

Посвящается академику РАН  
Илье Иосифовичу Моисееву в связи с его юбилеем

## ПРОЯВЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОАЛЛИЛИРОВАНИЯ НОРБОРНАДИЕНА АЛЛИЛФОРМИАТОМ

© 2019 г. С. А. Дураков<sup>1</sup>, Р. С. Шамсиев<sup>1</sup>, В. Р. Флид<sup>1, \*</sup>, А. Е. Гехман<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.01.2019 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 04.02.2019 г.

Аллилирование норборнадиена аллилформиатом в присутствии палладиевых каталитических систем имеет ряд особенностей, связанных с различными направлениями  $\beta$ -гидридного переноса в ключевых интермедиатах, который может осуществляться с участием аллильного, норборненильного или формильного фрагментов. С помощью дейтерированных реагентов установлены значение кинетического изотопного эффекта и природа лимитирующей стадии в реакции гидроаллилирования норборнадиена.

**Ключевые слова:** норборнадиен, аллилформиат, ацетат палладия, аллилирование, гидроаллилирование, гомогенный металлокомплексный катализ, гидридный перенос, кинетический изотопный эффект

**DOI:** 10.1134/S0453881119030043

### ВВЕДЕНИЕ

Давно ставшие классическими работы И.И. Моисеева и сотр. в значительной степени стимулировали формирование нового направления – металлокомплексного катализа. Информация о механизме каталитических реакций позволяет направленно воздействовать на важнейшие характеристики процесса – активность катализатора, состав продуктов, селективность, и тем самым расширять ассортимент базовых мономеров и полупродуктов, улучшать технико-экономические показатели процесса. Принципы, методы и подходы металлокомплексного катализа оказались чрезвычайно привлекательными для решения проблем селективности различного уровня. В полной мере это относится к выдающимся достижениям в области химии и строения  $\eta^3$ -аллильных комплексов переходных металлов [1–3].  $\eta^3$ -Аллильные комплексы палладия являются прекурсорами, катализаторами или ключевыми интермедиатами во многих реакциях с участием диеновых углеводородов, в том числе бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена (норборнадиена, (НБД)) [4–6]. В каталитической химии НБД особое место занимают реакции с аллилкарбоксила-

тами, в частности, аллилформиатом (АФ), катализируемые комплексными соединениями никеля и палладия с фосфорорганическими лигандами [7–14]. Так, взаимодействие НБД и АФ в присутствии системы “ацетат палладия–трифенилфосфин в ацетонитриле” приводит к продуктам **1–4** (схема 1).

Принципиальные отличия при образовании соединений **1–3** и **4** связаны с направлениями гидридного переноса. В первом случае (для **1–3**) аллильная группа, присоединяясь к НБД в виде фрагмента  $C_3H_4$ , теряет атом водорода (окислительное аллилирование). При реализации другого направления, ведущего к появлению 5-аллилнорборнена-2 (**4**), осуществляется гидроаллилирование НБД (восстановительное аллилирование, молекула НБД формально присоединяет фрагмент  $C_3H_6$ ). Особенность поведения Pd-фосфиновой системы проявляется в том, что она катализирует оба процесса. Это обстоятельство является важным при изучении вариативности гидридного переноса – ключевой стадии, определяющей проблему селективности.

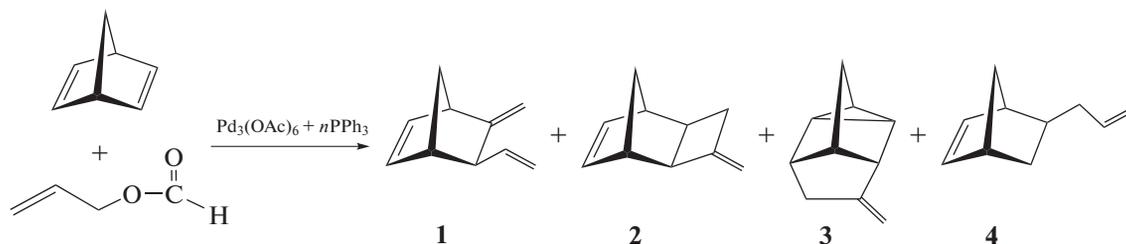


Схема 1. Каталитическое аллилирование НБД аллилформиатом.

