

УДК 542.97:547.514:547.256.2

КИНЕТИКА Zr-КАТАЛИЗИРУЕМОГО ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ И АЦЕТИЛЕНОВ В РЕАКЦИИ ДЖЕМИЛЕВА

© 2020 г. И. Р. Рамазанов^a, *, Р. Н. Кадикова^a^aИнститут нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН, просп. Октября, 141, Уфа, 450075 Россия

*e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

Поступила в редакцию 11.02.2019 г.

После доработки 27.07.2019 г.

Принята к публикации 18.09.2019 г.

Изучена кинетика и хемоселективность превращения 1-октена и 4-октена в условиях реакции циклоалюминирования под действием Et_3Al в присутствии каталитического количества Cp_2ZrCl_2 в гексане при различных температурах и соотношениях реагентов. Установлено, что проведение реакции циклоалюминирования при повышенной температуре (40°C) и эквимольном соотношении не предельного соединения (4-октена и 1-октена) и Et_3Al улучшает хемоселективность образования алуминациклопентанов и алуминациклопентенов, а также значительно сокращает ее продолжительность. Получены количественные характеристики реакционной способности ряда олефинов и ацетиленов, в том числе функционально замещенных.

Ключевые слова: алумациклопентаны, алумациклопентены, индукционный период, температурный эффект, циклоалюминирование, циклическое карбоалюминирование

DOI: 10.31857/S0453881120010098

ВВЕДЕНИЕ

Zr-катализируемое взаимодействие олефинов и триэтилалюминия, известное как реакция циклоалюминирования олефинов по Джемилеву [1, 2], впервые было открыто в 1989 г. и с тех пор широко использовалось для получения циклических алюминийорганических интермедиатов из разнообразных олефинов, ацетиленов и алленов, в том числе функционально замещенных. Высокая реакционная способность алуминациклопентанов и алуминациклопентенов позволила разработать эффективные однокатализаторные синтезы пятичленных сера-, селен- [3, 4] и фосфорсодержащих [5, 6] гетероциклов и спиросоединений [7, 8]. В ходе исследования реакции циклоалюминирования функционально замещенных ацетиленов нами была установлена существенная роль температурного эффекта. Так, реакция с пропаргиловыми спиртами проходила только при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ [9]. В связи с этим возник вопрос о роли вышеуказанного эффекта в циклоалюминировании олефинов и ацетиленов и о его влиянии на хемоселективность реакции. В настоящей работе нами изучалась кинетика превращения 1-октена и 4-октена в условиях реакции Джемилева при различных температурах и соотношениях реагентов (схема 1),

а также реакционная способность ряда олефинов и ацетиленов, в том числе функционально замещенных.

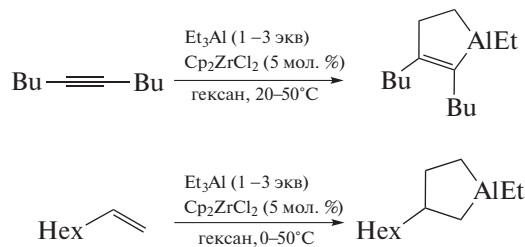


Схема 1. Циклоалюминирование 4-октена и 1-октена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и материалы

В работе использовали 98% Et_3Al (ОАО “Редкинский опытный завод”). Для создания инертной атмосферы использовали аргон марки “чистый” (ГОСТ 10157-73). Исходные реагенты 1-октен и 4-октен коммерчески доступны.

Методы анализа и физико-химическое исследование

Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе HRGC 5300 Mega Series (“Carlo Erba”, Италия), стеклянная капиллярная колонка Ultra-1 (“Hewl-

Сокращения: Химические сдвиги (δ).

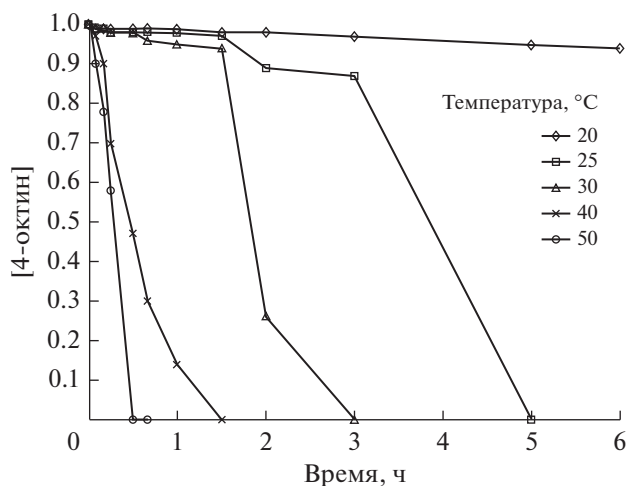


Рис. 1. Зависимость концентрации 4-октина от времени при различных температурах в условиях реакции циклоалюминирования. Гексан, [4-октин] = 0.4 М, [Et₃Al] = 1.2 М, [Cr₂ZrCl₂] = 0.02 М.

