

УДК 547.538.6

ХИМИЯ

Г. А. ТОЛСТИКОВ, У. М. ДЖЕМИЛЕВ, С. С. ШАВАНОВ,
член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

БОРАТЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

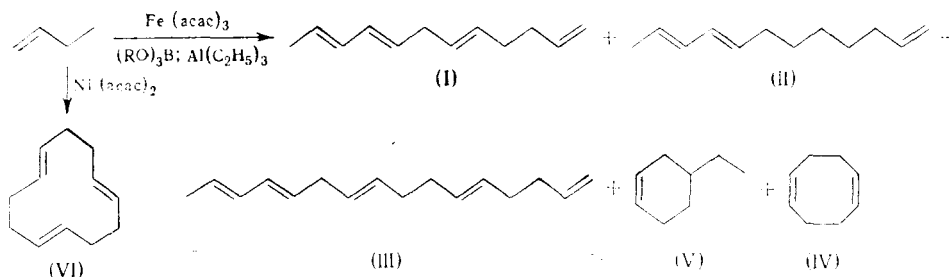
Как известно, направление и структурная избирательность гомогенно-каталитических реакций олигомеризации олефинов и диенов сильно зависит не только от природы металла, но и от типа электронодонорных активаторов, в качестве которых чаще всего применяют фосфор- и азотсодержащие соединения (¹, ²).

Нами впервые исследованы каталитические системы на основе никеля и железа, активаторами в которых являются эфиры борной кислоты. Было показано, что указанные катализаторы проявляют высокую активность в реакциях линейной и циклической олигомеризации бутадиена.

Так, бутадиен в присутствии катализатора $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{—V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{—}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ (1 : 2 : 4) с выходом 90% превращается в смесь олигомеров, представленную транс-1,5,8,10-додекатетраеном (I) — 38%, транс-1,6,8,10-додекатетраеном (II) — 25%, транс-1,5,9,12,14-гексадекапентаеном (III) — 12%, 1,5-циклооктадиеном (IV) — 10% и 4-винилциклогексеном (V) — 8%. Около 7% смеси составляют неидентифицированные высшие олигомеры. Линейные олигомеры I—III ранее описаны не были. Структура тримера I подтверждается спектральными данными, а также образованием при озоноллизе янтарной, малоновой и щавелевой кислот. Идентификация тримера II следует из его легкого образования путем изомеризации I под действием трет.-бутилата калия в диметилсульфоксиде.

Как видно из данных табл. 1, содержание тримера II в смеси понижается до 4–5% по мере уменьшения температуры реакции. Применение в качестве активаторов орто-фенил- и орто-циклогексилборатов существенно не влияет на выход и состав продуктов олигомеризации. Однако замена указанных ортоборатов на метабутил- и метафенилбораты приводит к понижению выхода тримеров I–IV, хотя общий выход олигомеров остается высоким. Если вместо боратов использовать фосфины, фосфиты, пиридин и триалкиламины, то бутадиен превращается в смесь 3-метил-1,4,6-гептатриена, 4-винилциклогексена и высших олигомеров, идентификация которых пока очень затруднительна.

Следует отметить, что в литературе описан единственный надежно идентифицированный неразветвленный тример бутадиена 1,3,6,10-додекатетраен, полученный в присутствии бис-циклооктатетраен-железа (³).

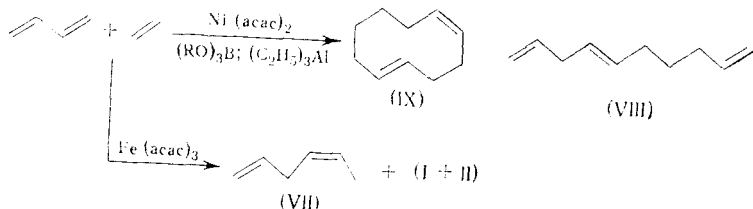


Катализаторы на основе ацетилацетоната никеля, независимо от типа борорганического активатора, количественно превращают бутадиен в смесь циклотримеров, которая на 90—95% состоит из транс, транс, транс-1,5,9-циклодodeкатриена (VI). Образование димеров (IV) и (V) не наблюдается.

Это обстоятельство делает катализаторы на основе боратов и соединений никеля особенно удобными для получения индивидуального транс-цикло-тримера VI.

