

УДК 542.962:542.973:546.74-386

ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

© 2008 г. А. Р. Эльман, А. Е. Батов

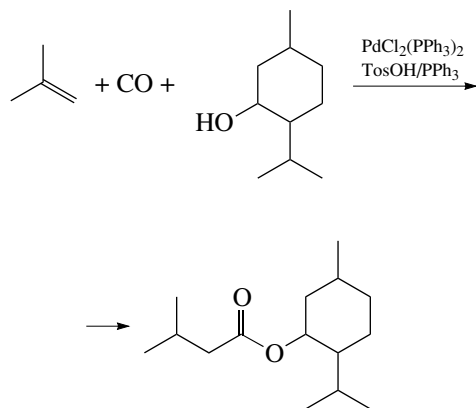
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: alexandr@spektr-ttt.ru

Поступила в редакцию 12.02.2007 г.

Реакция гидрокарбоксилирования α -олефинов с получением карбоновых кислот может быть осуществлена в присутствии растворенного комплекса $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ при относительно низких давлениях CO (до 0.8 МПа) с хорошим выходом продуктов: так, гексен-1 в растворе уксусной кислоты превращается в смесь энантовой и 2-метилкапроновой кислот с выходом более 40%. Мольное соотношение изомеров близко к единице, однако при низких давлениях CO преобладает продукт нормального строения. В выбранных условиях катализатор активен только в присутствии донора водорода (гидрохинон, водород), при этом активность комплекса Ni существенно повышается в результате предварительной выдержки реакционной массы под давлением водорода в отсутствие CO. При температуре 170°C и составе газовой смеси 0.8 МПа CO и 3.2 МПа H_2 катализатор совершает 28.5 “оборотов”, а его активность составляет 4.8 ч^{-1} .

Наиболее распространенными катализаторами процессов получения карбоновых кислот карбонилированием олефинов (гидрокарбоксилирование) являются комплексы палладия общей формулы PdL_n , в частности, $\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2$ (где X – ацидолиганд: галоген, карбоксилат и т.п.) [1, 2]. Эти катализаторы позволяют проводить реакции карбонилирования в весьма мягких условиях (0.1–1.0 МПа CO, 100–130°C), причем добавки органических сульфокислот, широко используемые в последнее время, значительно активируют Pd-катализаторы [3–6]. Полученные результаты, а также разработка простого способа регенерации растворенного комплекса палладия [7] позволили успешно осуществить промышленное освоение процесса, в том числе производство метилизовалерата карбонилированием изобутилена (реакция (I)) для получения субстанции валидола мощностью до 27 т/год (1995 г.) [8–10].



В то же время, соединения никеля значительно дешевле соединений палладия и часто проявляют высокую активность в катализе сходных процессов: гидрировании ненасыщенных соединений, сочетании и кросс-сочетании, карбонилировании ацетиленов и ряде других. Определенное значение, по-видимому, имеет и электронное строение металла: уместно вспомнить, что комплексы металлов-аналогов (по Периодической системе элементов) осуществляют однотипные процессы с высокой скоростью. Например, соединения Fe и Ru известны как активные катализаторы процесса Фишера–Тропша и селективного карбонилирования спиртов, а Co и Rh – классические катализаторы гидроформилирования олефинов [11, 12].

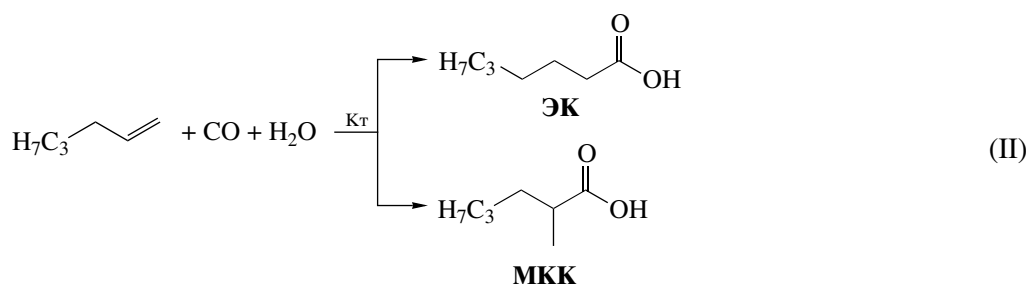
Карбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и его соли были одними из первых катализаторов получения карбоновых кислот карбонилированием олефинов [13, 14], однако в очень жестких условиях: 20–40 МПа, 250–300°C. С тех пор катализ этих процессов комплексами Ni практически не развивался.

