

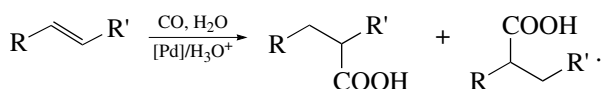
УДК 542.971.2+547.538.141+547.586.2

БЕСФОСФИНОВАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ОКСИДОМ УГЛЕРОДА

© 2005 г. О. Л. Елисеев, Н. Н. Стёпин, Т. Н. Бондаренко,
член-корреспондент РАН А. Л. Лапидус

Поступило 02.12.2004 г.

Карбоксилированием олефинов оксидом углерода в присутствии палладиевых катализаторов могут быть получены соответствующие кислоты. Реакция протекает под давлением СО и требует кислотного промотора [1–3]:



В частности, карбоксилирование стиролов позволяет получать производные гидратроповой кислоты – структурного фрагмента нестероидных жаропонижающих препаратов ибупрофена и его аналогов [4].

Одной из причин, ограничивающих применимость этой реакции, является необходимость использования лигандов, стабилизирующих палладий в растворе [5]. В качестве лигандов наиболее широко применяют фосфины. Однако они весьма дороги и токсичны. Кроме того, они постепенно разрушаются в условиях реакции. Другой проблемой, присущей не только реакциям карбоксилирования, но и вообще металлокомплексному катализу, является необходимость отделения и повторно-го использования гомогенного катализатора. Перспективным путем ее решения служит проведение синтезов в двухфазных системах, когда продукты реакции и катализатор находятся в двух жидких фазах – полярной и неполярной. Обычно полярной фазой служит вода [6], что требует использования водорастворимых комплексов металлов в качестве катализаторов. Применение в качестве полярной фазы ионных жидкостей позволяет использовать как катализаторы обычные комплексные соединения Pd, Rh и других металлов [7, 8]. Карбоксилирование олефинов в среде ионных жидкостей практически не изучено. Имеется публикация [9].

Изучая реакцию карбоксилирования олефинов в среде ионной жидкости – тетрабутиламмо-

нийбромида (ТВАВ), мы неожиданно обнаружили, что высокую каталитическую активность проявляют не только фосфиновые комплексы палладия, но и “безлигандный” палладий.

Карбоксилирование олефинов под давлением проводили в стальном реакторе емкостью 50 мл с магнитной мешалкой. Реактор обогревали электропечью. В реактор загружали 4 ммоль олефина, катализатор (0.5 мольн. %), 2 г NBu_4Br , NBu_4Cl или их смеси, кислоту (TsOH или 37%-ный водный раствор HCl) и воду. Воду добавляли в таком количестве, чтобы с учетом присутствия в растворе HCl общее ее содержание составляло 500 мольн. % на олефин. Реактор продували несколько раз СО, закрывали и термостатировали при необходимой температуре. Затем вводили СО до необходимого давления и включали мешалку. Давление в реакторе поддерживалось автоматически клапаном “после себя”. Через 2 ч реактор охлаждали до комнатной температуры, реакцию массу выгружали, экстрагировали эфиром и анализировали методом ГЖХ.

При использовании в качестве катализатора $Pd(CH_3COO)_2$ достигалась высокая, вплоть до количественной, конверсия олефинов и высокая общая селективность по целевым карбоновым кислотам (табл. 1). В реакции с алифатическими олефинами в большинстве случаев образовывалось более двух изомерных кислот. Это обусловлено миграцией двойной связи в молекуле субстрата в присутствии сильных минеральных кислот. Образующиеся изомерные олефины также подвергаются карбоксилированию.

Наиболее реакционноспособны первичные олефины. Их конверсия составляла 97% и выше, конверсия стирола – 93.5%. Выход кислот составил 83–91%. Конверсия октена-2 была несколько ниже (86%) при общем выходе кислот 82%. Тетрадецен-7 был наименее активен, его конверсия составила 62% при выходе кислот 57%. Эта закономерность – снижение реакционной способности олефина по мере увеличения количества заместителей при двойной связи – объясняется стерическими препятствиями на стадии координации олефина с палладием.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской Академии наук, Москва

Таблица 1. Карбоксилирование олефинов в присутствии $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в среде ТВАВ ($P = 5.0$ МПа, $T = 383$ К, 2 ч)

Олефин	Кислотный промотор	Конверсия, %	Выход кислот, %			Селективность по кислотам, %		
			линейная	α -метилзамещенная	всего	линейной	α -метилзамещенной	общая
Гептен-1	HCl	100	41.8	40.0	91.1	41.8	40.0	91.1
Октен-1	»	100	42.2	38.2	88.4	42.2	38.2	88.4
Октен-2	»	86.2	14.9	42.9	81.9	17.3	49.8	95.0
Нонен-1	»	98.6	42.4	38.4	91.1	43.0	38.9	92.4
Децен-1	»	99.7	44.2	37.8	90.5	44.3	37.9	90.8
»	TsOH	98.6	41.0	34.0	86.0	41.6	34.5	87.2
Гексадецен-1	HCl	97.4	37.6	39.8	88.9	38.6	40.9	91.3
Тетрадецен-7	»	61.8	–	55.9*	57.2	–	90.5*	92.6
»	TsOH	55.3	–	47.5*	49.5	–	85.9*	89.5
Стирол**	HCl	93.5	41.0	42.0	83.0	43.9	44.9	88.8

* α -Гексилпеларгоновая кислота.