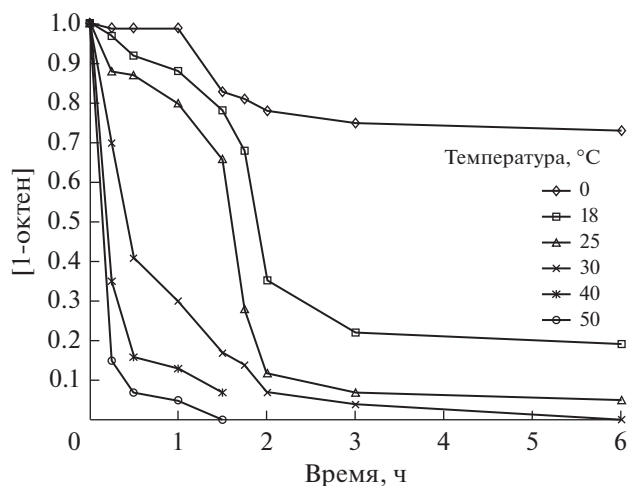


Рис. 2. Зависимость концентрации 1-октена от времени при различных температурах в условиях реакции циклоалюминирования. Гексан, [1-октен] = 0.4 М, [Et₃Al] = 1.2 М, [Cr₂ZrCl₂] = 0.02 М.

ett Packard”, США), 25 × 0.2 мм, пламенно-ионизационный детектор, рабочая температура 50–170 °С, газ-носитель — гелий.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Avance-400 (“Bruker”, Германия) с рабочей частотой 100.62 МГц для ¹³C и 400.13 МГц для ¹H. При регистрации спектров ЯМР ¹H и ¹³C в качестве внутреннего стандарта использовали SiMe₄ и CDCl₃ соответственно. Химические сдвиги (δ) даны в м. д. Элементный состав соединений определяли с помощью прибора CARLO ERBA-1106 (“Carlo Erba”, Италия). Выходы продуктов находили методом ГЖХ продуктов гидролиза соответствующих алюминийорганических соединений с использованием внутреннего стандарта.

Кинетическое исследование реакции циклоалюминирования

В стеклянный реактор объемом 50 мл, помещенный в водяную баню с температурой 40 °С и установленный на магнитной мешалке, в атмосфере аргона последовательно загружали 2 ммоль олефина или ацетилена, 0.1 ммоль (0.028 г) Cr₂ZrCl₂, 5 мл гексана, 6 ммоль Et₃Al и перемешивали при заданной температуре. ГХ-анализ продуктов гидролиза проводили через 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 и 480 мин после загрузки реагентов.

Исследование хемоселективности реакции циклоалюминирования 1-октена и 4-октина

В стеклянный реактор объемом 50 мл, помещенный в водяную баню с температурой 40 °С и установленный на магнитной мешалке, в атмосфере аргона последовательно загружали 2 ммоль

1-октена или 4-октина, 0.1 ммоль (0.028 г) Cr₂ZrCl₂, 5 мл гексана, заданное количество Et₃Al (2, 4 или 6 ммоль) и перемешивали при заданной температуре (20, 25 или 40 °С). К реакционной массе приливали 5 мл гексана, при охлаждении реактора в ледяной бане добавляли по каплям 3 мл D₂O и отфильтровывали от выпавшего осадка. Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl₂ и концентрировали в вакууме. Индивидуальные продукты выделяли на колонке с силикагелем. Элюент: этилацетат–гексан (1 : 10 → 1 : 5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально изучали кинетику превращения 1-октена и 4-октина в условиях реакции циклоалюминирования: [4-октин или 1-октен] = 0.4 М, [Et₃Al] = 1.2 М, [Cr₂ZrCl₂] = 0.02 М, гексан, температура 25 °С (рис. 1 и 2). В этих условиях кинетическая кривая изменения концентрации исходного ненасыщенного соединения (1-октена или 4-октина) имеет область индукционного периода длительностью 2–3 ч. Для достижения 95% конверсии 4-октина и 1-октена требовалось не менее 5 ч. При температуре 0 °С концентрация исходного 4-октина практически не изменялась даже через 24 ч после начала реакции. Для завершения реакции при 20 °С в случае 4-октина требовалось не менее суток.

