

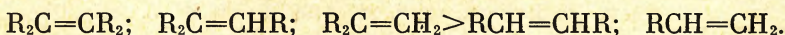
УДК 542.971+542.946+546.264+
+547.217.1/7+549.271.3

ХИМИЯ

М. И. КАЛИНКИН, З. Н. ПАРНЕС, Д. Х. ШААПУНИ,
Н. П. ШЕВЛЯКОВА, член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ИОННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

Ионное гидрирование олефинов представляет процесс последовательного присоединения к двойной связи протона и гидрид-иона. Способность олефинов к гидрированию связана со стабильностью соответствующего иона карбеня, в результате чего возможно селективно гидрировать олефины, имеющие разветвление при этиленовом атоме углерода, в присутствии терминальных или связей внутри цепи:



Обычно в качестве донора протонов при ионном гидрировании используется трифторуксусная кислота, в качестве донора гидрид-ионов — триэтилсилан ⁽¹⁾. В настоящей работе исследована возможность ионного гидрирования олефинов с использованием гомогенных катализаторов гидрирования в качестве переносчиков гидрид-иона от молекулярного водорода к карбкатионам.

Известны случаи проведения гомогенного гидрирования в среде протонных кислот или с добавлением кислот Льюиса, так как они расщепляют σ -связь металл — углерод. Они же облегчают диссоциацию лиганда с освобождением вакантного места в координационной сфере металла за счет координации кислоты с лигандом или атомом металла. Однако промежуточное образование ионов карбеня и их участие в реакции не обсуждалось ^(2, 3) даже в тех случаях, когда их возникновение в реакционной смеси принципиально возможно. Попыток проведения гомогенного гидрирования в среде, где заведомо существуют ионы карбеня, не принималось.

В ⁽⁴⁾ показано, что фосфиновые комплексы платины являются катализаторами ионного гидрогенолиза третичных спиртов. В настоящей работе исследовано гидрирование ряда олефинов, катализируемое $Pt(PPh_3)_2(OCOCF_3)_2$ в CF_3COOH . Полученные результаты приведены в табл. 1. Следует заметить, что реакционная смесь во всех случаях оставалась гомогенной; повторное использование катализатора дает такие же результаты. Гидрирование навески 0,1 г олефинов проводили в присутствии 0,02 г $(Ph_3P)_2Pt(OCOCF_3)_2$, 1 мл CF_3COOH при $P_{H_2}=100$ атм. и 50° в течение 20 час. При замене трифторуксусной кислоты на толуол, уксусную кислоту, смесь бензола с метанолом или нитробензол с добавками HCl образования алканов не происходит. Известно, что при обычном гомогенном гидрировании соли $Sn(II)$ заметно ускоряют ⁽⁵⁾ гидрирование олефинов, катализируемое PtX_2L_2 . Из табл. 1 видно, что в нашем случае добавление $Sn(OCOCF_3)_2$ (эта соль не изучена в работе ⁽⁵⁾), существенно уменьшает выход алканов. Для того чтобы объяснить замедляющее действие соли олова, мы изучили гидрогенолиз трифенилкарбинола в CF_3COOH .

При комнатной температуре и $P_{H_2}=100$ атм., в присутствии $(PPh_3)_2Pt(OCOCF_3)_2$ за 72 часа образуется 97% трифенилметана, в аналогичных условиях с добавлением $Sn(OCOCF_3)_2$ выход Ph_3CH не изменяется. Следовательно, добавление соли олова практически не влияет на восста-

Таблица 1

Выход алкана при гидрировании олефинов

Олефин	%	Моль/моль катализатора
Циклогексен	35	20
	28 *	16 *
1-Метилциклогексен	45	23
	19 *	10 *
1,2-Диметилциклогексен	41	22
	10 *	5 *
1,2-Диметилциклопентен	55	30
Тетраметилэтилен	84	50

* К CF_3COOH добавлен $\text{Sn}(\text{OCOCF}_3)_2$ в количестве 2—3 моля на моль Pt .

Таблица 2

Выход алканов при гидрировании олефинов

Олефин	Толуол		CF_3COOH	
	%	моль/моль катализатора	%	моль/моль катализатора
Циклогексен	55	9	0	0
1-Метилциклогексен	0	0	46	6
1,2-Диметилциклогексен	—	—	14	1,5
Тетраметилэтилен	—	—	13	2

новление Ph_3COH , превращающегося в CF_3COOH в стабильной трифенилкарбений. При гидрировании олефинов, образующих в CF_3COOH трет.-алкильные катионы, менее устойчивые, чем Ph_3C^+ , соль олова замедляет гидрирование. Этот результат легко объясним, если $\text{Sn}(\text{II})$ уменьшает кислотность среды. Действительно, измерение H_R^+ показало, что $\text{Sn}(\text{OCOCF}_3)_2$ в тех же концентрациях, как и при гидрировании, приводит к повышению H_R^+ среды на 0,3—0,4. Это, в свою очередь, снижает концентрацию карбокатионов, соответствующих рассмотренным олефинам, и замедляет гидрирование.

