

УДК 547.313

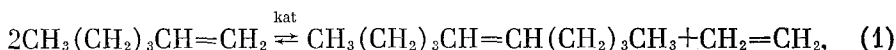
ХИМИЯ

Н. Б. БЕСПАЛОВА, Э. Д. БАБИЧ, В. М. ВДОВИЦ,  
член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН

# ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ШЕСТИХЛОРИСТЫЙ ВОЛЬФРАМ — ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Описаны каталитические системы диспропорционирования олефинов на основе солей некоторых переходных металлов (W, Mo, Re) и тетраорганостаннанаов (<sup>1-5</sup>). Они принадлежат к числу наиболее активных и имеют ряд преимуществ по сравнению с катализаторами на основе металлоорганических соединений других типов (RAlX<sub>2</sub>, RLi, RMgX). В работах (<sup>6, 7</sup>) показана возможность метатезиса функциональных производных олефинов.

Продолжая исследования катализаторов диспропорционирования на основе солей W(Mo) и элементоорганических соединений IVB-группы нам представлялось интересным выяснить характер влияния органического радикала в оловоорганических сокатализаторах на активность и стабильность работы гомогенных систем диспропорционирования рассматриваемого типа. В качестве модели был выбран гексен-1, реагирующий по схеме (1):



с выделением этилена и образованием децена-5. На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые, характеризующие скорость выделения этилена для систем типа R<sub>4</sub>Sn/WCl<sub>6</sub>. Их отличительными особенностями является наличие индукционного периода и области стационарной работы катализатора, которая характеризуется максимальной скоростью диспропорционирования, после чего наблюдается замедление и прекращение выделения газа. Во всех случаях добавление новой порции олефинов в конце опыта не сопровождалось увеличением скорости выделения этилена, что свидетельствует о гибели активных центров катализатора. Характер влияния заместителей в органостаннанах виден из данных табл. 1.

Таблица 1

Влияние заместителей у атома олова на скорость диспропорционирования гексена-1.  
Температура 50°, гексен-1/WCl<sub>6</sub>=1800, R<sub>4</sub>Sn/WCl<sub>6</sub>=2, [C]<sub>гексена</sub>=2,22 мол/л

| Сокатализатор                                                        | $\tau_{\text{инд}}$ , мин. | $w_{\text{max}}$ , мл/мин | Конверсия, % | Время, мин. |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------|-------------|
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn                                   | 7,0                        | 3,1                       | 31,0         | 58,0        |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Sn                     | 0,5                        | 20,0                      | 33,0         | 17,0        |
| ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> Sn          | 1,0                        | 15,5                      | 38,0         | 23,0        |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Sn                     | 1,5                        | 11,0                      | 54,0         | 48,0        |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> Sn | 50,0                       | 1,55                      | 65,0         | 160,0       |

Наибольшим значением  $w_{\text{max}}$  и наименьшим  $\tau_{\text{инд}}$  характеризуется система (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Sn/WCl<sub>6</sub>. Наименьшей скоростью обладает катализатор [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>Sn/WCl<sub>6</sub>. Первая система эффективно ведет диспропорционирование при 30°, в то время как вторая только при 50°. Однако наиболь-

шая степень конверсии во всех случаях (при соотношениях олефин/ $\text{WCl}_6$  от 300 до 7200 и температурах от 15 до 55°) при использовании  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$  в качестве сокатализатора не превышает 45%. За счет вывода газообразного продукта реакции (1) равновесие смещается вправо и степень превращения теоретически может быть количественной. Для триметилсилилметильной структуры максимальная степень превращения 65%. Каталитические системы, полученные с использованием  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ ,

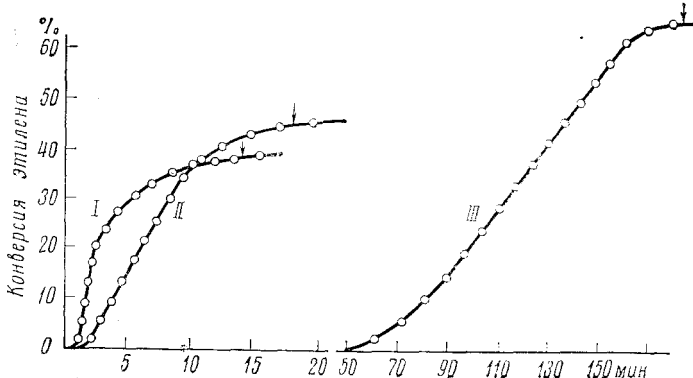
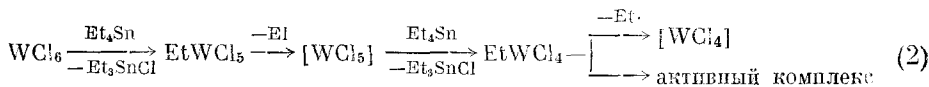


