

УДК 541.128:546.776

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ МЕТАТЕЗИСА ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2016 г. В. И. Быков, Б. А. Беляев, Т. А. Бутенко, Е. Ш. Финкельштейн

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: bykov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.01.2015 г.

Изучена каталитическая активность гетерогенных систем на основе галогенидов молибдена, закрепленных на поверхности силикагеля, в сочетании с кремнийорганическими сокатализаторами в модельной реакции метатезиса гексена-1 при температурах 27 и 50°C. Установлено, что при использовании в качестве сокатализаторов 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана или триэтилсилана формируются достаточно активные катализаторы. Тетраметилсилан не проявил заметной активности, в то время как тетраметилолово оказалось наиболее эффективным сокатализатором. Предложены возможные пути формирования активных центров для кремнийорганических сокатализаторов.

Ключевые слова: метатезис олефинов, кремнийорганические соединения, гетерогенные катализаторы.

DOI: 10.7868/S0028242116020064

Метатезис олефинов представляет интерес для современной нефтехимии и тонкого органического синтеза. На основе этой реакции реализовано несколько промышленных процессов [1], а также разработаны эффективные синтезы природных соединений, в частности, феромонов насекомых [2–4].

Гетерогенные каталитические системы имеют ряд технологических преимуществ по сравнению с гомогенными, в частности, позволяют проводить процесс в отсутствие растворителя и дают возможность отбирать пробы, не содержащие катализатора, что позволяет легко их анализировать с помощью ГЖХ и таким образом контролировать хемо- и стереоселективность в течение реакции [5]. Ранее нами была изучена кинетика метатезиса α -олефинов в присутствии двух- и трехкомпонентных гетерогенных каталитических систем на основе MoCl_5 или MoOSCl_4 , закрепленных на поверхности силикагеля [6–8] в сочетании с тетраметилоловом (Me_4Sn).

В настоящей работе приведены данные по активности и стабильности катализаторов в сочетании с кремнийорганическими соединениями в модельной реакции метатезиса гексена-1. Очевидно, что поиск достаточно активных кремнийорганических сокатализаторов – менее токсичных, чем оловоорганические соединения, является логичной и актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метатезис гексена-1 проводили в термостабилизированном стеклянном реакторе с магнитной мешалкой, снабженном капельной воронкой, обратным холодильником и газовой бюреткой для измерения объема, выделяющегося в процессе реакции этилена. В реактор загружали навеску катализатора, а в капельную воронку определенное количество гексена-1 и сокатализаторов, в качестве которых были испытаны 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутан, триэтилсилан и тетраметилсилан. Все операции выполняли в токе осушенного аргона особой степени чистоты. Данные, полученные волюмометрическим путем, подтверждены определением концентрации децена-5 в катализате с помощью ГЖХ-анализа.

При определенной конверсии гексена-1 катализат отделяли от катализатора и к частично дезактивированному катализатору добавляли новую, равную предыдущей, порцию гексена-1. Процедуру повторяли 2–5 раз.

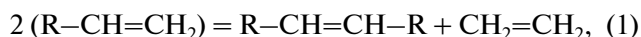
Контроль за чистотой исходного гексена-1 и используемых сокатализаторов осуществляли с помощью ГЖХ-анализа на хроматографе ЛХМ-8МД с ПИД (кварцевая капиллярная колонка 50 м × 0.2 мм, стационарные фазы – СКТФП или SE-30, газ-носитель – H_2). Анализы проводили в условиях линейного программирования температуры (12°C/мин). Масс-спектры (ЭУ) регистрировали на приборе “Finigan MAT 95 XL 70” (70 эВ). Все реакции, а также подготовку исходных соеди-

нений (гексен-1 марки х.ч. Новочеркасского завода) осуществляли в атмосфере аргона особой степени чистоты с использованием в качестве осушителей LiAlH_4 , Na или CaH_2 . Чистота исходного гексена-1 и сокатализаторов по данным ГЖХ составляла 98–99%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