Таким образом, приведенные данные о слабой зависимости выхода продуктов гидрирования от структуры олефина, легкости гидрирования тетразамещенных этиленов, влияния растворителя и кислотности среды позволяют сделать вывод, что гидрирование олефинов с CF_3COOH протекает по пути, отличному от обычного механизма гомогенного гидрирования, и включает стадию переноса гидрид-иона от катализатора к промежуточно образующемуся иону карбеня. В отличие от реакции ионного гидрирования с использованием в качестве донора гидрид-иона триэтилсилана, гидридный комплекс платины катализирует гидрирование и циклогексена, и 1-метилциклогексена. Это различие, вероятно, связано с тем, что соединения платины катализируют присоединение трифторуксусной кислоты к двойной связи и гидрирование происходит только в момент протонирования субстрата. Часть циклогексилкарбеня успевает отщепить гидрид-ион от гидрида платины, превращаясь в циклогексан, тогда как остальная часть необратимо присоединяет трифторацетат-анион, образуя трифторацетат циклогексанола, не способный к дальнейшему восстановлению. Действительно, при увеличении времени реакции выход циклогексана не изменяется, тогда как выход продуктов гидрирования разветв-

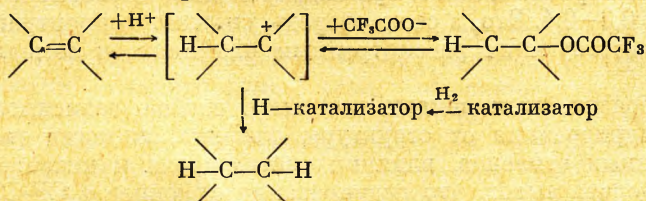
ленных олефинов увеличивается. На ионный механизм гидрирования циклогексена указывает и то, что циклогексан образуется только в среде CF_3COOH .

Из табл. 1 видно, что селективность, присущая реакции ионного гидрирования с использованием в качестве донора гидрид-иона R_3SiH , не сохраняется, т. е. гидрируются и циклогексен, и метилциклогексен. Селективное гидрирование 1-метилциклогексена нам удалось провести с использованием в качестве катализатора трифторацетата рутения. Реакционная смесь в течение процесса оставалась гомогенной, рутениевая чернь не образовывалась. В табл. 2 приведены данные по гидрированию в течение 20 час. 0,1 г олефинов в 2 мл раствора при $P_{\text{H}_2}=85$ атм. и 50°C с добавкой 0,05 г $\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_3$.

Из табл. 2 видно, что при проведении реакции в толуоле дизамещенный этилен, циклогексен, гидрируется, тогда как тризамещенный, 1-метилциклогексен, в реакцию не вступает. В CF_3COOH реакционная способность олефинов обратна. Из этих данных следует, что в указанных растворителях гидрирование олефинов протекает по разным механизмам. В толуоле имеет место обычное гомогенное гидрирование, включающее координацию олефина с атомом рутения. Известно, что рутениевые катализаторы гомогенного гидрирования весьма чувствительны к разветвлению при двойной связи и способны селективно гидрировать терминальные двойные связи (⁶). С этой точки зрения гидрирование метилциклогексена и отсутствие реакции в случае циклогексена необъяснимо и требует привлечения другого — ионного механизма гидрирования разветвленных олефинов, как в случае $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OCOCF}_3)_2$.

Так как в CF_3COOH способны существовать только третичные алкильные катионы, например метилциклогексилкарбений, и не существуют вторичные карбкатионы, циклогексилкарбений, селективность гидрирования олефинов, полученная в CF_3COOH с рутениевым катализатором, легко объяснима. Необходимо отметить, что даже тетразамещенные этилены гидрируются в этих условиях. Это первый случай гомогенного гидрирования тетразамещенных этиленов, катализируемого соединения рутения.

Таким образом, приведенные данные согласуются с ионным механизмом гомогенного гидрирования олефинов, заключающимся в том, что катализатор активирует молекулярный водород, тогда как субстрат активируется растворителем, например, кислотой, превращающей его в активный интермедиат — ион карбения.



Приведенный механизм отличается от механизма гидрирования парой $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{R}_3\text{SiH}$ тем, что в качестве донора гидрид-иона выступает не силан, а катализатор — переносчик гидрид-иона. Легкость гидрирования непредельных соединений в этом случае определяется не их склонностью к координации с атомом металла, а стабильностью соответствующих карбкатионов при данной кислотности среды. При использовании солей рутения в CF_3COOH возможно селективное гидрирование три- и тетразамещенных этиленов в присутствии олефинов, не имеющих разветвления при этиленовом атоме углерода. Такая избирательность гидрирования принципиально недостижима другими методами гомогенного гидрирования, так как основана на ином свойстве субстрата.

Гидрирование и анализ продуктов проводили, как описано ранее (⁴). $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OCOCF}_3)_2$ и $\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_3$ получали обменной реакцией соот-

ветствующих хлоридов с AgOCOCF_3 . Для получения $\text{Sn}(\text{OCOCF}_3)_2$ навеску 5 г $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в минимальном количестве горячей 5 N HCl, раствор нейтрализовали 5% раствором соды. Осадок гидроокиси олова тщательно промывали водой до отрицательной реакции на Cl^- и растворяли в 20 мл CF_3COOH . Раствор фильтровали и упаривали в вакууме. Получено бледно-желтое очень гигроскопическое вещество. Измерение H_{R} проводили путем определения индикаторного отношения $J_{\text{R}^+/\text{RON}}$, α -метилэтилцимантрилкарбинола в CF_3COOH и в смеси $\text{CF}_3\text{COOH} + \text{Sn}(\text{OCOCF}_3)_2$.

Благодарим Н. М. Лойма за предоставление образца α -метилэтилцимантрилкарбинола.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, *Synthesis*, 1974, p. 633. ² R. A. Porter, D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.*, v. 90, 41 (1975). ³ A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, v. 93, 389 (1975). ⁴ М. И. Калинин, З. Н. Парнес и др., ДАН, т. 219, 1367 (1974). ⁵ J. C. Bailar jr., H. Itatany, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1592 (1967). ⁶ B. R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, N. Y., 1973, p. 72.