Рис. 1. Влияние характера R в  $\text{R}_4\text{Sn}$  на активность каталитических систем диспропорционирования гексена-1. 1 — каталитическая система  $\text{WCl}_6/(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ ; 2 — каталитическая система  $\text{WCl}_6/(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ ; 3 — каталитическая система  $\text{WCl}_6/[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_4\text{Sn}$ . Стрелками показано добавление свежих порций гексена-1

приближаются по активности к системе  $\text{WCl}_6/(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ . Обращает на себя внимание заметно более низкая активность системы  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}/\text{WCl}_6$ . Каталитический эффект в выбранных экспериментальных условиях не проявлялся при использовании сокатализаторов, содержащих пространственно затрудненные вторичные радикалы (изопропильный и циклогексильный), а также тетрабензилолово и триалкилхлорстанны.

Полученные результаты могут быть истолкованы, исходя из формального механизма формирования активных центров, включающего последовательные стадии алкилирования  $\text{WCl}_6$  с образованием W-органических соединений и их распада, приводящего к появлению восстановленных форм галогенидов вольфрама согласно схеме (8):



Хотя характер активного центра, степень восстановления металла, структура и его лигандное окружение остаются в настоящее время неопределенными, тем не менее очевидно, что время достижения необходимой степени восстановления должно быть различным и зависеть от стабильности промежуточного W-органического соединения. Это должно влиять на величину  $\tau_{\text{инд}}$  при переходе от одного заместителя к другому. Наибольшая величина  $\tau_{\text{инд}}$  для  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  — производного находится в соответствии с этими представлениями. Повышенная устойчивость такой структуры по сравнению с радикалами, имеющими подвижные атомы водорода в  $\beta$ -положении к W, может быть связана с невозможностью  $\beta$ -распада структур типа  $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{MX}_n$  с образованием олефина и гидроксида вольфрама (11). По этой же причине более устойчивыми являются метильные и бензильные производные. Отсутствие каталитической активности при использовании в качестве сокатализаторов (*изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) $_4\text{Sn}$  и (цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) $_4\text{Sn}$  может быть обусловлено не только меньшей устойчивостью соответствующих W-органических производных, но также и стерическими препятствиями при

образовании реакционных комплексов с олефинами. Известно, что вторичные алкилы Li <sup>(9)</sup> и Mg <sup>(10)</sup> в сочетании с WCl<sub>6</sub> также не активны в реакции (1), в отличие от алкилов нормального строения.

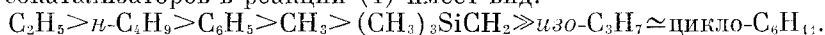
Отсутствие каталитического эффекта для системы R<sub>3</sub>SnCl/WCl<sub>6</sub>, очевидно, связано с тем, что при замене алкильного радикала на хлор значительно возрастает прочность Sn—С-связи, что обуславливает снижение скорости алкилирования и восстановления (схема (2)).

Таблица 2

Ингибирование активных центров продуктами реакции диспропорционирования гексена-1 на каталитических системах WCl<sub>6</sub>/R<sub>4</sub>Sn. Температура 50°, гексен-1/WCl<sub>6</sub>=1800, R<sub>4</sub>Sn/WCl<sub>6</sub>=6, [C]<sub>гексена-1</sub>=2,22 мол/л

| Гексен-1: WCl <sub>6</sub> : R <sub>4</sub> Sn | w <sub>max</sub> ,<br>мл/мин<br>WCl <sub>6</sub> /(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Sn | w <sub>max</sub> ,<br>мл/мин<br>WCl <sub>6</sub> /(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Sn |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1800:1:6                                       | 16,0                                                                                               | 10,0                                                                                               |
| 1800:2:6                                       | 3,9                                                                                                | 1,0                                                                                                |
| 1800:3:6                                       | 0,125                                                                                              | 0,05                                                                                               |
| Добавление свежей порции<br>гексена-1          | 5,0                                                                                                | 1,5                                                                                                |

На основании полученных результатов ряд активности оловоорганических сокатализаторов в реакции (1) имеет вид:



Для сопоставления ниже приведен известный из литературы ряд стабильности органических производных переходных металлов <sup>(12)</sup>:



