

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА

*С.Н. Городский, старший научный сотрудник, А.В. Курдюков, студент,

О.Н. Темкин, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: gorodsky@yandex.ru

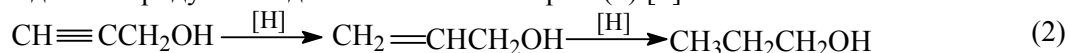
В системе $KI - PdI_2 - CH_3OH$ в присутствии O_2 обнаружен колебательный режим реакции карбенилирования нового субстрата – пропаргильного спирта, идентифицированы продукты реакции, определены границы колебательной области и предложен предварительный механизм процесса.

Ключевые слова: пропаргильный спирт, реакция окислительного карбенилирования.

Пропаргильный спирт (ПС) является исходным реагентом для синтеза ряда важных промыш-

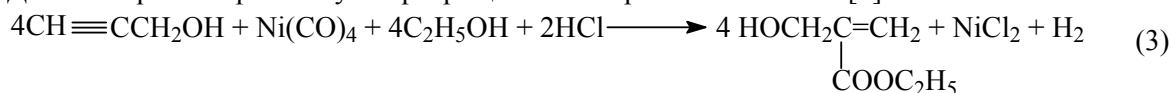


превращаемый последующим гидрированием в 2,4-гексадиен-1,6-диол, являющийся исходным продуктом для синтеза



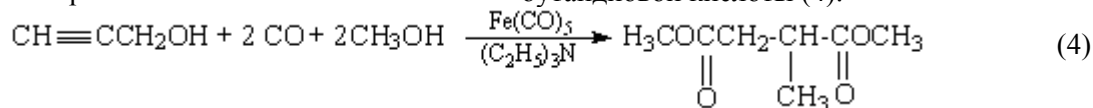
Получаемый из ПС пропаргилбромид ($HC \equiv CHCH_2Br$) используется в качестве растворителя полиамидов и ацетатов целлюлозы, ингибитора коррозии, интермедиата в процессах получения витамина А и пестицидов [2].

Довольно разнообразны пути превращения



В водной среде в этих же условиях образуются α -замещенные акриловые кислоты. В качестве источника активного водорода кроме воды и спиртов могут быть использованы также амины и тиолы. В реакции может быть использован как сам ПС, так и его ацетат. Наиболее интересным из продуктов карбенилирования явился эфир $CH_2=C(CH_2OCH_3)COOH$, полученный из ацетата ПС. Этот продукт при гидролизе в растворе $Ba(OH)_2$ переходит в гидрокислоту, имеющую сильную тенденцию к полимеризации уже при экстрагировании водно-эфирной смесью. Образующийся полимер нерастворим в метаноле и ацетоне, но хорошо растворяется в воде.

Карбенилирование ПС в этаноле в



В присутствии катализатора Pd/C и HCl в метаноле при $100^\circ C$ ПС

ленных продуктов. При окислительной димеризации ПС образуется 2,4-гексадиен-1,6-диол (1) [1]:

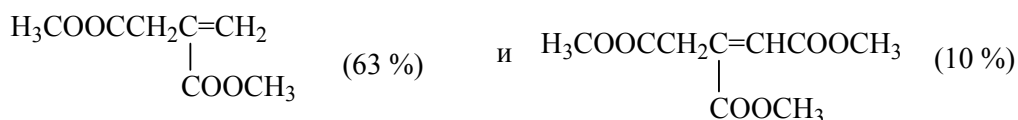
пластификаторов и эфиров. Гидрированием ПС получают аллиловый и *n*-пропиловый спирты (2) [1]:

ПС в реакциях карбенилирования. Так, в этанольных растворах карбонила никеля в присутствии неорганической кислоты при $40^\circ C$ протекает стехиометрический процесс (3) с образованием α -замещенных эфиров акриловой кислоты [3]:

присутствии H_2SO_4 при $55^\circ C$ при стехиометрических количествах $Ni(CO)_4$ с последующей этерификацией приводит к образованию этил- α -(гидроксиметил)акрилата с выходом 58% и этил-*транс*- γ -гидроксикротоноата с выходом 11% [4]. Последний продукт интересен тем, что при его образовании происходит формальное присоединение фрагментов муравьиной кислоты против правила Марковникова.

