

М.С. Барри,  
Т.А. Морозова,  
Д.А. Орлов,  
А.В. Крылов

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ $\eta^3$ -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ ДИЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

УДК 541.124; 541.128; 541.49; 546.98.

**И**сследованы кинетики образования и окисления гидроксилсодержащих  $\eta^3$ -аллильных комплексов палладия на основе изопрена и сорбиновой кислоты в водных и водно-ацетоновых растворах в присутствии хлорид-ионов. Установлено наличие равновесия между  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  и аллильным комплексом в реакциях образования. Исследование реакционной способности  $\eta^3$ -аллильных комплексов было проведено в реакциях окисления *p*-бензохиноном в присутствии DC1. В указанных условиях одновременно с окислением протекает реакция протодеметаллирования аллильного комплекса. Установлено, что в реакционной системе протекает, как непосредственное окисление  $\eta^3$ -аллильного комплекса, так и прямое окисление диеновых производных с образованием продуктов различного строения. Определены кинетические и термодинамические характеристики исследуемых реакций.

Одним из важнейших направлений металлокомплексного катализа является окисление ненасыщенных, в частности диеновых, соединений в ценные кислородсодержащие продукты (ненасыщенные карбонильные соединения, спирты, диолы, простые и сложные эфиры, гетероциклические соединения фуранового ряда). Для реализации этих процессов весьма эффективными являются каталитические системы на основе солей Pd(II), в которых в роли ключевых интермедиатов выступают  $\eta^3$ -аллильные комплексы [1]. Условия образования, строение и реакционная способность  $\eta^3$ -аллильных комплексов – это три основных фактора, которые определяют направление и селективность различных превращений исходных субстратов. Знание этих факторов позволяет целенаправленно осуществлять

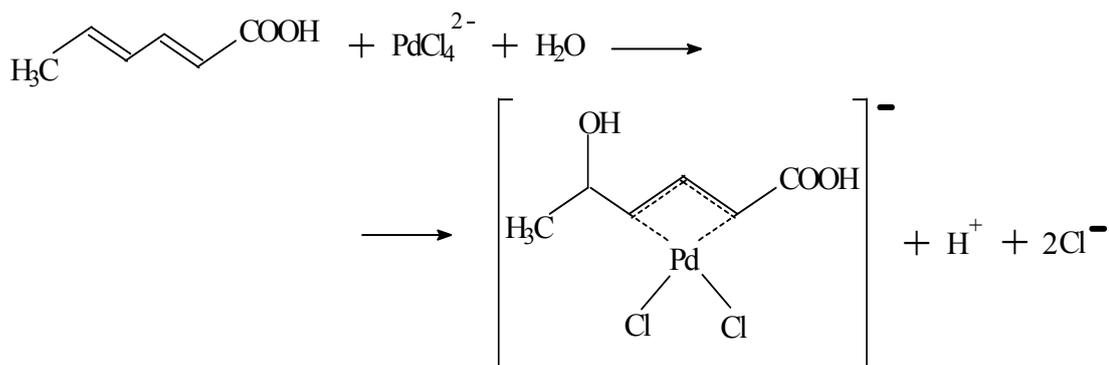
поиск оптимальных условий для проведения реакций и получать продукты заданного строения.

Имеющиеся в литературе сведения по окислению сопряженных диеновых производных посвящены, в первую очередь, процессам глубокого окисления под действием молекулярного кислорода, пероксидных соединений, хромата, дихромата и перманганата калия. При этом образуются предельные кислоты, альдегиды, лактоны; зачастую реакция сопровождается расщеплением углеродной цепи.

В то же время известно, что при каталитическом окислении сопряженных диеновых углеводородов под действием *n*-бензохинона или  $\text{H}_2\text{O}_2$ , протекающем через промежуточное образование  $\eta^3$ -аллильных комплексов палладия, основными первичными продуктами являются непредельные диолы [2]. Природа полярной группы, возникающей при  $\beta$ -углеродном атоме аллильных комплексов [3], определяется тем, в какой среде проводится синтез. Для получения комплексов с OH-группой в аллильном лиганде, необходимо провести реакцию в водной или в водно-органической среде. В качестве Pd-содержащего реагента может быть использован хлорид палладия, существующий в водной среде в присутствии избытка хлорид-ионов в виде комплексного иона  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ .

В настоящей работе выделены и исследованы комплексы палладия на основе изопрена и сорбиновой кислоты.