Длительность индукционного периода каталитической реакции связана с временем установления стационарной концентрации интермедиатов, участвующих в каталитическом цикле. Повышение температуры проведения реакции может уско-

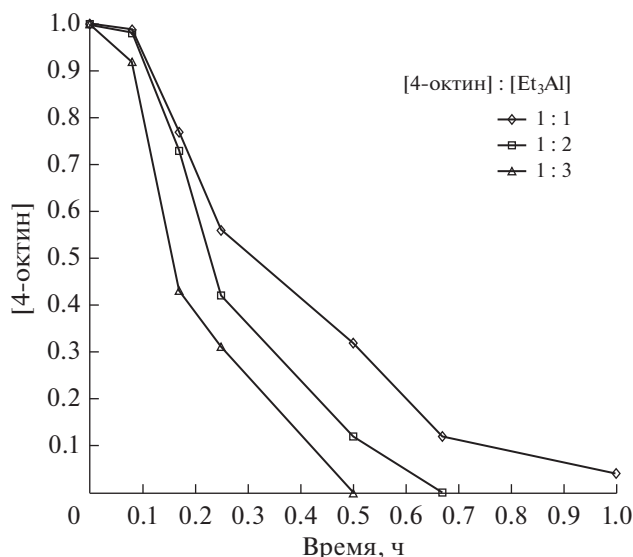


Рис. 3. Зависимость концентрации 4-октина от времени при различных мольных соотношениях октина-4 и Et_3Al . Температура реакции 40°C , $[\text{4-октин}] = 0.4 \text{ M}$, $[\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2] = 0.04 \text{ M}$, $[\text{Et}_3\text{Al}]$ равна 0.4 (1), 0.8 (2) и 1.2 M (3).

рить этот процесс и уменьшить продолжительность индукционного периода. Действительно, при температуре 40°C и приведенном выше соотношении реагентов реакция значительно ускоряется (рис. 1 и 2). Следует отметить, что изменение характера кинетической кривой в реакции с 4-октином происходит в интервале температур $30\text{--}40^\circ\text{C}$, а с 1-октеном — $25\text{--}30^\circ\text{C}$.

Использование пятикратного избытка Et_3Al по отношению к 4-октину при комнатной температуре (22°C) не приводит к заметному уменьшению индукционного периода реакции. В то же время при повышенной температуре (40°C) и рационально обоснованном эквимольном соотно-

шении 4-октина и Et_3Al реакция проходит за 1 ч с конверсией ацетилена $>95\%$ (рис. 3).

Следует отметить, что механизм циклоалюминирования олефинов и ацетиленов был ранее детально рассмотрен в работах Джемилаева и Негитши [11, 12]. Однако до сих пор влияние температуры на скорость реакции не изучалось и не обсуждалось. Согласно недавнему теоретическому исследованию реакции циклоалюминирования пропена-1 [12] стадии формирования Cr_2ZrEt_2 и цирконациклопропана являются лимитирующими для всего процесса. Более ранее экспериментальная работа [13] также подтверждает вывод о том, что скорость образования цирконациклопропанового интермедиата контролирует скорость реакции циклометаллирования. Так, при смешении Cr_2ZrCl_2 и Et_3Al в мольном соотношении 1 : 2 в ЯМР-ампуле максимальная концентрация цирконациклопропанового интермедиата была зарегистрирована примерно через 20 мин после начала реакции при температуре $20\text{--}25^\circ\text{C}$. В описанных нами каталитических условиях скорость генерирования цирконоценовых интермедиатов должна быть ниже. Таким образом, логично связать длительность индукционного периода рассматриваемой каталитической реакции со скоростью формирования цирконациклопропанового интермедиата и продолжительностью установления его стационарной концентрации в реакционной системе.

Поскольку реакция циклоалюминирования сопровождается образованием побочных продуктов, было изучено влияние температуры и соотношения реагентов на хемоселективность превращения. Известно, что в ходе каталитического циклоалюминирования дизамещенных ацетиленов наряду с алюминачиклопент-2-енами получают также продукты карбоалюминирования, гидроалюминирования и циклической димеризации (схема 2) [10, 11].