Представлялось интересным исследовать реакцию сополигомеризации бутадиена с этиленом на упомянутых катализаторах. Так, реакция бутадиена с этиленом, взятых в отношении 1:1, на катализаторе, состоящем из $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{B}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ (1:2:4) приводит к получению цис-1,4-гексадиена (VII) и тримеров I—II в отношении 6:4. Образование III, циклодимеров IV—V и высших олигомеров не отмечено. Увеличение количества этилена до 3—5 молей по отношению к бутадиену направляет реакцию преимущественно в сторону образования содимера VII.

Сополигомеризация бутадиена с этиленом (1:1) на каталитической системе $\text{Ni}(\text{acac})_2 - (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{B} - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ (1:2:4, 80°, 4 часа) приводит к получению 1,4,9-декатриена (VIII) и цис, транс-1,5-циклодекадиена (IX) в отношении 75:25 с общим выходом 90%. Наряду с C_{10} -углеводородами образуется с выходом 5% смесь изомерных 1,5,9-циклодodeкатриенов. Выяснилось, что выход и состав продуктов сополигомеризации зависит от типа активатора, соотношения мономеров и температуры реакции. Как и в опытах с ацетилацетонатом железа, замена ортобутилбората орто-фенилборатом или метаборатами приводит к снижению выхода линейных и циклических сополимеров до 30%. Понижение выхода VIII и IX наблюдается также и при увеличении количества этилена, однако при этом единственными продуктами реакции являются VIII и IX в отношении 6:4 (выход 50%). Значительное влияние оказывает температура реакции. При 120° реакция протекает с образованием 4-винилциклогексена (V) и 1,4,9-декатриена (VIII) в отношении 6:4.



Таким образом, трехкомпонентные катализаторы на основе никеля или железа, включающие в качестве активаторов эфиры борной кислоты, не только отличаются селективностью действия, но и позволяют получать новые линейные олигомеры бутадиена. Особенно необходимо отметить получение индивидуального 1,4-гексадиена.

В работе использовались мономеры, имеющие полимеризационную чистоту. Смеси углеводородов анализировали на хроматографе «Хром-31», детектор пламенно-ионизационный, колонка длиной 2 м, 15% апиезона на целите 545, газ-носитель азот. Спектры п.м.р. записаны на приборе «Tesla BS-480B» в CCl_4 , внутренний стандарт гексаметилдисилоксан. И.-к. спектры сняты на спектрофотометре UR-20 (пленка). Масс-спектры записаны на приборе MX — 13—06 с энергией ионизирующих электронов 50 эв и температурой камеры ионизации 200°.

Олигомеризация бутадиена. а) К раствору 0,006 моля $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 0,012 мол. соответствующего бората в 20 мл толуола в токе аргона приливали 0,024 мол. триэтилалюминия и перемешивали 0,5 часа. Раствор катализатора переносили в стальной автоклав емкостью 300 мл, приливали 150 г бутадиена и смесь нагревали при заданной температуре в

течение необходимого времени. Полученные олигомеры фильтровали через колонку с 50 г Al_2O_3 (III акт.) с элюированием гексаном. После обычной обработки углеводородов очищали перегонкой. Индивидуальные, согласно г.ж.х., олигомеры имели следующие константы.

1,5,8,10-додекатетраен (I). Т.кип. $54-55^\circ/1$ мл, n_D^{20} 1,4888. У.-ф. спектры ($\lambda_{\text{max}}^{\text{гептан}}$): 231 нм, $\epsilon=13\,400$; и.-к. спектр (ν , см^{-1}): 920, 1000, 3085 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 975, 3030 (транс- $\text{CH}=\text{CH}-$); спектр п.м.р. (δ , м.д.): 1,51 (3H, CH_3 , $J=4$ гц), 2,0 (4H, $\text{>C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}<$), 2,7 (2H, $\text{>C}-\text{CH}_2-\text{C}<$), 4,7-4,9 (2H, $\text{>C}=\text{CH}_2$), 5,0-6,1 (7H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), m/e 162.

1,6,8,10-додекатетраен (II). Т.кип. $63-64^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,5190. У.-ф. спектр ($\lambda_{\text{max}}^{\text{гептан}}$): 261 нм, $\epsilon=15\,300$; и.-к. спектр (ν , см^{-1}): 920, 1000, 3080 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 985, 3030 (транс- $\text{CH}=\text{CH}-$); спектр п.м.р. (δ , м.д.): 1,5 (3H, CH_3 , $J=4$ гц), 1,6-2,0 (6H, $\text{>C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}<$), 4,6-4,8 (2H, $\text{>C}=\text{CH}_2$), 5,3-6,0 (7H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), m/e 162.