Ранее нами были исследованы закономерности гидридного переноса с использованием дейтерированных реагентов – аллилацетата ( $C_3D_5OAc$ ) и АФ с различным типом замещения водорода атомами дейтерия –  $C_3H_5OC(O)D$ ,  $C_3D_5OC(O)H$  и  $C_3D_5OC(O)D$  [15, 16]. Установлено не только положение всех дейтериевых меток в продуктах **1–4**, но и направления гидридного переноса при их образовании. Показано, что реакции имеют общую природу и связаны с разрывом связи С–Н, находящейся в  $\beta$ -положении относительно атома металла.  $\beta$ -Гидридный перенос может протекать с участием аллильного, норборненильного или формильного фрагментов. Тем не менее, ответ на вопрос о природе лимитирующей стадии и значениях кинетического изотопного эффекта (КИЭ) остается дискуссионным. В ряде работ высказывались предположения, что именно стадии гидридного переноса лимитируют протекание всего каталитического цикла, однако экспериментальные подтверждения получены не были [16, 17]. В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение природы лимитирующей стадии в реакции гидроаллилирования НБД методом меченых атомов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали АФ, НБД и аллиловый спирт с чистотой не менее 99.5%, а также муравьиную кислоту –  $D_2$  с содержанием дейтерия не менее 99%.

Дейтерозамещенный АФ синтезировали этерификацией муравьиной кислоты  $DCOOD$  и аллилового спирта  $C_3H_5OH$ . После перегонки собирали фракцию с  $T_{кип} = 82.5–83^\circ C$ . Выход продукта составлял 75%. Состав дейтерозамещенного АФ и его чистоту контролировали методами ЯМР и хромато-масс-спектрометрии. После дополнительной очистки содержание целевого продукта составляло не менее 98%.

Источник палладия  $Pd_3(OAc)_6$  получали по известной методике [19]. Трифенилфосфин фирмы “Aldrich” перекристаллизовывали в атмосфере азота из смеси метанол–хлороформ (объемное соотношение равно 4 : 1; 15 мл смеси на 1 г  $PPh_3$ ). Ацетонитрил перед опытом перегоняли над  $P_2O_5$ .

Реакции проводили в атмосфере аргона при температурах 25 и  $60^\circ C$  в термостатированном вакуумируемом реакторе, снабженном магнитной мешалкой и устройством для отбора проб.

Ход процесса контролировали методом ГХ с помощью хроматографа Кристалл ПМ-2000, (“Хроматэк”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Agilent J&W HP-50+ (“Agilent Technologies”, США). Идентификацию продуктов осуществляли методами хромато-масс-спектрометрии на хромато-масс-спектрометре Automass-120 (“Delsi-Neromag”, Франция) с капиллярной колонкой CPS CP-Sil 5 CB в режиме электронного удара, диапазон сканирования  $m/z$  равен 15–300, скорость сканирования – 1 скан за 300 мс, энергия ионизации – 70 эВ. При анализе и интерпретации масс-спектров использовали стандартные базы данных и данные работ [16, 20, 21]. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  регистрировали на спектрометре DPX 300 (“Bruker”, Германия), рабочая частота 300.13 МГц для ядер  $^1H$  и 75.033 МГц для ядер  $^{13}C$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предполагаемый механизм реакций аллилирования и гидроаллилирования НБД, учитывающий образование основных продуктов, был предложен в работе [16] (схема 2).