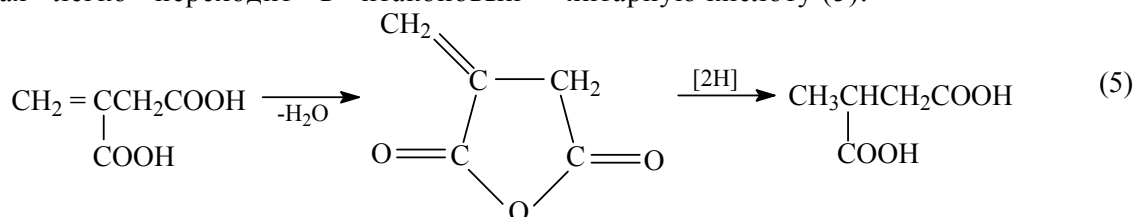
В работе [5] сообщается о получении еще одного продукта карбенилирования ПС. Процесс, протекающий в метаноле с добавлением триэтиламина в присутствии пентакарбонила железа, приводит к образованию диметилового эфира 2-метил-1,4-бутандиовой кислоты (4):

превращается в эфиры итаконовой и аконитовой кислот [6]:



Гидролиз эфиров позволяет получить итаконовую и аконитовую кислоты. Первая легко переходит в итаконовый

ангидрид, который, в свою очередь, при гидрировании превращается в метилантарную кислоту (5):



Наш интерес к системе $\text{KI} - \text{PdI}_2 - \text{CO} - \text{O}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ объясняется еще и тем, что в реакции окислительного карбонилирования фенил-ацетилена и метилацетилена в этой системе нами были обнаружены колебания концентраций интермедиатов [7–9]. Недавно в той же системе мы обнаружили колебательный режим реакции окислительного карбонилирования нового субстрата – диметилэтинилкарбинола [10].

Принимая во внимание все вышеизложенное, мы попытались отыскать нелинейные динамические эффекты в реакции карбонилирования ПС.

Экспериментальная часть

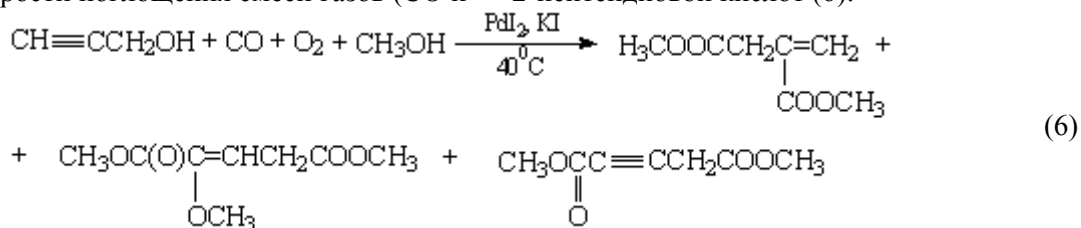
Изучение реакции карбонилирования ПС проводилось в закрытой системе в стеклянном реакторе, термостатированном при 40°C , с постоянным перемешиванием реакционного раствора. В течение опыта шло непрерывное фиксирование значений E_{Pt} и pH раствора, а также скорости поглощения смеси газов (CO и

O_2). Продукты реакции идентифицировали с помощью метода хромато-масс-спектрометрии. Использовали газовый хроматограф фирмы Agilent Technologies (США), оборудованный масс-детектором Agilent 5973N с капиллярной колонкой длиной 50 м и внутренним диаметром 0.32 мм, покрытой изнутри полиметилсилоксаном с толщиной слоя 0.52 мкм. Температура испарителя 150°C , температура колонки программировалась: 5 мин поддерживалась $T = 50^\circ\text{C}$, далее в течение 12 мин температуру поднимали со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $T = 230^\circ\text{C}$, затем данная температура выдерживалась еще 5 мин.

Эксперименты проводились по стандартной методике, описанной в работе [7], с добавлением триэтиламина (см. ниже).

