидрирования пентадиена-1,3, образующиеся на стадии присоединения одного моля водорода (пентен-1, цис-пентен-2, транс-пентен-2), отгоняли от растворителя и катализатора и подвергали окислению водным раствором KMnO_4 , подкисленным H_2SO_4 . Окисление заканчивалось через 10–15 мин.

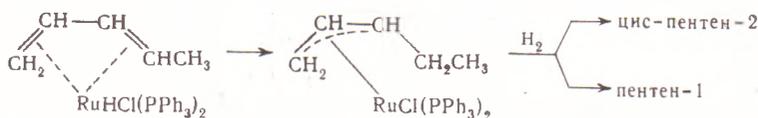
После подщелачивания (KOH) через раствор пропускали этилен для разложения непрореагировавшего KMnO_4 , упаривали досуха (на роторном испарителе), подкисляли и многократно экстрагировали эфиром. Состав полученной смеси кислот определяли методом г.ж.х.: колонка длинной 5 м, заполненная тефлоном с 2% диэтиленгликольсукцината; температура 100°C .

Для анализа кислот на пропорциональном счетчике они подвергались конверсии до водорода — над CuO и восстановленным железом при 600 и 800°C соответственно в двух стальных U-образных трубках, включенных в систему после катарометра.

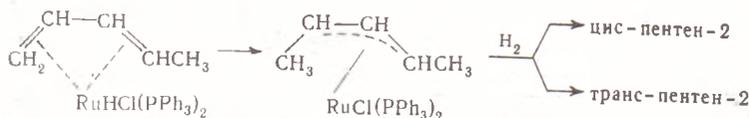
Измерение активности образовавшихся уксусной и пропионовой кислот позволило определить место присоединения трития к молекуле диена. Предварительно было установлено (на примере пентена-2), что окисление идет только по $\text{C}=\text{C}$ -связи: уксусная и пропионовая кислота образуются в эквимольных количествах. Кислоты, образующиеся при окислении пентена-1, в расчет не принимались. Показано также, что в процессе окисле-

ния олефин не обменивает свой водород с растворителем: при замене H_2SO_4 на кислоту, меченную тритием, метка в олефине практически не обнаруживалась.

Наибольший интерес представляет вопрос о пути образования β -олефина из диена. Как уже указывалось, ранее было предположено, что цис-пентен-2 образуется в результате 1,4-присоединения водорода к диену, координированному в цисоидной конформации (схема 1):



Эта схема объясняет также образование пентена-1. Другой путь приводит к получению обоих изомеров пентена-2 (схема 2):

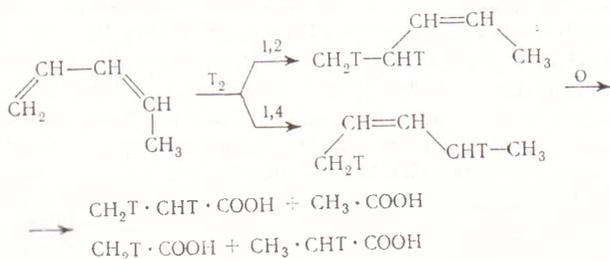


Влияние строения промежуточных π -аллильных комплексов на стереоспецифичность реакции полимеризации диенов обсуждалось в работе (6).

Результаты, полученные нами в опытах с тритием, показали, что в случае транс-пентадиена-1,3 подтверждается механизм, предложенный на схеме 1. Из данных табл. 1 следует, что активности уксусной и пропионовой кислот равны. Это соответствует схеме:



Однако при гидрировании цис-пентадиена-1,3, это равенство нарушается: активность пропионовой кислоты значительно превышает активность уксусной. Следовательно, цис-пентен-2 образуется как путем 1,4-, так и путем 1,2-присоединения водорода



Отношение скоростей двух направлений реакции (1,2- и 1,4-присоединения водорода) определено нами из молярного отношения $\text{CH}_2\text{T}\cdot\text{CNT}\cdot\text{COOH} : \text{CH}_3\cdot\text{CNT}\cdot\text{COOH}$, полученного из данных по активности кислот C_3 и C_2 . При этом учитывалось, что $\text{CH}_2\text{T}\cdot\text{CNT}\cdot\text{COOH}$ содержит два атома трития, а активность $\text{CH}_3\cdot\text{CNT}\cdot\text{COOH}$ равна (по стехиометрии) активности $\text{CH}_2\text{T}\cdot\text{COOH}$.

$$\frac{1,2}{1,4} = \frac{\text{CH}_2\text{T}\cdot\text{CNT}\cdot\text{COOH}}{2\text{CH}_3\cdot\text{CNT}\cdot\text{COOH}} = \frac{A_3 - A_2}{2A_2} = \frac{110 - 43}{2 \cdot 43} = 1:1,2,$$

где A_3 — активность пропионовой кислоты, A_2 — активность уксусной кислоты.

Следует отметить, что при гидрировании обоих изомеров пентадиена-1,3 образуется около 4% транс-пентена-2. В случае транс-пентадиена-1,3 он может получиться путем 1,2-присоединения водорода, а при восстановлении цис-пентадиена-1,3 — в результате изомеризации π -аллильного комплекса (анти — син) или цис-транс-превращения олефина.

Таблица 1

Диены	Активность кислот (усл. ед.)	
	уксусная	пропионовая
Транс-пентадиен-1,3	39,0	39,5
Цис-пентадиен-1,3	43,0	110,0

Таблица 2

Диены	Направление присоединения водорода, %		
	1,2	3,4	1,4
Транс-пентадиен-1,3	5,0	40,0	55,0
Цис-пентадиен-1,3	28,0	38,5	33,5

Таким образом, учитывая общий состав олефинов, образующихся при гидрировании изомеров пентадиен-1,3, можно рассчитать отношение направлений реакции присоединения водорода к диеновой системе (табл. 2).

Различие в поведении цис- и транс-изомеров пентадиена-1,3 можно объяснить стерическими затруднениями при образовании цисоидной конформации для цис-изомера, вследствие влияния метильной группы (1).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Ф. Литвин, Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Каримов, Нефтехимия, т. 12, 318 (1972).
² М. И. Яновский, А. Газиев, Вестн. АН СССР, № 5, 27 (1960). ³ Т. А. Stephenson, G. Wilkinson, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 28, 1945 (1966). ⁴ E. E. Eberhardt, E. Tadros, J. Vaska, Chem. Commun., v. 5, 290 (1972). ⁵ P. S. Hallman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, 1968, 3143. ⁶ Б. А. Долгопоск, Высокомолек. соед., т. А11, 1840 (1969).