

## ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АКРИЛАТОВ К НОРБОРНАДИЕНУ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

*И. Е. Эфрос, аспирант, О. А. Никитюк, студент, Д. В. Дмитриев, старший научный сотрудник, В. Р. Флид, заведующий кафедрой кафедры Физической химии, им. Я.К.Сыркина  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: ilya-efros@yandex.ru.*

**И**сследованы кинетические закономерности [2+2+2]-циклоприсоединения акрилатов к норборнадиену в присутствии каталитической системы на основе бис( $\eta^3$ -аллил)никеля. Установлен вид кинетических уравнений для скоростей образования всех изомерных продуктов. Определены термодинамические параметры. Новые данные подтверждают предложенный ранее механизм процесса.

*Kinetics of [2+2+2]-cycloaddition of acrylates to norbornadiene in the presence of  $\eta^3$ -bis(allyl) nickel was studied. The thermodynamic parameters were determined. Kinetics equations for all of the isomer reaction products were found. The data obtained agree with the formerly proposed mechanism.*

**Ключевые слова:** катализ, циклоприсоединение, акрилат, кинетика, механизм.

**Key words:** catalysis, cycloaddition, acrylate, kinetics, mechanism.

### Введение

Реакции [2+2+2]-циклоприсоединения с участием бицикло[2.2.1]гептадиена-2,5 (норборнадиена, НБД) (I) и олефинов (реакция содимеризации), катализируемые комплексами переходных металлов, интересны, благодаря своим исключительным синтетическим возможностям. Двойная связь в олефине, участвующая в этих превращениях, как правило, активирована электроноакцепторным заместителем (X) [1, 2]. Особенности координации НБД и активированных олефинов на атомах переходных металлов определяют многомаршрутность таких процессов [3]. Первостепенную важность при этом имеют проблемы изомерии.

В литературе практически отсутствуют сведения о кинетике и механизме подобных реакций. Упоминаются лишь попытки кинетического исследования циклоприсоединения эфиров акриловой кислоты (S) к норборнадиену и к квадрициклану (валентному изомеру НБД) в присутствии Ni(0) [3]. Авторы показали, что при использовании обоих субстратов в реакционной среде образуется общий интермедиат, приводящий к образованию одних и тех же продуктов. В работе было выдвинуто предположение о линейном характере зависимости скорости реакции от концентрации НБД, однако кинетические константы и точные значения порядков определены не были.

В работе [4] проведено ЯМР исследование циклоприсоединения метилвинилкетона к НБД и к его 7-замещенным производным в присутствии фосфиновых комплексов Ni(0). Установлен первый порядок по НБД, однако предложенный механизм не вполне объясняет особенности стереоселективности в этой реакции.

Ранее нами показано, что в присутствии

бис( $\eta^3$ -аллил)никеля НБД реагирует со сложными эфирами акриловой кислоты с образованием соответствующих продуктов [2+2+2]-циклоприсоединения акрилата к НБД, содимеров, *эндо*- и *экзо*-строения (IIa, IIб) и гомодимеров НБД (III – V) [5, 6]. Показано, что электроноакцепторная сила заместителя в олефине влияет на соотношение содимеров и гомодимеров НБД. Обнаружена зависимость соотношения стереоизомеров от пространственных особенностей заместителя при двойной связи олефина.

В данной статье будут представлены результаты кинетических исследований реакции [2+2+2]-циклоприсоединения акрилатов к НБД.

### Экспериментальная часть

НБД и акрилаты перегоняли при пониженном давлении непосредственно перед использованием. Растворитель – толуол, квалификации «осч», очищали стандартными методами и хранили над металлическим натрием. Бис( $\eta^3$ -аллил)никель получали по методике [7].