Обсуждение результатов

Среди продуктов были надежно идентифицированы диметилэфиры итаконовой, 2-пентин-1,5-диовой и 2-метокси-2-пентендиовой кислот (6):



Принимая во внимание литературные данные, приведенные выше, а также опыт изучения процессов карбонилирования алкинов в гомогенных каталитических системах [11, 12], можно предложить предварительную схему процесса, которая могла бы объяснить образование основных обнаруженных нами продуктов (схемы 1–4):

Схема 2. Механизм реакции образования диметилового эфира итаконовой кислоты:

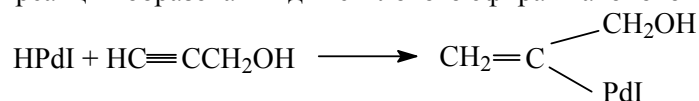
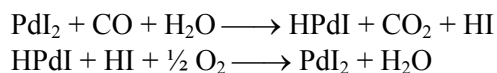
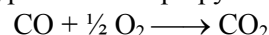
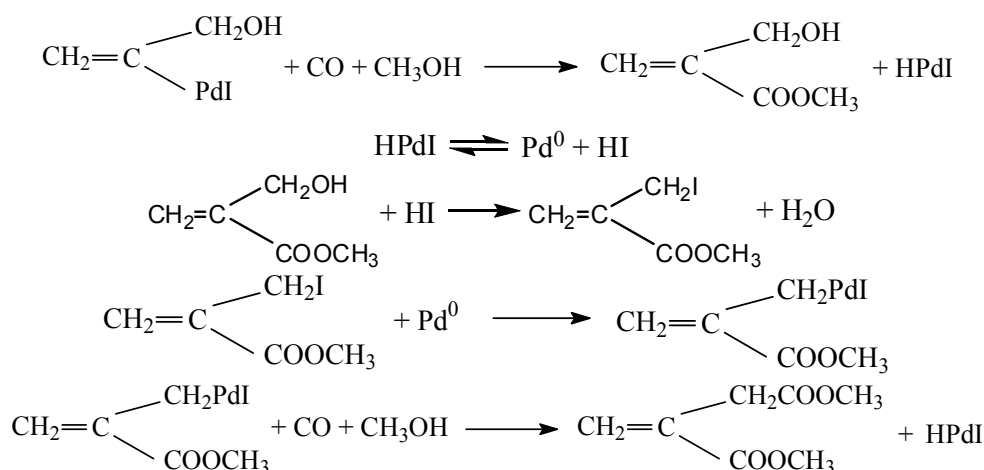


Схема 1. Механизм окисления монооксида углерода до диоксида:



Итоговое уравнение маршрута:





Итоговое уравнение маршрута:

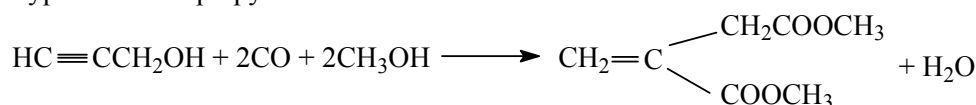
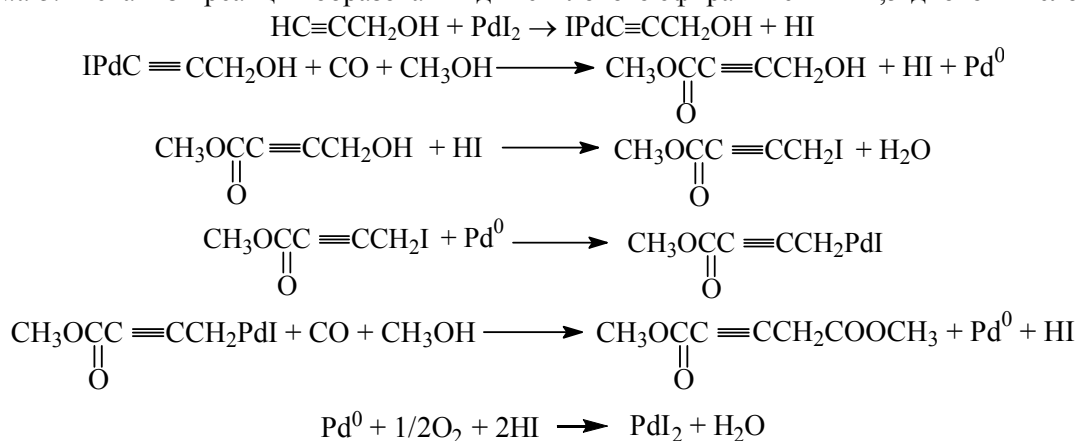