1,5,9,12,14-гексадекапентаен (III). Т. кип. $96-97^\circ/1$ мм. У.-ф. спектр ($\lambda_{\text{max}}^{\text{гептан}}$): 230 нм, $\epsilon=11\,500$; и.-к. спектр (ν , см^{-1}): 920, 1000, 3085 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 980, 3030 (транс- $\text{CH}=\text{CH}-$); спектр п.м.р. (δ , м.д.): 1,51 (3H, CH_3 , $J=4$ гц), 1,96 (8H, $\text{>C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}<$), 2,7 (2H, $\text{>C}-\text{CH}_2-\text{C}<$), 4,7-4,9 (2H, $\text{>C}=\text{CH}_2$), 5,3-6,0 (9H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), m/e 216.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

б) Раствор катализатора в толуоле, приготовленный из 2 г $\text{Ni}(\text{асас})_2$, 1,8 г $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{B}$ и 3,5 г $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ вносили в автоклав с 200 г бутадиена.

Таблица 1

Линейная олигомеризация бутадиена

Активатор	Т-ра опыта, $^\circ\text{C}$	Общий выход, %	Состав олигомеров, %				
			I	II	III	IV+V	высшие олигомеры
<i>o</i> -Трибутилборат	40	60	45	5	12	26	12
»	60	85	47	4	14	22	13
»	80	100	53	6	10	22	9
<i>o</i> -Трифенилборат	60	80	46	2	14	2	16
<i>o</i> -Трициклогексилборат	80	100	47	10	10	18	15
<i>m</i> -Бутилборат	80	100	44	13	12	22	9
<i>m</i> -Фенилборат	80	100	40	6	10	24	20

Таблица 2

Соолигомеризация бутадиена с этиленом

Активатор	Соотношение мономеров, г		Т-ра, $^\circ\text{C}$	Общий выход, %	Состав олигомеров, %		
	C_4H_6	C_2H_4			VIII	IX	VI
<i>o</i> -Трибутилборат	108	56	80	90	70	25	5
»	54	56	80	50	60	40	—
»	108	56	120	85	40	—	60(V)
<i>o</i> -Трифенилборат	108	56	80	35	46	37	17
Метафенилборат	108	56	80	50	40	42	18

Смесь нагревали 3 часа при 100°, катализат перегоняли с паром. После обычной обработки было получено 195 г смеси циклотримеров, содержащей, согласно г.ж.х. транс, транс, транс-, транс, транс, цис- и транс, цис, цис-1,5,9-циклододекатриена в соотношении 90 : 5 : 5.

Соолигомеризация бутадиена с этиленом. а) Раствор катализатора в толуоле, приготовленный из 0,006 мол. $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 0,12 мол. бората и 0,024 мол. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, приливали к 108 г бутадиена, находящегося в 1 л автоклаве, после чего нагнетали этилен до давления 50 атм. и нагревали смесь 3 часа при 80°. Катализат перегоняли с паром для отделения летучих олигомеров, остаток в колбе извлекали пентаном. Было получено 115 г смеси олигомеров, содержащей, согласно г.ж.х., тримеры I—II и 1,4-гексадиен (VII) в соотношении 6 : 4. Олигомеризация в тех же условиях, но при соотношении бутадиен : этилен = 1 : 3—5 дает смесь I—II и VII с преобладанием 1,4-гексадиена (85%).

Цис-1,4-гексадиен. Т. кип. 61—62°, n_D^{20} 1,4132; и.к. спектр (ν , см^{-1}): 920, 1000, 3085 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); спектр п.м.р. (δ , м.д.): 1,56 (3H, CH_3 , $J=4$ гц), 2,68 (2H, $>\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}<$), 4,8 (2H, $>\text{C}=\text{CH}_2$), 5,2—5,8 (3H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), m/e 96.

б) Соолигомеризация бутадиена с этиленом в присутствии катализатора $\text{Ni}(\text{acac})_2$ — борат — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (0,008 мол.: 0,016 мол.: 0,024 мол.) приводит к получению смесей линейных и циклических олигомеров, соотношение которых, как следует из табл. 2, зависит от соотношения мономеров, температуры и типа активатора.

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
6 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Heimbach, P. Jolly, G. Wilke, Adv. Organomet. Chem., v. 8, 29 (1970).
² P. Heimbach, Angew. Chem., Intern. Edit., v. 12, 975 (1973). ³ A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta, Tetrahedron Letters, 1967, 2037.