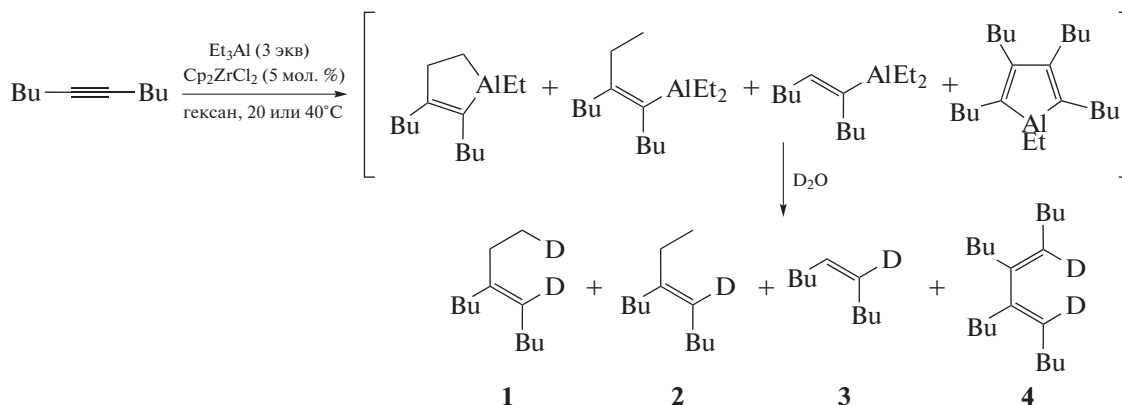


Схема 2. Каталитическое циклоалюминирование 4-октина.

Таблица 1. Влияние температуры проведения реакции и молярного соотношения [4-октин] : [Et₃Al] на состав продуктов дегидролиза реакционной смеси

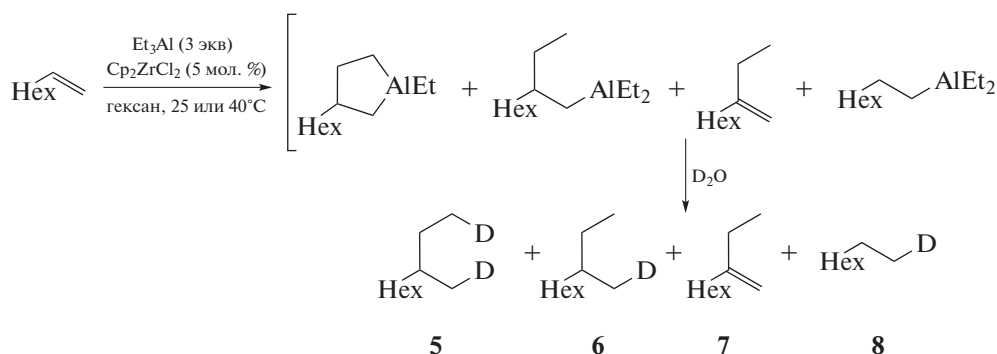
Температура, °C	Время, ч	Соотношение [4-октин] : [Et ₃ Al]	Выход 1 , %	Выход 3 , %	Выход 4 , %
20	18	1 : 3	65	26	9
40	2	1 : 1	74	12	14
40	2	1 : 2	59	19	22
40	2	1 : 3	54	21	25

Таблица 2. Влияние температуры проведения реакции и молярного соотношения [1-октен] : [Et₃Al] на состав реакционной смеси

Температура, °C	Время, ч	Соотношение [1-октен] : [Et ₃ Al]	Выход 5 , %	Выход 8 , %
20	8	1 : 3	73	27
40	2	1 : 1	78	22
40	2	1 : 2	72	28
40	2	1 : 3	71	29

При использовании эквимольных количеств 5-децина и Et₃Al при 40°C заметно возрастает селективность реакции по алуминациклопент-2-ену и уменьшается доля побочных продуктов (табл. 1). Увеличение содержания продукта гидроалюминирования 5-децина при применении 3 экв Et₃Al можно связать с наличием примеси гидрида алюминия Et₂AlH в Et₃Al в количестве ~5% (оценивали по спектру ЯМР ¹H коммерческого образца

Et₃Al). Количество продуктов карбоалюминирования, оцениваемое по спектрам ЯМР ¹³C, во всех случаях не превышало 5%. Аналогичное исследование было проведено и для 1-октена. Согласно [12] катализируемое Cr₂ZrCl₂ взаимодействие α-олефинов с Et₃Al проходит с преимущественным образованием алуминациклопентанов, однако в реакционной массе обнаруживали также продукты карбоалюминирования, гидроалюминирования и метилалканы (схема 3) [13].