Схема 3. Механизм реакции образования диметилового эфира 2-пентин-1,5-диовой кислоты:



Итоговое уравнение маршрута:

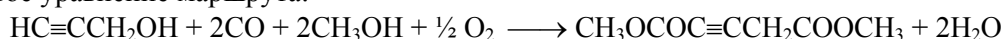
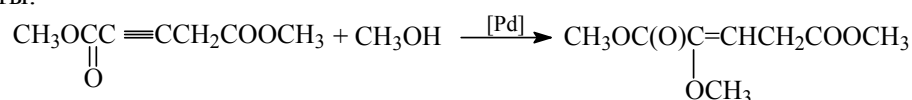


Схема 4. Механизм реакции образования диметилового эфира 2-метокси-2-пентен-1,5-диовой кислоты:



Предложенная схема подразумевает наличие в системе нескольких сопряженных процессов: реакции окисления CO до CO₂, реакции аддитивного карбонилирования ПС до диметилового эфира итаконовой кислоты и реакции окислительного карбонилирования ПС до эфиров двух других дикислот. Такое протекание реакции явилось для нас неожиданным, поскольку ранее изученные нами реакции в сходных системах (KI – PdI₂ – CO – O₂ – фенилацетилен или метилацетилен;

LiBr – PdBr₂ – CO – O₂ – фенилацетилен или метилацетилен; LiBr – PdBr₂ – H₂O – (CH₃)₂CO – CO) [7–9] относились к процессам исключительно окислительного карбонилирования алкинов. Опираясь на эту аналогию, мы сделали попытку обнаружить и в этой системе колебания концентраций интермедиатов.

Эта попытка увенчалась успехом: в ходе процесса были зафиксированы четкие колебания E_{рт} и pH, а также ступенчатое поглощение смеси газов. Эксперименты проводились по стандартной методике, описанной в работе [7]. Главное отличие от нее состояло в том, что для того, чтобы начались периодические колебания значений pH и E_{рт}, нам приходилось добавлять в реакционную систему порции основания, в качестве которого мы использовали триэтиламин (ТЭА). ТЭА, повышая pH, способствует восстановлению PdI₂, поэтому имеет место зависимость появления колебаний от присутствия в системе ТЭА, что было продемонстрировано в многочисленных опытах. Типичный эксперимент в изучаемой системе выглядел следующим образом (рис. 1):