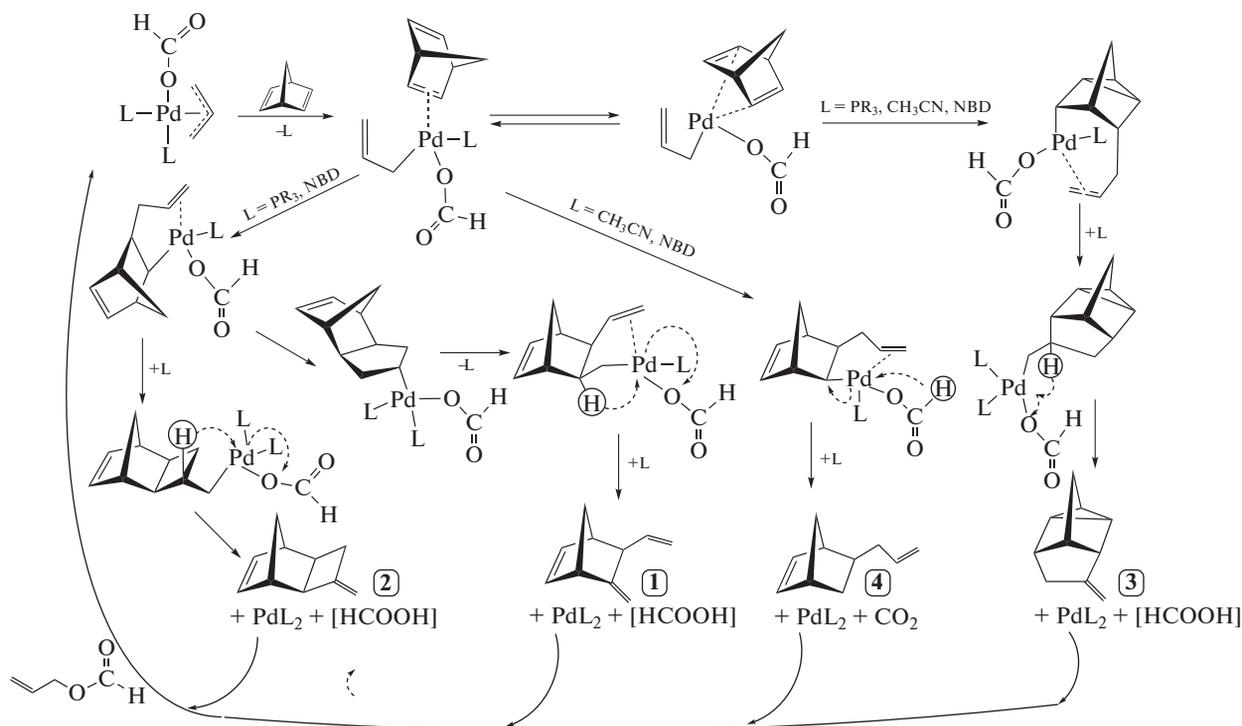


Схема 2. Механизм каталитического аллилирования НБД.

Маршруты, приводящие к каждому из соединений 1–4, включают в себя обязательную стадию β-гидридного переноса. Природа атомов водорода, участвующих в этих стадиях, существенно различна, а сами параллельные маршруты связаны общим материальным балансом и могут быть сопряженными. В таких случаях бывает целесообразно упростить реакционную систему, исключив из нее ряд направлений. Про-

ведение гидроаллилирования НБД с применением безлигандной палладиевой системы (прекурсор – Pd<sub>3</sub>(OAc)<sub>6</sub> в ацетонитриле) позволяет получать 4 с селективностью выше 95%. Стереохимия его формирования определяется исключительно направлением экзо-атаки β-гидридного переноса по отношению к норборненовому кольцу (схема 3).

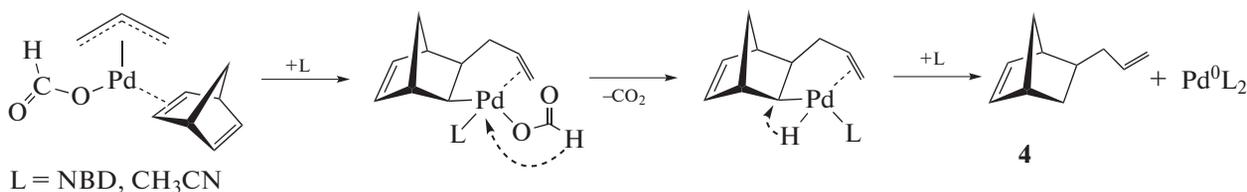


Схема 3. Механизм образования 5-аллилнорборнена-2.

В этой стадии участвует формильный атом водорода. Поэтому для оценки КИЭ использовали обычный и дейтерированный по формильной группе АФ (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OC(O)H и C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OC(O)D). Первая серия экспериментов заключалась в их совместном участии в реакции для создания конкурентных условий. Оценку КИЭ осуществляли путем сопоставления концентраций продуктов 4 и его дейтерированного аналога 4-D<sub>1</sub>, образующих-

ся параллельно в присутствии каталитической системы Pd<sub>3</sub>(OAc)<sub>6</sub> и с применением равных количеств АФ и АФ-D<sub>1</sub> (1/2 C<sub>НБД</sub><sup>0</sup> = C<sub>АФ</sub><sup>0</sup> = C<sub>АФ-D1</sub><sup>0</sup> = 0.25 моль л<sup>-1</sup>).