Сравнение показывает, что неактивность катализаторов на основе (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Sn и (изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>Sn может быть обусловлена различными причинами, а именно: высокой стабильностью бензильного производного и низкой стабильностью изопропильного производного. Однако роль металлоорганического, в данном случае оловоорганического сокатализатора не сводится лишь к участию в процессах алкилирования и восстановления, предшествующих появлению активного центра\*. По-видимому, органические радикалы играют важную роль в процессах их формирования и функционирования, определяя скорость их появления и гибели. Подтверждение этому мы получили, в частности, в рассматриваемых ниже экспериментах с использованием восстановленных форм хлоридов вольфрама и влиянию добавок гетероатомных соединений на скорость реакции (1). Так, было найдено, что добавление тетраэтилолова и олефина к предварительно восстановленному с помощью (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiH шестихлористому вольфраму (соотношение 2:4) не приводит к появлению каталитического эффекта. Очевидно, восстановленные формы хлоридов W, не содержащие органических лигандов, легко переходят в неактивную в катализе кластерную форму.

Особого внимания заслуживает вопрос о том, почему степень конверсии α-олефинов в реакции (1) достигает лишь 50–60%. В ряде случаев это обусловлено, как было показано выше, быстрой гибелью активных центров. Между тем, даже тогда, когда они продолжают работать, наблюдается резкое замедление реакции. Можно думать, что этот эффект обусловлен, по крайней мере, тремя обстоятельствами: 1) снижением концентрации исходного олефина, 2) растворением значительных количеств этилена в реакционной смеси, 3) ингибированием за счет образующихся продуктов реакции, в частности, децена-5. Определенным подтверждением последнего предположения являются результаты эксперимента, представленные в табл. 2. Было найдено, что в процессе одного опыта последовательное до-

\* Ранее аналогичные предположения, касающиеся процесса полимеризации циклоолефинов, были выдвинуты в работах <sup>(8, 13)</sup>.

бавление бензольного раствора  $WCl_6$  (увеличение концентрации в 3 раза по сравнению с исходной) не увеличивает скорости выделения этилена. В области 50–60% превращения скорость диспропорционирования резко падает (по сравнению с начальной), при введении новой порции гексена-1 наблюдается резкое ускорение процесса, хотя скорость диспропорционирования при этом несколько меньше начальной. Эти данные могут быть интерпретированы как результат «ингибирования» активных центров продуктами реакции (децен-5), который в силу симметрии и более высокой электронной плотности на двойной связи более предпочтительно координируется с переходным металлом по сравнению с  $\alpha$ -олефином. Увеличение концентрации последнего сдвигает равновесие в сторону образования  $\alpha$ -олефинового комплекса.

Опыты по диспропорционированию гексена-1 проводили по методике (<sup>11</sup>). Кинетические кривые строились на основе данных волюмометрических измерений по скорости выделения этилена при постоянной температуре. Используемые в работе оловоорганические соединения были синтезированы по известным методикам, их константы соответствовали литературным. Шестихлористый вольфрам очищали сублимацией оксихлоридов при 120° в вакууме.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
23 VII 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. B. Hughes, *Organomet. in Chem. Synth.*, v. 1, № 4, 341 (1972). <sup>2</sup> Brit. Pat., № 1208068, 1970. <sup>3</sup> J. A. Moulyn, C. Boelhower, *Chem. Commun.*, 1971, 1170. <sup>4</sup> H. M. Weitz, H. Schwarz, *Germ. Offen Pat.*, № 2201161, 1973; *Chem. Abstr.*, v. 80, 27692 (1974). <sup>5</sup> J. L. Herison, Ch. Ives, *Macromol. Chem.*, v. 161, 141 (1974). <sup>6</sup> P. B. Van Dam, M. C. Mittermeyer, C. Boelhower, *Chem. Commun.*, 1972, 1221. <sup>7</sup> E. Verkuijlen, C. Boelhower, *Chem. Commun.*, 1974, 793. <sup>8</sup> G. Pampus, L. Lehnert, *Macromol. Chem.*, v. 175, 2617 (1974). <sup>9</sup> I. L. Wang, H. R. Menapace, *J. Org. Chem.*, v. 33, 3794 (1968). <sup>10</sup> М. Л. Хидекель, В. И. Марьин и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1971, 663. <sup>11</sup> Г. Вилкинсон, *Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева*, т 17, 4, 337 (1972). <sup>12</sup> P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Account Chem. Res.*, v. 7, 209 (1974). <sup>13</sup> G. Pampus, L. Lehnert, *Macromol. Chem.*, v. 175, 2605 (1974). <sup>14</sup> Н. С. Паметкин, В. М. Бёовин и др., *ДАН*, т. 213, 356 (1973).