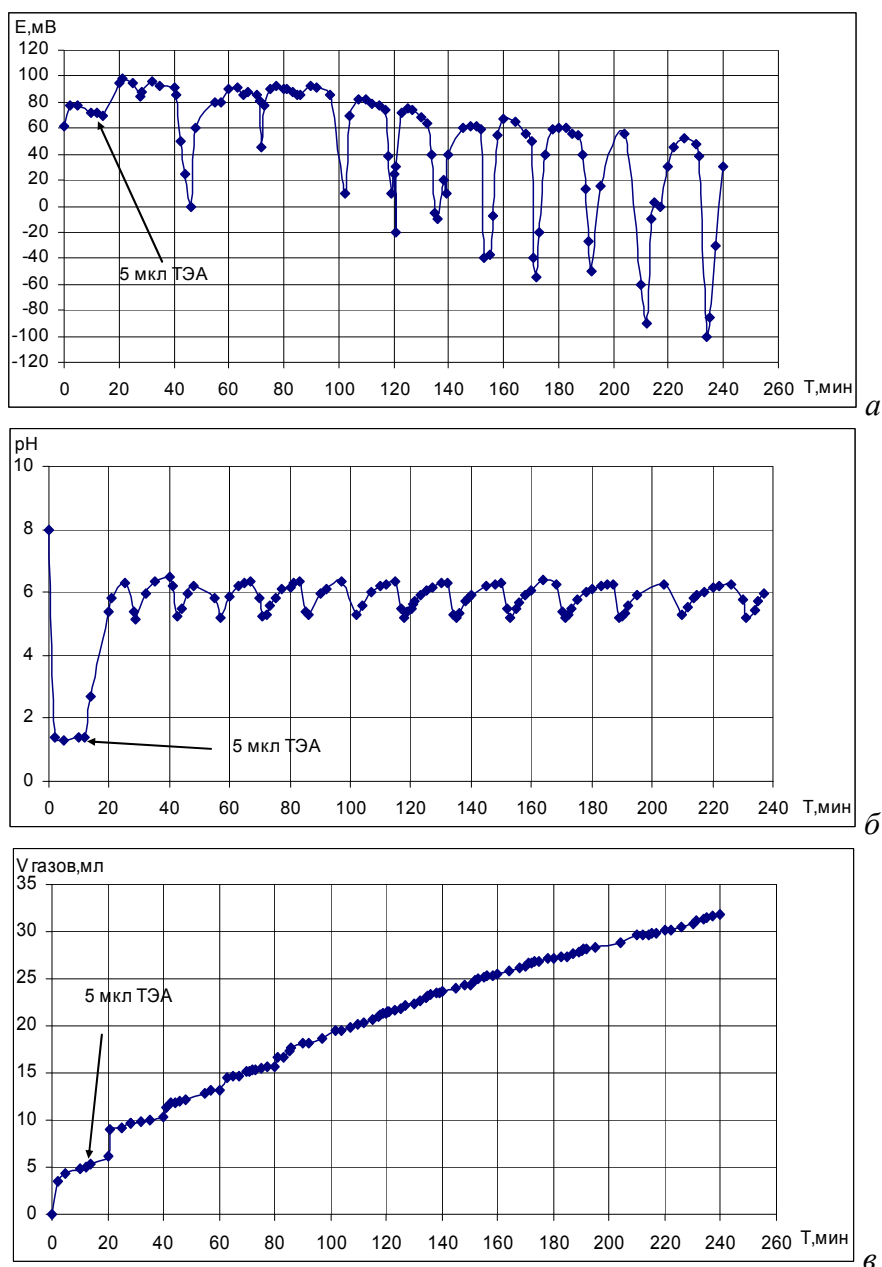


Рис. 1. Изменения потенциала платинового электрода (E_{Pt}) (а), pH (б) и объема поглощенных газов (в) в ходе опыта по окислительному карбонилированию пропаргилового спирта в системе $KI - PdI_2 - CO - O_2 - CH_3OH$.
 $[KI]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[PdI_2]_0 = 0.01 \text{ M}$; $[CO]_0 : [O]_0 = 3 : 2$; $[PC]_0 = 0.068 \text{ M}$.

Как видно из рисунков, опыт распадается на два этапа: первый можно назвать индукционным – в ходе этого этапа в систему вводился ТЭА, и система выходила на режим развитых колебаний; второй этап – это собственно сами развитые колебания, сопровождающиеся относительно медленным ступенчатым поглощением газов (CO и O_2). Поглощение газов происходит порциями только в те моменты, когда система находится в восстановленном состоянии, чему соответствуют нижние точки на графиках изменения pH и E_{Pt} . В остальное время, которое значительно превосходит моменты синтеза продуктов реакции (восстановленное состояние), система газа не поглощает – этому

соответствуют почти горизонтальные участки графика поглощения газов.

Исследование колебательного режима проводилось путем однофакторных экспериментов: меняли начальные концентрации одного из реагентов, фиксируя все остальные, и наблюдали за тем, как на это изменение отзовутся параметры системы. В результате удалось очертить область, внутри которой развиваются колебания. Для $[KI]_0$ эта область лежит в интервале концентраций от 0.2 до 0.45 M; для $[PdI_2]_0$ – от 0.005 до 0.035 M; для $[CO]_0$ – от 60 до 93 об.%. При $[PC]_0$ не менее 0.6 M наблюдалась, как было отмечено выше, явно выраженная зависимость появления колебаний от присутствия в системе ТЭА.