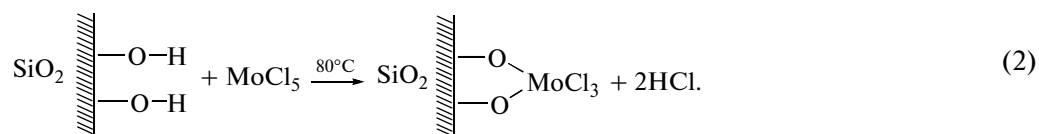
Метатезис гексена-1, впрочем как и всех других α -олефинов, протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением образования из двух молекул α -олефина одной молекулы симметрич-

ного олефина и одной молекулы этилена (реакция 1):



где $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$.

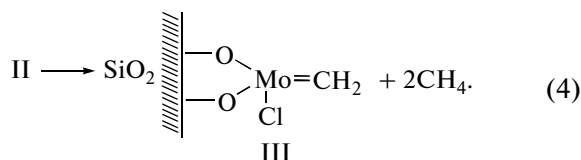
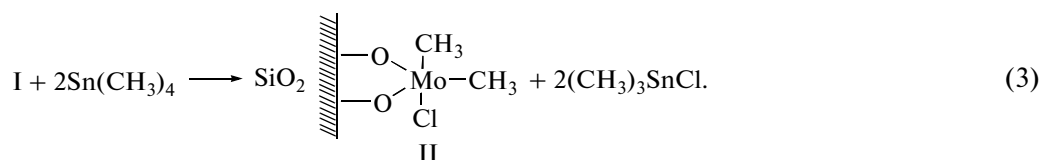
Предшественником активных центров катализатора метатезиса олефинов, в частности гексена-1, является хлорид молибдена(V), который взаимодействует с поверхностными гидроксильными группами силикагеля при 80°C с выделением двух молекул HCl на каждую молекулу MoCl_5 (реакция 2).



Можно считать, что доля атомов молибдена, связанных с тремя атомами кислорода силикагеля, весьма незначительна, поскольку для этого требуется температура выше 150°C . Если проводить закрепление при 150°C и выше, то образуются неактивные предшественники каталитических систем метатезиса. Следует отметить, что хлорид молибдена(V) при температуре 80°C взаимодействует с гидроксильными группами γ -оксида алюминия

так же, как и с SiO_2 , с выделением двух молекул HCl , однако при этом образуется неактивный образец.

При взаимодействии Me_4Sn с предшественником активного центра (реакция 3) образуется диметильное производное II, которое через α -H-элиминирование распадается с образованием первичного карбенового активного центра и метана (реакция 4).



При использовании вместо тетраметилолова тетраметилсилана реакция метатезиса не протекает. Только после обработки предшественника парами Me_4Si при 110°C образуются малоактивные и неселективные катализаторы.

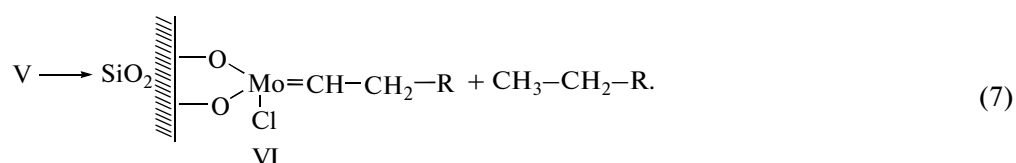
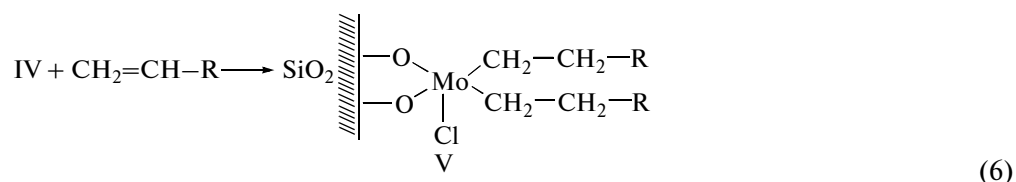
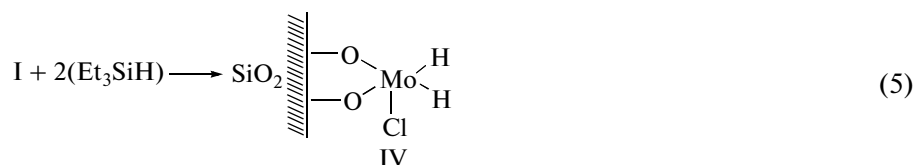
Если в качестве сокатализаторов использовать такие кремнийорганические соединения, как 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутан ($[\text{Me}_2\text{SiCH}_2]_2$) или триэтилсилан (Et_3SiH), то образуются достаточно активные сокатализаторы. В таблице представлены результаты некоторых экспериментов по метатезису гексена-1 при температурах 27 и 50°C .