Полагая, что механизм реакции не изменяется при использовании различных изотопов, образование продуктов 4 и 4-D<sub>1</sub> должно описываться одинаковыми кинетическими уравнениями. То-

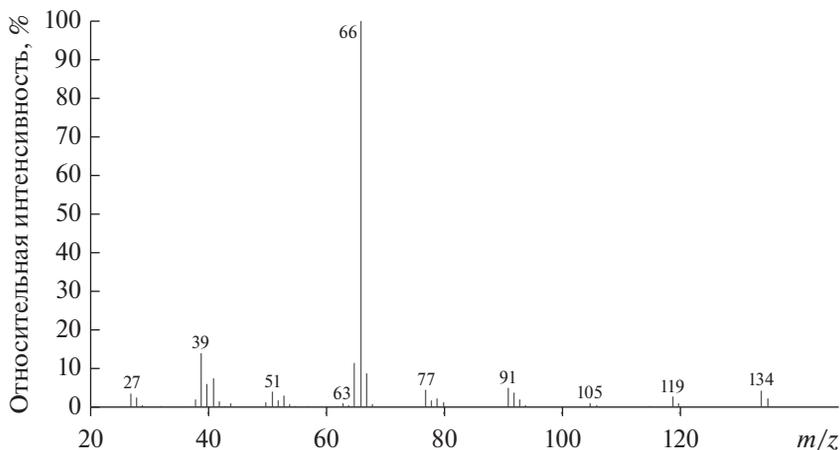


Рис. 1. Масс-спектр смеси продуктов **4** и **4-D<sub>1</sub>**.

гда отношение концентраций продуктов будет постоянным во времени и равным отношению наблюдаемых констант скорости (уравнение (1)).

$$\text{КИЭ} = \frac{C_{4\text{H}}}{C_{4\text{D}}} = \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}}, \quad (1)$$

где КИЭ – величина кинетического изотопного эффекта;  $k_{\text{H}}$  и  $k_{\text{D}}$  – наблюдаемые константы скорости;  $C_{4\text{H}}$ ,  $C_{4\text{D}}$  – концентрации продуктов **4** и **4-D<sub>1</sub>**.

Соединения **4** и **4-D<sub>1</sub>** хроматографически практически не различимы ввиду близости состава (отличие в молекулярных массах равно единице). Для анализа их концентраций в реакционных растворах использовали метод деконволюции спектров ГХ-МС в программе AMIDIS. Метод позволяет обработать масс-спектр смеси (рис. 1) с помощью алгоритма, предназначенного для извлечения желаемого сигнала или сигналов из экспериментальных данных (рис. 2).

Рассчитанные значения отношений  $m/z$  в характеристических ионах продуктов **4** и **4-D<sub>1</sub>** (134/135, 119/120, 91/92) совпадают между собой с

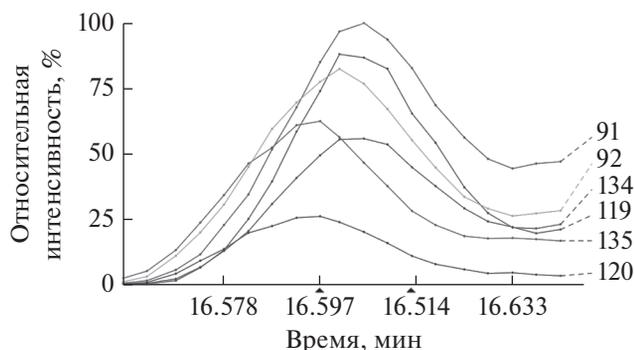


Рис. 2. Деконволюция сигналов, соответствующих характеристическим ионам, в смеси продуктов **4** и **4-D<sub>1</sub>**.

погрешностью, не превышающей 10%, что дает возможность оценить соотношения концентраций продуктов **4** и **4-D<sub>1</sub>**. Полученное значение КИЭ составляет  $2.2 \pm 0.2$ .

Во второй серии экспериментов исследования с участием  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{H}$  и  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{D}$  проводили отдельно в полностью идентичных условиях, минимизирующих образование побочных продуктов: двойного аллилирования НБД, его гидрирования и гидроформилирования. Для этого АФ брали в некотором недостатке (10%) по отношению к НБД. С этой же целью концентрации продуктов определяли при низких конверсиях реагентов (не выше 5%). Время начинали отсчитывать сразу после завершения индукционного периода. Из данных, полученных при обработке зависимостей, следует, что значение КИЭ =  $2.3 \pm 0.2$  (рис. 3).