Нами было показано, что существует линейная зависимость между $[PdI_2]_0$ и количеством

ТЭА, который необходимо добавлять в реактор, чтобы получить колебания (рис. 2):

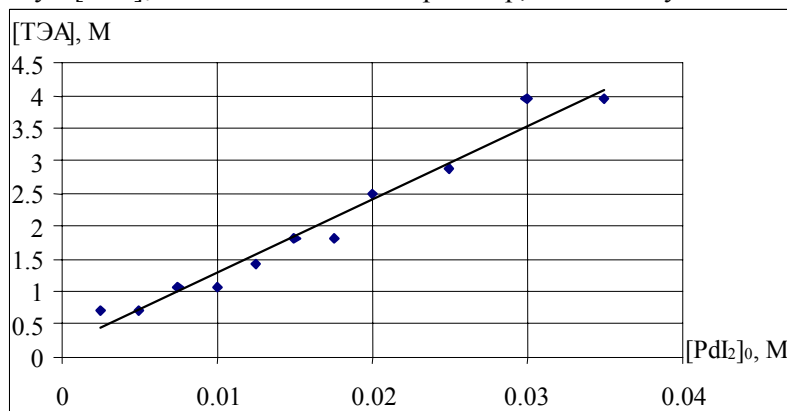


Рис. 2. Зависимость концентрации ТЭА, вводимого в реакцию карбонилирования пропаргильного спирта в системе $PdI_2 - KI$ в присутствии кислорода для получения колебаний, от начальной концентрации PdI_2 .

В некоторых опытах было замечено чередование колебаний с разными периодами, что может служить косвенным подтверждением наличия двух разных процессов, протекающих в системе параллельно; таковыми вполне могут оказаться процессы окислительного и аддитивного карбонилирования. Было также показано, что внесение дополнительной порции ПС после окончания цикла колебаний вызывает восстановление колебаний в системе. Большая же часть экспериментов характеризовалась колебания-

ми, продолжавшимися более 5–6 ч. Этот факт пока не позволил нам проследить за тем, как отражается изменение начальных концентраций реагентов на общей продолжительности колебательной фазы процесса. Ответы на этот и многие другие вопросы мы планируем получить в ходе дальнейших исследований.

Приносим благодарность РФФИ за оказанную финансовую поддержку наших исследований (грант № 05-03-33151).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Химическая энциклопедия / Под ред. Н. С. Зефирова. – М. : Большая российская энциклопедия, 1998. – Т. 5. – 783 с.
2. Химия ацетиленовых соединений / Под ред. Г. Г. Вийе, пер. с англ. – М. : 1973 – 414 с.
3. Jones, E. R. H. Researches on acetylenic compounds. Part XXII. Reaction between nickel carbonyl and mono-substituted acetylenic compounds. // E. R. H. Jones, T. Y. Shen, M. C. Whiting. – J. Chem. Soc. – 1950. – P. 230–236.
4. Carbonylation on propargyl alcohol // R. W. Rosenthal, L. H. Schwartzman, N. P. Greco, R. Proper. – J. Org. Chem. – 1963. – Vol. 28. – P. 2835–2838.
5. Matsuda, T. The reaction of propargyl compounds with carbon monoxide and water in the presence of iron carbonyl catalyst / T. Matsuda, F. Wada // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1973. – Vol. 46. – P. 510–514.
6. Tsuji, I. Organic synthesis by means of noble metal compounds. XXXIV. Palladium catalyzed carbonylation of propargyl alcohols and propargyl chloride / I. Tsuji, T. Nogi // Tetrahedron Lett. – 1966. – Vol. 7, № 16. – P. 1801–1804.
7. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний. I. Концентрационные пределы появления автоколебаний в процессе карбонилирования фенилацетилена и возможные механизмы процесса / С. Н. Городский, А. Н. Захаров, А. В. Кулик, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 280–293.
8. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний. Влияние природы субстратов на динамическое поведение реакционной системы / С. Н. Городский, Е. С. Каленова, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 7. – С. 1452–1461.
9. Новая колебательная реакция – окислительное карбонилирование фенилацетилена в ангидрид фенилмалеиновой кислоты / С. Н. Городский, О. В. Касаткина, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 72–75.
10. Городский, С. Н. Окислительное карбонилирование диметилэтинилкарбинола в колебательном режиме / С. Н. Городский, А. В. Курдюков // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 3. – С. 85–88.
11. Темкин, О. Н. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология / О. Н. Темкин, Г. К. Шестаков, Ю. А. Трегер // М. : Химия, 1991. – 416 с.
12. Темкин, О. Н. Комплексы $Pd(II, I, 0)$ в каталитических реакциях окислительного карбонилирования / О. Н. Темкин, Л. Г. Брук // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 5. – С. 661–677.