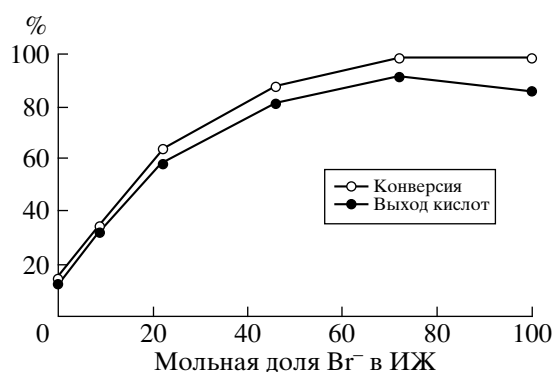
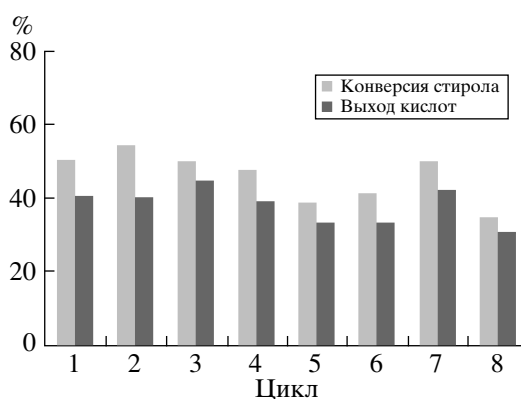
** В реакционную смесь добавлен гептан.

В качестве кислотного промотора мы испытывали HCl и TsOH. Выходы кислот несколько выше в присутствии HCl. Так, при карбоксилировании децена-1 выход кислот составил 90.5 и 86% в присутствии HCl и TsOH соответственно, при карбоксилировании тетрадецена-7 – 57 и 49.5% соответственно (табл. 1). В условиях избытка в системе сильно координирующего бромид-иона роль аниона кислоты-промотора неясна. Это требует дальнейших исследований.

На основании имеющихся литературных данных можно предположить, что палладий стабилизируется в ионной жидкости путем образования 16-электронных комплексов типа $[\text{NBu}_4]^+[\text{L}_2\text{PdHal}]^-$ [10]. Природа галогенид-иона должна сказываться на каталитической активности комплекса. Для проверки этого предположения мы провели серию опытов в присутствии тетрабутиламмонийхлорида (ТВАС), а также смесей ТВАВ–ТВАС разного состава. Действительно, при карбоксилировании

децена-1 выход кислот оказался функцией от содержания в системе бромид-иона (рис. 1). В присутствии ТВАС конверсия олефина составляла только 15% при выходе кислот 12.5%. При добавлении в систему ТВАВ (общая масса ионной жидкости одна и та же) конверсия и выход увеличивались, достигая максимальных значений при мольной доле Br^- 0.7 (рис. 1).

В опытах по карбоксилированию стирола мы показали, что каталитическая система $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ –ТВАВ–HCl может быть использована многократно без потери активности. После каждого цикла реакционную массу экстрагировали эфиром. Экстракт содержал продукты карбоксилирования и непрореагировавший стирол. Катализатор же оставался в системе и после прибавления свежей порции стирола, воды и гептана и сохранял активность в течение 7–8 опытов (рис. 2).

**Рис. 1.** Карбоксилирование децена-1 в смеси ТВАВ–ТВАС.**Рис. 2.** Многократное использование каталитической системы карбоксилирования стирола.

Таким образом, мы показали, что карбоксилирование олефинов протекает с высокими выходами в среде ИЖ в присутствии Pd-катализатора, не содержащего фосфиновых лигандов. Преимуществом предложенной каталитической системы является возможность легко отделять продукты от катализатора и использовать ее многократно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mullen A. In: *New Synthesis with Carbon Monoxide*. B.: Springer, 1980. P. 243.
2. Hohn A. In: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. Weinheim: VCH, 1996. P. 138.
3. Ланидус А.Л., Пирожков С.Д. // *Успехи химии*. 1989. Т. 58. В. 2. С. 197–233.
4. Rieu J.-P., Boucherle A., Cousse H., Mouzin G. // *Tetrahedron*. 1986. V. 42. № 15. P. 4095–4131.
5. Гулевич Ю.В., Бумагин Н.А., Белецкая И.П. // *Успехи химии*. 1988. Т. 57. В. 4. С. 529–561.
6. Bertiux F., Monflier E., Castanet Y., Morteux A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999. V. 143. P. 11–22.
7. Gordon C.M. // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 222. P. 101–117.
8. Olivier-Bourbigou H., Magna L. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 182–183. P. 419.
9. Zim D., de Souza R.F., Dupont J., Monteiro A.L. // *Tetrahedron Lett.* 1998. V. 39. № 39. P. 7071–7074.
10. Calo V., Giannoccaro P., Nacci A., Monopoli A. // *J. Organomet. Chem.* 2002. V. 645. P. 152–155.