Взаимодействие сорбиновой кислоты с  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  в присутствии хлорид-ионов в водном растворе описывается стехиометрическим уравнением:



Водные растворы  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  имеют характерную окраску, что позволяет использовать для исследования кинетики реакции спектрофотометрический метод. Полученные результаты исследования были подтверждены данными по потенциометрии и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии.

Исследование кинетики образования гидроксилсодержащего  $\eta^3$ -аллильного комплекса палладия проводили в водных и водно-ацетоновых растворах в

присутствии хлорид-ионов. Реакцию проводили в термостатированном статическом реакторе, смешивая предварительно растворы  $\text{PdCl}_2$  в присутствии  $\text{NaCl}$  и диенового производного.

Как видно из кинетических кривых (рис.1), в реакции с участием сорбиновой кислоты при больших временах контакта устанавливается равновесие между  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  и  $\eta^3$ -аллильным комплексом.

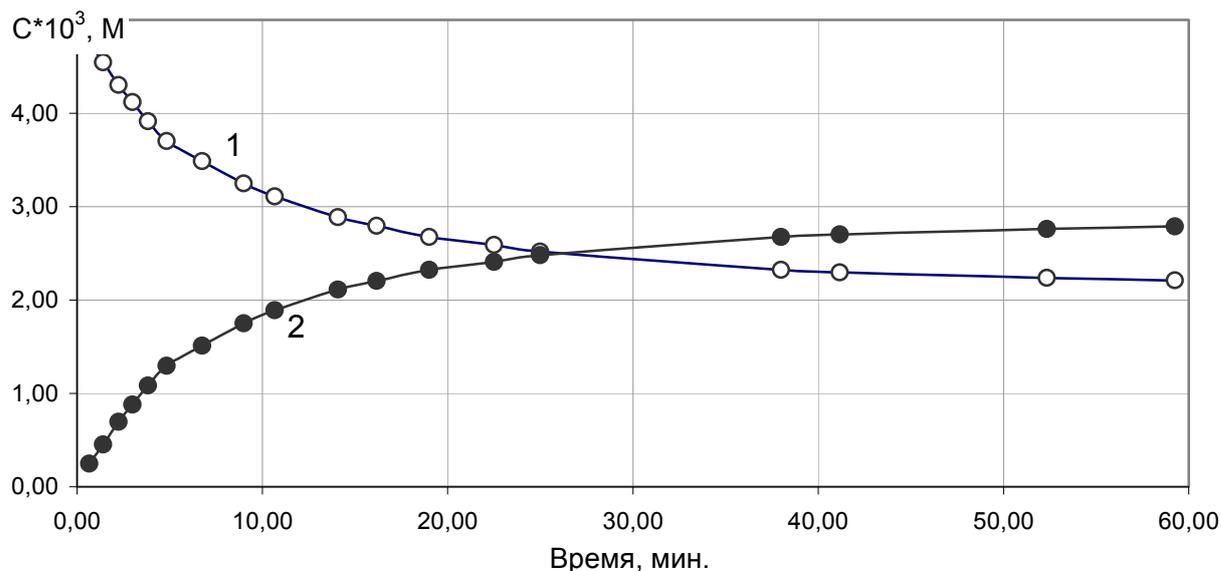


Рис. 1. Кинетика образования аллильного комплекса на основе сорбиновой кислоты: кинетические кривые (1)  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  и (2) аллильного комплекса  $[[\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]]_0 = [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{NaCl}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , температура  $20^\circ\text{C}$ ).

Аналогичные кинетические кривые получены и для реакции с участием изопрена. Существенным отличием для реакции с участием изопрена является обязательное присутствие в растворе органического соразтворителя для создания гомогенной среды для сопряженного диена.

Как показали наши исследования, время установления равновесия и соотношение между  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  и  $\eta^3$ -аллильным комплексом зависит от

концентрации хлорид-иона и кислотности среды, а также доли органического растворителя.

Варьирование концентрации хлорид-иона и кислотности среды позволило подобрать далекие от равновесия условия проведения кинетических исследований как для прямой, так и для обратной реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации сорбиновой кислоты изучали в интервале концентраций

последней  $(2,5 \div 10,0) \cdot 10^{-3}$  М и при фиксированных концентрациях  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  и хлорид-ионов, значения которых составляли:  $2,5 \cdot 10^{-3}$  М и 0,25 М, соответственно, при температуре 20°C.