**Схема 3.** Каталитическое циклоалюминирование 1-октена.

Установлено, что при проведении реакции при 40°C и эквимольном соотношении 1-октена и Et₃Al хемоселективность превращения по алуминациклопентану несколько увеличивается по сравнению со стандартными условиями проведения реакции ([1-октен] : [Et₃Al] = 1 : 3, 23°C). Кроме того, значительно сокращается время проведения реакции (табл. 2). Доля продуктов карбоалюминирования и метилалканов, оцениваем

ая по спектрам ЯМР ¹³C, во всех случаях не превышала 5%. Таким образом, проведение реакции циклоалюминирования при повышенной температуре (40°C) и эквимольном соотношении не предельного соединения (4-октина и 1-октена) и Et₃Al улучшает хемоселективность образования алуминациклопентанов и алуминациклопентенов, а также значительно сокращает ее продолжительность.

Таблица 3. Относительная реакционная способность ряда олефинов и ацетиленов в условиях реакции циклоалюминирования*

Олефин	$k_{\text{отн.}}$	Ацетилен	$k_{\text{отн.}}$
1-Октен	1	1-Октин	1
α -Аллилнафталин	0.22	Фенилацетилен	0.53
Стирол	0.18	4-Октин	0.17
Аллилбензол	0.15	Бутил(триметилсилил)ацетилен	0.09
Норборнен	0.05	Октил(триметилсилил)ацетилен	0.06
Триметилвинилсилан	0.01		

* Условия реакции: 40°C, гексан, [алкен или алкин] = 0.4 М, [Et₃Al] = 1.2 М, [Cp₂ZrCl₂] = 0.02 М.

Для количественной оценки влияния природы заместителя при кратной связи на реакционную способность олефина или ацетилена в условиях реакции циклоалюминирования нами в аналогичных условиях при постоянной температуре (40°C) была изучена кинетика превращения ряда ненасыщенных соединений (табл. 3). ГХ-анализ продуктов гидролиза проводили через 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 мин после загрузки реагентов. Относительную реакционную способность определяли по соотношению величины времени полупревращения 1-октена или 1-октина ко времени полупревращения олефинового или ацетиленового субстрата. Из анализа кинетических кривых превращения ряда ненасыщенных соединений было установлено, что реакционная способность олефинов в условиях реакции циклоалюминирования падает в ряду: 1-октен > α -аллилнафталин > > стирол > аллилбензол > норборнен > триметилвинилсилан, а ацетиленов — в ряду: 1-октин > > фенилацетилен > 4-октин > бутил(триметилсилил)ацетилен > октил(триметилсилил)ацетилен. Таким же образом оценивали относительную реакционную активность функционально замещенных ацетиленов в изучаемой реакции. При постоянной температуре (40°C) изучали кинетику превращения 1-гексина, 5-децина, 2-гептинола, 3-октинола, 2-гептинил(диметил)амин в реакции с Et₃Al (3 мольных эквивалента) в присутствии Cp₂ZrCl₂ (20 мол. % по отношению к ацетилену) в растворе гексана ([ацетилен] = 0.2 М, [Et₃Al] = 0.6 М, [Cp₂ZrCl₂] = 0.04 М). Установлено, что реакционная способность ацетиленовых соединений уменьшается в ряду: 1-гексин (2.7) > > 5-децин (1.0) > гептинил(диметил)амин (0.5) > > 3-октинол (0.2) > 2-гептинол (0.1). Наименьшую активность в исследуемой реакции проявил алкилзамещенный пропаргиловый спирт. Следует отметить, что приведенную оценку реакционной способности функционально замещенных ацетиленов не следует воспринимать как характеристику активности тройной связи в вышеупомянутых соединениях по отношению к реакции циклоалюминирования, поскольку часть Et₃Al идет на