В 1971 г. опубликованы результаты использования комплексов никеля $\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2$ (где X – галоген) в качестве катализаторов реакции гидрокарбоксилирования пропилена (II) при относительно низком давлении CO (0.2–2.5 МПа) [15]. За 6 ч общий выход масляной и изомасляной кислот достигал 76.1%; селективность по каждому изомеру, однако, была невысокой и в основном составляла около 50% (*n*-/*изо*- = 1:1). Активность комплексов увеличивалась в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, и в сравнимых условиях “частота оборотов” катализатора (отношение числа молей продукта к числу молей катализатора в единицу времени) менялась

от 3.4 до 6.0 ч⁻¹. Дополнительные лиганды не применяли, однако в качестве добавки использовали гидрохинон (ГХ); мольные соотношения компонентов для NiCl₂(PPh₃)₂ (Ni) составляли П/ГХ/Ni = 420 : 1 : 4.

Представляло интерес понять причину столь заметной активности фосфингалогенидных комплексов никеля, а также развить возможности

применения Ni-катализаторов в процессах карбонилирования олефинов с целью разработки экономически более эффективных катализаторов селективного получения карбоновых кислот или их производных в мягких условиях. Процесс изучали на примере карбонилирования гексена-1 (Г-1) с получением энантовой (ЭК) и 2-метилкапроновой (МКК) кислот:



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидрохинон очищали путем возгонки; гексен-1 перегоняли при атмосферном давлении, собирая фракцию при температуре 63–65°C. Комплекс NiCl₂(PPh₃)₂ фирмы “Acros” и остальные реагенты использовали без дополнительной очистки.

Опыты проводили в стеклянном реакторе, помещенном в стальной термостатируемый автоклав с пробоотборником, по методике [8]. Компоненты реакционной смеси загружали в реактор, помещали его в автоклав, который герметизировали, продували газом и создавали необходимое давление. Затем включали перемешивание и обогрев; момент достижения рабочей температуры считали началом реакции. Опыты проводили при следующих условиях: концентрация NiCl₂(PPh₃)₂ 3.08 × 10⁻² моль/л, гексена-1 – 2.16 моль/л, воды – 2.16 моль/л; растворитель – уксусная кислота (16.6 мл); температура 170°C; время проведения реакции 6 ч.

Природа продуктов реакции была установлена методом хромато-масс-спектрометрии (электронный удар) на приборе PolarisQ фирмы “Thermo Finnigan” с использованием капиллярной колонки Thermo TR-5ms (25 м × 0.25 мм) при следующих условиях: расход газа-носителя (гелий) 1 мл/мин, программирование температуры колонки от 40 (изотерма 5 мин) до 320°C со скоростью 20°C/мин, деление потока 1:100, температура испарителя 250°C, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Пробы реакционной массы анализировали методом газо-жидкостной хроматографии с использованием насадочной колонки и носителя, содержащего 3 % H₃PO₄ и пропитанного 10 % полиэтиленгликолядипината, по методике [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно были проведены эксперименты с использованием гидрохинона в условиях, близких к опубликованным [15] (0.8 МПа СО, 170°C). При соотношении Г-1/ГХ/Ni = 140 : 1 : 2 за 6 ч общий выход энантовой и 2-метилкапроновой кислот составил менее 1%. Образование других продуктов не наблюдалось. Для сравнения был проведен опыт в тех же условиях без ГХ, однако комплекс NiCl₂(PPh₃)₂ оказался полностью неактивным. К сожалению, нам не удалось воспроизвести результаты работы [15].