Зависимость скорости реакции от концентрации  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  изучали в интервале концентраций последнего  $(0,5 \div 10,0) \cdot 10^{-3}$  М и при фиксированной концентрации сорбиновой кислоты и хлорид-ионов, значения которых составляли:  $2,5 \cdot 10^{-3}$  М и 0,4 М соответственно, при температуре 20°C. Установлены первые порядки реакции по сорбиновой кислоте и по палладию.

Исследование влияния концентрации хлорид-ионов на скорость реакции было проведено в интервале концентраций  $0,08 \div 0,38$  М. Реакцию проводили при фиксированной концентрации сорбиновой кислоты и  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ , значения которых составляли по  $2,5 \cdot 10^{-3}$  М. Использование системы  $\text{NaCl}-\text{NaClO}_4$  обеспечивало поддержание ионной силы постоянной и равной 0,35 М. Полученные результаты показывают, что зависимость  $k_2^{\text{набл}}$  от концентрации  $\text{Cl}^-$  может быть удовлетворительно описана уравнением, содержащим концентрацию хлорид-ионов в степени минус два.

Скорость реакции подчиняется кинетическому уравнению:

$$r = k_2^{\text{набл}} \cdot [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2] \cdot [\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]],$$

$$\text{где } k_2^{\text{набл}} \sim \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Введение органического растворителя в реакционную смесь (ацетон до 50% об.) показало, что ацетон является инертным растворителем, не оказывающим влияния на ход реакции и на структуру образующегося продукта. В общем случае установлено, что скорость реакции падает при увеличении доли ацетона и, соответственно, уменьшении величины диэлектрической проницаемости среды. Влияние температуры на скорость реакции изучали в интервале  $20 \div 38^\circ\text{C}$  при начальных концентрациях  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2]_0$  и  $[\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]]_0$   $2,5 \cdot 10^{-3}$  М и  $[\text{NaCl}]$  0,15 М. На основании полученных данных был проведен расчет активационных

параметров исследуемой реакции:  $\Delta H_{(\text{обр})}^\ddagger = 52,0$  кДж/моль и  $\Delta S_{(\text{обр})}^\ddagger = -47$  кДж/моль.

Исследование обратной реакции кислотного распада  $\eta^3$ -аллильного комплекса (протодеметаллирование) показало, что реакция протекает в мягких условиях и идет с достаточной скоростью при концентрации кислоты 0,5 моль/л при высоком хлоридном фоне  $[\text{Cl}^-] = 2,0 - 4,0$  М. Зависимость скорости реакции от концентрации  $\eta^3$ -аллильного комплекса изучали в условиях псевдонулевого порядка по  $\text{HCl}$ . Расчеты выполняли по начальным скоростям. Постоянство ионной силы обеспечивали использованием систем:  $\text{NaCl}-\text{NaClO}_4$  и  $\text{HCl}-\text{HClO}_4$ . Опыты проводили до глубоких конверсий при начальной концентрации аллильного комплекса  $[\eta^3]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  М, кислоты  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,3$  М и хлорид-ионов  $[\text{Cl}^-] = 4,0$  М при температурах  $t = 15-38^\circ\text{C}$ . Установлено, что скорость реакции имеет первый порядок как по концентрации аллильного комплекса, так и по концентрации кислоты во всем исследованном диапазоне концентраций  $\text{HCl}$ , ионной силы и температуры и не зависит от концентрации хлорид-иона.

Таким образом, скорость реакции протодеметаллирования описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$r = k_2^{\text{набл}} \cdot [\eta^3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Расхождение в значениях констант скорости, определенных по спектрофотолориметрическим данным и ПМР-спектроскопии, составляет 30%.

Влияние температуры на скорость реакции изучали в интервале от 15 до  $30^\circ\text{C}$  при начальных концентрациях  $[\eta^3]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  М,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,3$  М,  $[\text{Cl}^-] = 4,0$  М,  $I = 4,0$  М. На основании полученных данных была проведена оценка активационных параметров исследуемой реакции:  $\Delta H_{(\text{обр})}^\ddagger = 74,8$  кДж/моль и  $\Delta S_{(\text{обр})}^\ddagger = -61$  кДж/моль.

Сравнение термодинамических характеристик реакции образования  $\eta^3$ -аллильных комплексов, полученных из кинетических данных и данных по равновесию совпадают в пределах ошибки

измерения, что подтверждает достоверность исследования. На основании полученных результатов предложена схема механизма процесса образования аллильного комплекса, включающего в себя равновесные стадии образования промежуточных  $\eta^2$ - и  $\eta^4$ -комплексов палладия.