Методика проведения реакции циклоприсоединения заключалась в следующем: в вакуумируемый статический реактор объемом 10 мл, снабженный устройством для отбора проб, помещали рассчитанные навески исходных веществ и растворитель. В процессе трехкратного замораживания до температуры жидкого азота и последующего размораживания удаляли растворенный кислород и, затем, в вакууме переносили навеску бис( $\eta^3$ -аллил)никеля. Реактор заполняли высокочистым аргоном с остаточным содержанием кислорода менее 10<sup>-4</sup> % об. и термостатировали. Реакцию проводили в диапазоне температур 30 – 70 °С.

Кинетику процесса изучали путем отбора проб реакционного раствора через определенные промежутки времени. Количественный состав определяли с помощью газовой хрома-

тографии на приборе «Кристалл 2000 М», ПИД, колонки ZB-5, HP-50 с использованием *n*-гексана в качестве внутреннего стандарта.

Обработка экспериментальных кинетических данных проводилась с использованием программного обеспечения DynaFit версия 3.28.061 ([www.biokin.com](http://www.biokin.com)) [8]. Полные кинетические кривые обрабатывались методом нелинейного регрессионного анализа в рамках нескольких моделей механизма реакции. Отличительной особенностью данной программы является возможность одновременной обработки нескольких кинетических кривых в рамках одной или нескольких моделей одновременно, а также отсутствие необходимости аналитического решения системы дифференциальных уравнений для скоростей элементарных стадий реакции.

Для каждого из предложенных механизмов решали обратную кинетическую задачу для описания полных кинетических кривых при различных начальных концентрациях реа-

гентов. Далее моделировали прямую кинетическую задачу с использованием усредненных констант и сопоставляли значения расчетных концентраций  $C_i^{calc}$  с экспериментальными  $C_i^{exp}$ . Производили отбор модели, у которой остаточная сумма отклонений была минимальной в соответствии с формулой приведенной ниже:

$$R, \% = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|C_i^{exp} - C_i^{calc}|}{C_i^{exp}}}{n}$$

### Результаты и обсуждение

Бис( $\eta^3$ -аллил)никель использовался в качестве предшественника катализатора в реакции [2+2+2]-циклоприсоединения ряда акрилатов (метилакрилата, этилакрилата, *n*-бутилакрилата, *трет*-бутилакрилата) к НБД. Как описано ранее [5, 6] в его присутствии взаимодействие протекает в соответствии со схемой реакции 1.

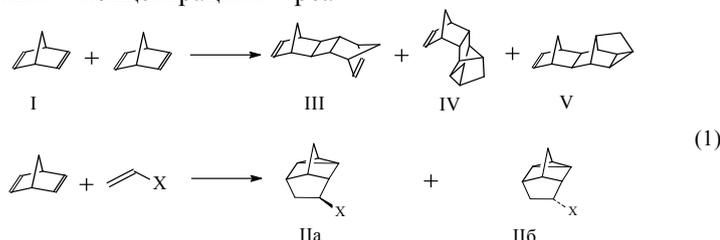


Схема 1. Взаимодействие сложных эфиров акриловой кислоты и НБД.

Реакция имеет индукционный период (5 – 15 мин), связанный с формированием истинной каталитической системы, в ходе которого образуются продукты стехиометрического аллилирования НБД [9]. В наших расчетах этот период не рас-

сматривался.

Типичные кинетические кривые для реакции циклоприсоединения акрилата к НБД, на примере системы НБД – *трет*-бутилакрилат (ТБА), представлены на рис. 1.