Хотя система ГХ/NiX₂(PPh₃)₂ проявила весьма заметную активность, роль гидрохинона в работе [15] не обсуждается. Известно [16], что ГХ является достаточно сильным восстановителем. Если предположить, что в его присутствии происходит образование гидридных комплексов никеля, активирующих олефин, следовало проверить влияние водорода, вызывающего образование гидридных комплексов в различных каталитических процессах с участием соединений переходных металлов [17]. Известно также, что активация водорода комплексами Pd в апротонных средах для процессов карбонилирования олефинов считается вполне возможной [18]. Сильное повышение активности системы PdCl₂(PPh₃)₂/PPh₃ водородом наблюдалось и для процесса гидрокарбалкокислирования изобутилена в отсутствие *para*-толуолсульфокислоты [8].

Кинетические зависимости накопления кислот при использовании синтез-газа состава СО/H₂ = 1:1 и общем давлении 1.6 МПа представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, добавление водорода к СО позволяет осуществлять процесс образования кислот С₇ с заметными скоростями: за 6 ч их суммар-

ный выход достиг 6.85%, а активность катализатора составила 0.8 ч^{-1} . При этом, как и в присутствии гидрохинона [15], соотношение изомеров (*n*-/*изо*-) близко к единице. Альдегиды обнаружены не были. Далее все эксперименты проводили в смесях CO/H_2 . Результаты представлены в табл. 1.

С ростом давления синтез-газа состава $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ (опыты 1–4) общий выход кислот проходит через максимум и при давлениях CO выше 1.4 МПа составляет уже менее 1%. С ростом парциального давления CO при постоянном P_{H_2} (опыты 5, 2, 6, 7) общий выход кислот уменьшается, и при давлениях выше 1.6 МПа реакция не идет. В то же время, увеличение парциального давления водорода (опыты 1 и 5, а также 2, 8 и 9) заметно повышает выход кислот; при этом активность катализатора возрастает до 2.7 ч^{-1} (опыт 9).

Полученные результаты показали, что присутствие водорода, не входящего в уравнение реакции (II), существенно повышает активность катализатора, вероятно, за счет формирования каталитически активных комплексов. Для проверки этого предположения были проведены сравнительные эксперименты с предварительной выдержкой реакционной массы под давлением водорода (4.0 МПа, 25°C , 17 ч, без перемешивания). Результаты приведены в табл. 2.

Из сравнения результатов табл. 1 и 2 следует, что предварительная выдержка реакционной смеси в водороде значительно (в 2–3 раза) повышает активность катализатора (опыты 8 и 8', а также 9 и 9'). Таким образом, в изученных условиях предварительная активация катализатора водородом позволила довести его активность до 4.8 ч^{-1} (опыт 9'); при этом "число оборотов" катализатора составило 28.5. Такая активность, конечно, не является пределом с учетом незавершенности процесса во времени (рис. 1), а также роста выхода продуктов реакции с увеличением давления водорода

Таблица 1. Зависимость показателей реакции от парциальных давлений CO и H_2

№ опыта	Давление CO , МПа	Давление H_2 , МПа	<i>n</i> -/ <i>изо</i> -	Выход кислот, %
1	0.5	0.5	1.05	5.27
2	0.8	0.8	1.05	6.85
3	1.4	1.4	0.52	0.88
4	2.0	2.0	0.69	0.98
5	0.4	0.8	1.30	8.24
6	1.6	0.8	–	0
7	3.2	0.8	–	0
8	0.8	1.6	0.70	8.94
9	0.8	3.2	0.84	22.69

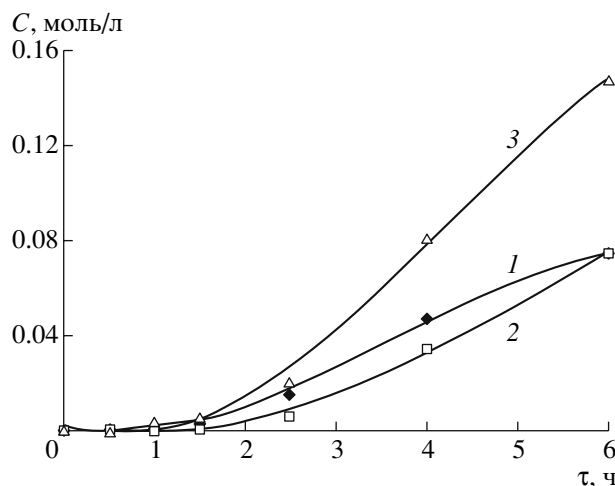
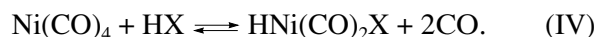


Рис. 1. Накопление кислот C_7 во времени: 1 – ЭК, 2 – МКК, 3 – сумма кислот.