Сопоставление приведенных в таблице результатов опытов показывает, что при использовании в качестве сокатализатора $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2]_2$ образуется более активная каталитическая система, чем в случае Et_3SiH . Так, 67%-ная конверсия гексена-1 достигается за 6.2 мин ($T = 27^\circ\text{C}$, $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2]_2$), а для Et_3SiH – 63%-ная конверсия за 16 мин. Каталитическая система на основе $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2]_2$ более стабильна, чем в случае Et_3SiH . Так, время достижения конверсии, указанной в табл. 1, для второй порции составляет 32 мин, а для $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2]_2$ – 13.2 мин для третьей порции гексена-1.

С помощью хроматомасс-спектрометрии установлено, что единственным продуктом взаимодействия Et_3SiH с I является триэтилхлорсилан (Et_3SiCl), количество которого близко к 2 эквивалентам по отношению к одному эквиваленту молибдена. В первой порции катализата обнаруже-

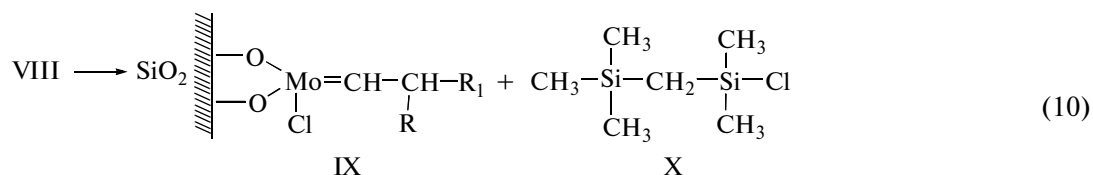
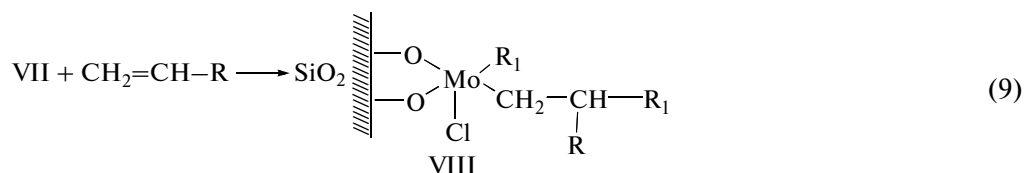
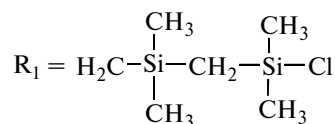
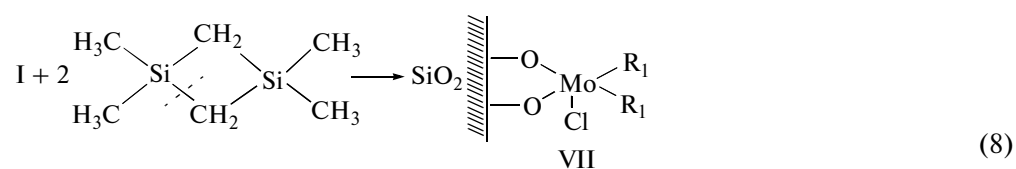
ны следы гексана. Путь к формированию активного центра в случае использования Et_3SiH в качестве сокатализатора можно представить следующими реакциями (см. ниже). Вначале происходит взаимодействие предшественника активного центра I с триэтилсиланом с образованием

дигидридного производного IV (реакция 5), к которому присоединяются две молекулы гексена-1, образуя дигексильное производное V (реакция 6). Это производное распадается через α -H-элиминирование с образованием вторичного карбенового центра и молекулы гексана (реакция 7).