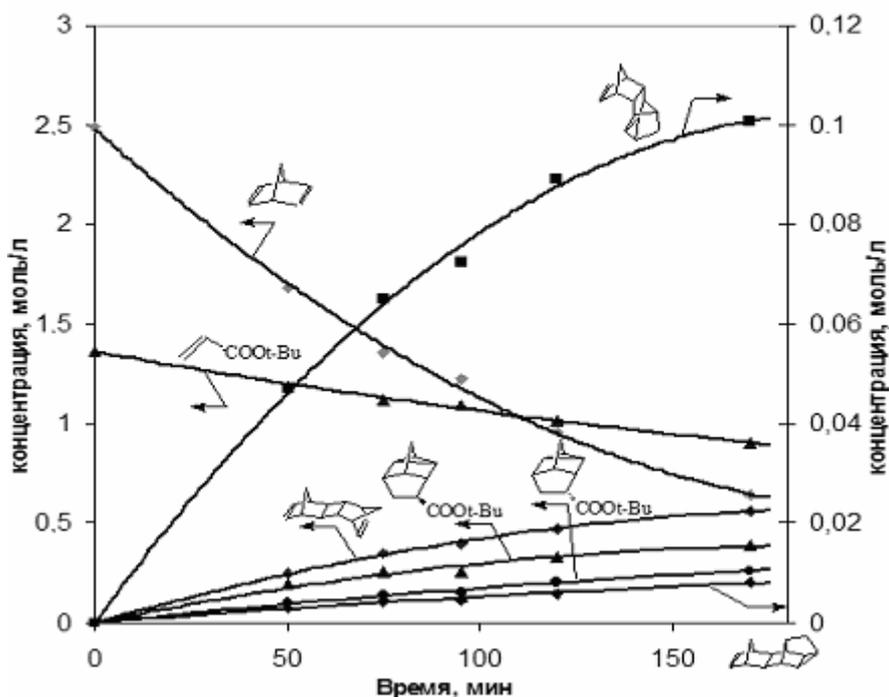


Рис. 1. Изменение концентраций реагентов и продуктов циклоприсоединения ТБА к НБД.  $(Ni(C_3H_5)_2)_0 = 0.142$  моль/л,  $50^\circ C$ , толуол.

В ходе анализа кинетических кривых установлено, что соотношения между гомодимерами НБД (III/IV/V) и циклоаддуктами (IIa/IIб) не изменяются в ходе эксперимента, в том числе при варьировании начальных концентраций реагентов (рис. 2, 3). Данные за-

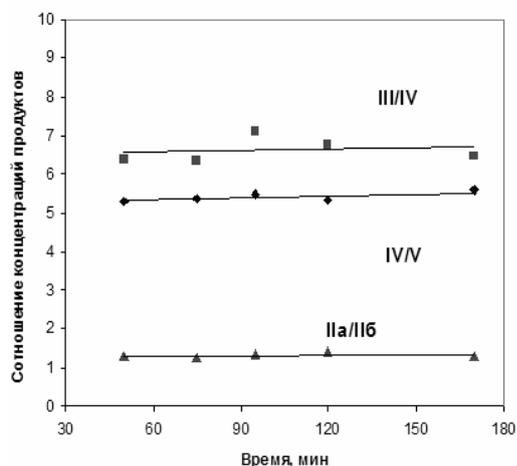
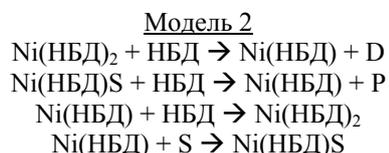


Рис. 2. Зависимость соотношения концентраций гомодимеров НБД III/IV, IV/V и циклоаддуктов IIa/IIб от времени.  $(\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2)_0 = 0.142$  моль/л,  $50^\circ\text{C}$

С учетом механизма исследуемой реакции, приведенного в работах [5, 6], предложены три формальные кинетические модели, включающие различные ключевые интермедиаты, участвующие в формировании продуктов:  $\text{Ni}(\text{НБД})_2$  (модель 1);  $\text{Ni}(\text{НБД})_2$  и  $\text{Ni}(\text{НБД})\text{S}$  (модели 2 и 3). В моделях 1 и 3 скорость



где S – акрилат; P – содимеры; D – гомодимеры.