(табл. 1 и 2). В то же время, предварительная выдержка реакционной массы в синтез-газе (20 атм CO и 20 атм H_2 , 25°C , 17 ч) и дальнейшее проведение реакции в условиях опыта 8 (или 8') привели даже к снижению активности катализатора, по-видимому, в результате длительного воздействия CO : выход кислот составил 6.11%, а отношение *n*-/*изо*- – 0.67.

Хорошо известное для реакций карбонилирования тормозящее действие CO и наблюдавшееся ускорение процесса водородом объясняется, по-видимому, природой комплексов, формируемых под действием этих газов. Литературные данные показывают, что в рассматриваемых условиях могут образоваться карбонильные комплексы никеля, в частности, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (зафиксированы методом EXAFS) [19] и гидридные комплексы HNiL_n [20, 21]:



Координационно-насыщенный комплекс $\text{Ni}(\text{CO})_4$ не способен к активации олефина и, очевидно, не принимает участие в каталитическом цикле. Более того, образование $\text{Ni}(\text{CO})_4$ может вызывать уменьшение концентрации активных

Таблица 2. Влияние предварительной выдержки реакционной массы под давлением H_2 на показатели процесса

№ опыта	Давление CO , МПа	Давление H_2 , МПа	<i>n</i> -/ <i>изо</i> -	Выход кислот, %
2'	0.8	0.8	0.80	9.40
10	0.4	1.2	1.21	27.87
8'	0.8	1.6	1.10	32.41
9'	0.8	3.2	1.14	40.69

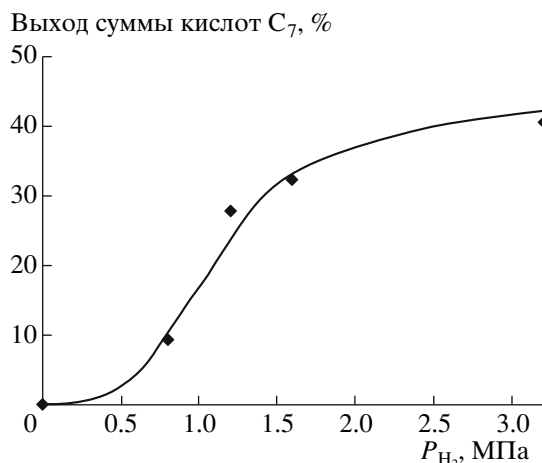
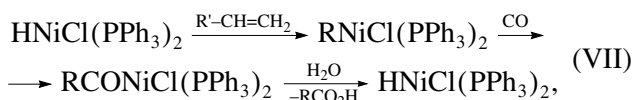


Рис. 2. Зависимость общего выхода кислот от парциального давления H₂.

форм катализатора аналогично тому, как это происходит в случае карбониллов Co и Rh [22]:



Вместе с тем, гидридные комплексы никеля, по-видимому, могут образоваться и под действием водорода [23], поскольку в исследованной нами системе отсутствует сильная протонная кислота. Процесс (II) может протекать по механизму Бреслоу–Хека [12], например, по схемам (VI) и (VII):



где R=R'–CH₂–CH₂–.

Если предположить, что скорость гидрокарбок-сирования гексена-1 определяется концентрацией HNiCl(PPh₃)₂, то зависимость выхода кислот от парциального давления водорода в ходе опытов (табл. 2) при неизменном значении P_{H₂} выдержки (4.0 МПа), свидетельствует об обратимости стадии (VI) и быстром установлении равновесия.

С другой стороны, тормозящее действие CO (табл. 1), а также относительно низкий выход продуктов после выдержки в синтез-газе (20 атм CO и 20 атм H₂) – 6.11% – свидетельствуют об образовании неактивных координационно-насыщенных карбониллов никеля. Отсутствие лигандов, способных вытеснить CO из Ni(CO)₄, а также его относительная стабильность [24], по-видимому, и явились причинами чрезвычайно жестких условий, в которых ранее проводили процессы карбонилирования олефинов с использованием этого комплекса в качестве предшественника катализатора [13, 14]. Известно, например, что в отсутствие протонных кислот образование активных

комплексов никеля из Ni(CO)₄ в водных или спиртовых растворах крайне затруднено [20]. Длительное воздействие CO может приводить также к образованию неактивных многоядерных карбонильных кластеров Ni [25].