Известно [9], что 1,1,3,3-тетрамethyl-1,3-диси-ацетобутан реагирует с хлоридами Ti, Zr, Hf, W и Mo с разрывом циклической связи Si-C с образованием производного VII (реакция 8), к которому присоединяется молекула гексена-1 с образованием

производного VIII (реакция 9). Это производное распадается, также как и в других случаях, через α -H-элиминирование с образованием карбенового комплекса IX и (триметилсиллил-хлордиметилсил-лил)метана X (реакция 10).



Зависимость конверсии гексена-1 от времени реакции для различных сокатализаторов при температурах 27 и 50°C

Номер порции гексена-1	Конверсия гексена-1, %		Время до указанной конверсии, мин					
			сокатализатор $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2]_2$		сокатализатор Et_3SiH		сокатализатор Me_4Sn	
			$T = 27^\circ\text{C}$	$T = 50^\circ\text{C}$	$T = 27^\circ\text{C}$	$T = 50^\circ\text{C}$	$T = 27^\circ\text{C}$	$T = 50^\circ\text{C}$
1'	63	58	—	—	16	28	—	—
2'	58	23	—	—	32	12	—	—
1	67	36	6.2	1.5	—	—	4.0	0.5
2	62	42	8.2	3.3	—	—	3.0	0.8
3	62	49	13.2	4.7	—	—	3.9	1.7
4	62	49	34.0	6.0	—	—	4.8	2.7
5	52	50	33.0	6.5	—	—	3.3	3.9

Гексен-1 : Мо : сокатализатор = 300 : 1 : 4 для всех сокатализаторов при $T = 27^\circ\text{C}$; гексен-1 : Мо : $\text{Et}_3\text{SiH} = 900 : 1 : 4$ при $T = 50^\circ\text{C}$.

Таким образом, показано что кремнийорганические сокатализаторы (1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутан, триэтилсилан) могут быть использованы для формирования достаточно активных гетерогенных катализаторов метатезиса олефинов. Тетраметилсилан, в отличие от тетраметилолова, не является сокатализатором. Предложены возможные пути формирования активных центров при использовании кремнийорганических сокатализаторов.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку РФФИ (проект № 14-03-00455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K.J., Mol J.C.* Olefin metathesis and metathesis polymerization. *Academic press*. L. 1997. P. 472.
2. *Bykov V.I., Butenko T.A., Finkelshtein E.Sh., Henderson P.T.* // *J. Mol. Catal.* 1994. V. 90. P. 111.
3. *Bykov V.I., Finkelshtein E.Sh.* // *J. Mol. Catal.* 1998. V. 133. P. 17.
4. *Bykov V.I., Butenko T.A., Petrova E.B and Finkelshtein E.Sh.* // *Tetrahedron*. 1999. V. 55. P. 8249.
5. *Быков В.И., Хмарин Е.М., Беляев Б.А., Келбакиани Л.В., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // *Нефтехимия*. 2006. Т. 46. № 2. С. 127 [*Petrol. Chemistry*. 2006. V. 46. № 2. P. 110].
6. *Быков В.И., Хмарин Е.М., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 1. С. 15.
7. *Bykov V.I., Belyaev V.A., Butenko T.A., Finkelshtein E.Sh.* // *Green Metathesis Chemistry: Great Challenges in Synthesis, Catalysis and Nanotechnology*. Ch. 10. Dordrecht: Springer Verlag. 2009. P. 115.
8. *Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51. № 4. С. 639.
9. *Беспалова Н.Б.* // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. ИНХС РАН. Москва. 2003. С. 16.