Отрицательное значение энтропии активации как прямой, так и обратной реакции подтверждает многостадийность процесса. Исследование реакционной способности  $\eta^3$ -аллильных комплексов было проведено в реакциях окисления в присутствии *n*-бензохинона.

Для сорбиновой кислоты в качестве исходного реагента был использован чистый  $\eta^3$ -аллильный комплекс, в то время как для изопрена комплекс получали непосредственно в реакционной смеси. Реакцию проводили в среде  $D_2O$  в присутствии DCl. В указанных условиях одновременно с окислением протекает протодеметаллирование аллильного комплекса. Как было установлено, соотношение скоростей этих реакций зависит от концентрации кислоты и NaCl. Для обеспечения окислительной способности хинона достаточно присутствия DCl в концентрации 0,1 М; при этом протодеметаллирование протекает с заметно меньшей скоростью, чем окисление. Реакция идет очень медленно ( $\tau_{1/2} \sim 20$  суток). По результатам анализа спектров  $^1H$ -ЯМР установлено, что продуктом

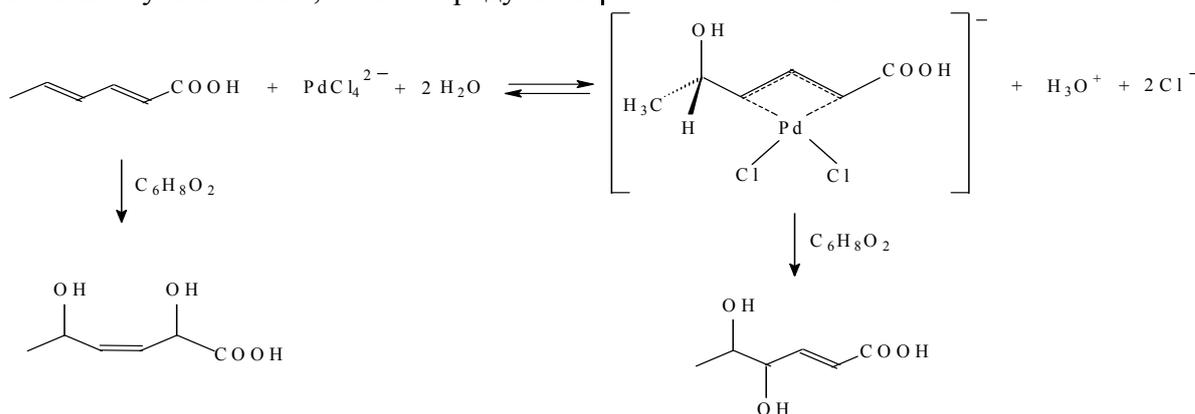
реакции является 4,5-дигидрокси-2-*транс*-гексен-1-овая кислота.

При повышении концентрации хлорид-иона более чем 1 моль/л скорость обратной реакции протодеметаллирования становится выше скорости окисления, и в системе образуется свободная сорбиновая кислота, которая также может участвовать в реакции окисления.

В работе показано, что проведение реакции окисления сорбиновой кислоты *n*-бензохиноном как в присутствии, так и в отсутствие  $Na_2[PdCl_4]$  приводит к одинаковому продукту окисления - 2,5-дигидрокси-3-*цис*-гексен-1-овой кислоте. Реакцию проводили в среде  $D_2O$  при начальных концентрациях сорбиновой кислоты 0,01М, хинона 0,06М, NaCl 0,5М, DCl 0,1 М. Скорость некаталитического окисления реакции, как и в предыдущем случае, очень мала ( $\tau_{1/2} \sim 22$  суток).

В случае  $\eta^3$ -аллильного комплекса на основе изопрена получены аналогичные результаты, при этом скорость процесса окисления комплекса существенно выше. Установлены первые порядки по комплексу и *n*-бензохинону. Наблюдаемая константа скорости зависит как от концентрации хлорид иона, так и кислотности среды.

Таким образом, результаты исследования окисления сорбиновой кислоты и ее палладиевого комплекса *n*-бензохиноном могут быть суммированы в рамках единой реакционной схемы:



#### ЛИТЕРАТУРА:

1. J.Tsuji. Palladium reagents and catalysts. John&Wiley Sons, 1998, 549 p.
2. Андари М.К., Крылов А.В., Белов А.П. Заторможенность вращения заместителей и изомерия в  $\eta^3$ -аллильных комплексах палладия. Химическая связь и строение молекул, М: Наука, 1984, с. 208-220.
3. Imazumi J.E., Matsuhira T., Senda Y. //Organomet.Chem., 1985, v.280, p.441-448.