взаимодействие с гидроксильной группой и комплексацией с атомом азота или кислорода. Кроме того, наряду с процессом циклоалюминирования проходят побочные реакции гидроалюминирования и изомеризации промежуточных циркон-циклопентенов (в случае алкилзамещенных пропаргиловых спиртов). Аналогичное исследование, проведенное в отношении функционально замещенных олефинов в одинаковых условиях (40°C, [олефин] = 0.2 М, [Et₃Al] = 0.2 М, [Cp₂ZrCl₂] = 0.02 М), показало, что в целом введение атома азота, серы или кислорода в состав ненасыщенного соединения уменьшает его относительную реакционную способность в ряду: 1-октен (1.0) > 3-(гептилсульфанил)-1-пропен (0.21) > *трет*-октилаллиламин (0.18) $\approx$ 1-децен-4-ол (0.17).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами впервые обнаружен индукционный период в реакции циклоалюминирования алкилзамещенных олефинов и ацетиленов. Установлено, что при повышении температуры проведения реакции циклоалюминирования алкил-, фенилзамещенных и кремнийорганических олефинов и ацетиленов до 40°C продолжительность индукционного периода существенно сокращается. Были получены количественные характеристики реакционной способности ряда олефинов и ацетиленов, в том числе функционально замещенных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00817), а также государственного задания ИНК УФИЦ РАН по темам АААА-А19-119022290007-9, АААА-А19-119022290008-6 (2019–2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарев А.П., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 207.
2. Ибрагимов А.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. № 6. С. 715.
3. D'yakonov V.A. Dzhemilev reaction in organic and organometallic synthesis. New York: Nova Science Publishers, 2010. 96 p.
4. D'yakonov V.A., Ibragimov A.G., Khalilov L.M., Makarov A.A., Timerkhanov R.K., Tuktarova R.A., Trapeznikova O.A., Galimova L.F. // Chem. Heterocycl. Compd. 2009. V. 45. P. 317.
5. D'yakonov V.A., Tuktarova R.A., Islamov I.I., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. // Steroids. 2016. V. 108. P. 77.
6. D'yakonov V.A., Makhmatkhanova A.L., Agliullina R.A., Dilmukhametova L.K., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. // Beilstein J. Org. Chem. 2016. V. 12. P. 406.
7. D'yakonov V.A., Makhmatkhanova A.L., Dilmukhametova L.K., Agliullina R.A., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. // Organometallics. 2014. V. 34. P. 221.
8. Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Федюшкин И.Л., Анаников В.П., Еремин Д.Б., Гордеев Е.Г., Белецкая И.П., Аверин А.Д., Боцкарев М.Н., Трифонов А.А., Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Егоров М.П., Верещагин А.Н. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 5. С. 393.
9. D'yakonov V.A., Trapeznikova O.A., de Meijere A., Dzhemilev U.M. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 5775.
10. Рамазанов И.Р., Кадикова Р.Н., Джемилев У.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 1. С. 96.
11. Negishi E.-i., Kondakov D.Y., Choueiry D., Kasai K., Takahashi T. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 9577.
12. Tyumkina T.V., Islamov D.N., Parfenova L.V., Karchevsky S.G., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. // Organometallics. 2018. V. 37. P. 2406.
13. Балаев А.В., Парфенова Л.В., Губайдуллин И.М., Русаков С.В., Спивак С.И., Халилов Л.М., Джемилев У.М. // Докл. АН. 2001. Т. 381. № 3. С. 364.
14. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Zolotarev A.P. // Mendeleev commun. 1992. V. 2. P. 135.
15. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарев А.П., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1990. № 12. С. 2831.
16. Parfenova L.V., Gabdrakhmanov V.Z., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 3725.

Kinetics of Zr-Catalysed Cycloalumination of Alkenes and Alkynes in the Dzhemilev Reaction

I. R. Ramazanov^{1,*} and R. N. Kadikova¹

¹Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences,
141 Prospekt Oktyabrya, Ufa, 450075 Russian Federation

*e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

Received February 11, 2019; revised July 27, 2019; accepted September 18, 2019

The kinetics and chemoselectivity of cycloalumination of 1-octene and 4-octyne with Et₃Al in the presence of a catalytic amount of Cp₂ZrCl₂ in hexane at various temperatures and reagent ratios was studied. It was found that carrying out the cycloalumination reaction at 40°C and using the equimolar ratio of unsaturated compound (4-octyne and 1-octene) and Et₃Al improves the chemoselectivity of aluminacyclopentane and aluminacyclopentene formation and also significantly reduces its duration. Quantitative characteristics of the reactivity of a number of alkenes and alkynes, including functionally substituted ones, were obtained.

Keywords: aluminacyclopentanes, aluminacyclopentenenes, induction period, temperature effect, cycloalumination, cyclic carboalumination