Отсутствие каталитической активности NiCl₂(PPh₃)₂ в отсутствие гидрид-иона (в наших экспериментах) свидетельствует о неспособности этого комплекса к формированию соответствующих гидридов при взаимодействии с CO и водой, в отличие, например, от комплексов Pd(II) [18, 26, 27].

В опытах с предварительной активацией катализатора (табл. 2) выход кислот C₇ с увеличением парциального давления H₂ растет по “кривой с насыщением” (рис. 2). Поскольку другие продукты, кроме кислот, не были обнаружены, то с учетом обратимости стадии (VI) можно предположить, что замедление роста активности катализатора связано с приближением к максимально возможной концентрации гидридных комплексов никеля HNiL_n при выбранных условиях экспериментов (температура, растворитель и т.п.).

Таким образом, для активации комплекса NiCl₂(PPh₃)₂ и его использования в качестве катализатора процесса карбонилирования олефинов необходим донор водорода (гидрид-ионов), способствующий образованию гидридных комплексов никеля; их формирование в данном процессе требует дальнейшего изучения.

Авторы благодарят профессора О.Н. Темкина и профессора В.Ф. Швеца за полезное обсуждение данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект № 3494).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsuji J. // New J. Chem. 2000. V. 24. № 3. P. 127.
2. Bianchini C., Mantovani G., Meli A., Oberhauser W., Brüggeller P., Stampfl T. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. № 5. P. 690.
3. Чепайкин Е.Г., Безрученков А.П., Беньев А., Йо Ф. // Изв. РАН, Сер. хим. 1989. № 3. С. 743.
4. Крон Т.Е., Петров Э.С. // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 6. С. 412.
5. Vavasory A., Toniolo L., Cavinato G. // J. Mol. Catal. A. 2003. V. 191. № 1. P. 9.
6. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севастьянова Н.Т., Носова Н.М. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 381.
7. Эльман А.Р., Цуканов И.А., Антонова Н.Н., Зарытовский В.М. // Тез. докл. XVIII Междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. М., 2006. Ч. II. С. 251.
8. Эльман А.Р., Матвеев В.А., Сливинский Е.В., Локтев С.М. // Хим.-фарм. журн. 1990. Т. 24. № 3. С. 47.

9. Суербаев Х.А., Цуканов И.А., Эльман А.Р., Жубанов К.А. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 7. С. 1189.
10. Пат. 2053997 РФ, 1996.
11. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир, 1987. 248 с.
12. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия, 1987. 248 с.
13. Pino P., Piacenti F., Bianchi M. // Organic Syntheses via Metal Carbonyls. N.-Y. 1977. V. 2. P. 233.
14. Fell B. // Fette, Seifen, Anstrichmittel. 1974. V. 76. № 5. P. 193.
15. Kunichika S., Sakakibara Y., Okamoto T., Takagi K. // Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 1971. V. 49. № 3. P. 122.
16. Физер Л., Физер М. Органическая химия. М.: Химия, 1970. Т. II. С. 295.
17. Маквиллин Ф. Дж. Гомогенное гидрирование в органической химии. М.: Химия, 1980. 160 с.
18. Drent E., Budzelaar P.H.M. // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 2. P. 663.
19. Ohyama S. // Appl. Catal. A. 1999. V. 181. № 1. P. 87.
20. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. С. 100.
21. Tolman C.A., Faller J.W. Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes / Ed. Pignolet L.H. N.-Y.: Plenum Press, 1983. P. 13.
22. Эльман А.Р., Куркин В.И., Сливинский Е.В., Локтев С.М. // Нефтехимия. 1990. Т. 30. № 1. С. 46.
23. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976. С. 363.
24. Баев А.К. Структура и энергетика карбониллов металлов. М.: Выш. школа, 1986. С. 42.
25. Longoni G., Chini P., Lower L.D., Dahl L.F. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 17. P. 5034.
26. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 4. С. 103.
27. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. М.: Мир, 1989. Т. 1. С. 180.