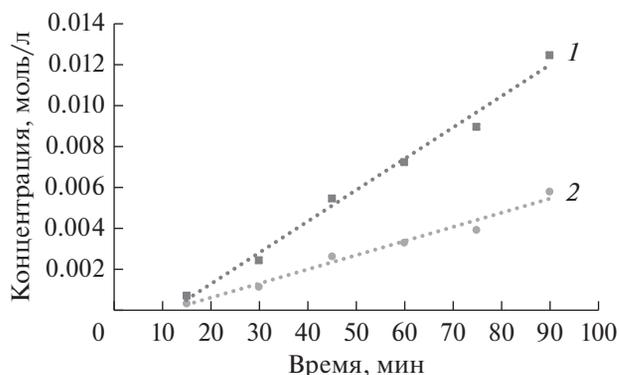


Рис. 3. Зависимость соотношения продуктов гидроаллилирования НБД **4** (1) и **4-D<sub>1</sub>** (2) от времени на катализаторе  $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ . Мольное отношение  $C_{\text{НБД}}^0$  :  $C_{\text{Pd}}^0 = 100 : 1$ ,  $C_{\text{НБД}}^0 = 0.275 \text{ моль л}^{-1}$ ,  $C_{\text{АФ}}^0 = C_{\text{АФ-D1}}^0 = 0.250 \text{ моль л}^{-1}$ ; растворитель – ацетонитрил,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты, полученные в двух сериях экспериментов, полностью совпадают. Достаточно высокое значение КИЭ (больше 1.4) подтверждает гипотезу о предпочтительности разрыва формильной С–Н-связи на лимитирующей стадии процесса [18]. Это означает, что  $\beta$ -гидридный перенос является лимитирующей стадией в каталитическом цикле механизма гидроаллилирования НБД в присутствии соединений палладия. Такой вывод не следует, однако, распространять на закономерности образования продуктов окислительного аллилирования НБД **1–3**, для которых природа лимитирующей стадии может оказаться иной. Совместное применение изотопных и кинетических методов позволит в будущем ответить на этот вопрос.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00463).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моисеев И.И., Федоровская Е.А., Сыркин Я.К.* // Журн. неорг. химии. 1959. Т. 4. С. 2641.
2. *Cornils B., Herrmann W.A., Muhler M., Wong C.* / Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia, 4 Volume set Completely Revised and Enlarged Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2013. P. 79.
3. *Cornils B., Herrmann W.A., Beller M., Paciello R.* / Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes, Third Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2017. P. 1366
4. *Флид В.Р., Манулик О.С., Белов А.П., Григорьев А.А.* // Металлоорганическая химия. 1991. Т. 4. С. 864.
5. *Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1169.
6. *Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Толстиков Г.А.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 65.
7. *Эфрос И.Е., Евстигнеева Е.М., Колесникова А.А., Флид В.Р.* // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. С. 103.
8. *Tsukada N., Sato T., Inoue Y.* // Tetrahedron Lett. 2000. №. 41. P. 4181.
9. *Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р.* // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. С. 188.
10. *Евстигнеева Е.М., Флид В.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т. 57. С. 823.
11. *Шамсиев Р.С., Флид В.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. Т. 62. С. 2301.
12. *Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р., Столяров И.П., Козицына Н.Ю., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. Т. 53. С. 1292.
13. *Столяров И.П., Гехман А.Е., Моисеев И.И., Колесников А.Ю., Евстигнеева Е.М., Флид В.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2007. Т. 56. С. 309.
14. *Шамсиев Р.С., Тхиен Ха Нгок, Флид В. Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. Т. 62. С. 1553.
15. *Флид В.Р., Дураков С.А., Морозова Т.А.* // Изв. АН. Сер.хим. 2016. Т. 65. С. 2639.
16. *Дураков С.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р., Гехман А.Е.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. С. 2234.
17. *Флид В.Р., Дураков С.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. С. 469.
18. *Chen Y., Rotarie J.P., Newhouse T.R.* //J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 5875.
19. *Столяров И.П., Демина Л.И., Черкашина Н.В.* // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56. С. 1611.
20. *Аль Хазраджи А.Х., Крылов А.В., Куликова М.В., Флид В.Р., Ткаченко О.Ю.* // Тонкие хим. технол. 2016. Т. 11. № 6. С. 70.
21. *Флид В.Р., Дураков С.А., Морозова Т.А., Чешков Д.А., Кацман Е.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. С. 1335.