Решая обратную кинетическую задачу для описания кинетических кривых в опытах с различными начальными концентрациями реагентов и катализатора, установлено, что только модели 1 и 3 удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости для полного набора субстратов. В то же время модель 2 не способна адекватно описать зависимости для ряда акрилатов.

Кинетические уравнения для моделей 1 и 3 имеют следующий вид:

$$W_{\text{dim}} = k_{\text{dim}}^{\text{obs}} \cdot C_{\text{Ni}} \cdot C_{\text{НБД}}$$

$$W_{[2+2+2]} = k_{[2+2+2]}^{\text{obs}} \cdot C_{\text{Ni}} \cdot C_{\text{S}}$$

Отдать предпочтение какой-либо из моделей можно только с помощью дополнительной информации о возможном составе ключевых интермедиатов. Ранее нами установлено [6], что в конкурентной реакции НБД с двумя акрилатами (этилакрилатом и *n*-бутилакрилатом, метилакрилатом и *трет*-бутилакрилатом) наблюдается одновременное образование гомодимеров НБД и содимеров с каждым из акрилатов в отдель-

ности наблюдаются для всего ряда исследованных субстратов. Это позволило существенно упростить кинетические модели и принимать во внимание только суммарные изменения концентраций по отдельным группам продуктов.

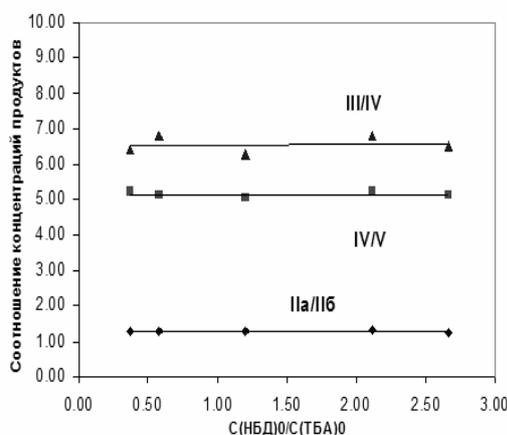


Рис. 3. Зависимость соотношения концентраций гомодимеров НБД III/IV, IV/V и циклоаддуктов IIa/IIб от отношения концентраций реагентов.  $(\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2)_0 = 0.142$  моль/л,  $50^\circ\text{C}$ .

образования гомодимеров НБД описывается первым порядком по НБД, а содимеров – первым порядком по олефину. В модели 2 кинетические уравнения скорости образования гомодимеров НБД и продуктов [2+2+2]-циклоприсоединения S к НБД описываются первым порядком по НБД.

ности. Стереоселективность при содимеризации и соотношение продуктов при гомодимеризации НБД остаются такими же, как и в индивидуальных реакциях. Данные факты указывают на то, что ключевой интермедиат реакции содимеризации содержит только одну молекулу акрилата, а образование димеров НБД происходит исключительно из гомолигандных комплексов Ni, не содержащих молекул S.

Таким образом, модель 1 наиболее полно отвечает наблюдаемым экспериментальным фактам. Основной интермедиат представляет собой  $\text{Ni}(\text{НБД})_2$ , который ранее был обнаружен в процессах гомодимеризации НБД [10, 11]. Далее в результате присоединения молекул субстратов формируются комплексы  $\text{Ni}(\text{НБД})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{НБД})_2\text{S}$ , из которых впоследствии образуются гомодимеры НБД либо [2+2+2]-циклоаддукты, соответственно.

Значения констант скорости второго порядка для образования продуктов в рамках модели 1 при различных температурах представлены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость значений констант скорости образования продуктов от температуры.

Субстрат	Соотношение продуктов Па/Пб, % *	k · 10 <sup>4</sup> , л/(моль·с)		
		30°C	50°C	70°C
метилакрилат	48/52	3.2 ± 10%	11 ± 7%	29 ± 9%
этилакрилат	49/51	3.0 ± 7%	9.2 ± 7%	24 ± 9%
<i>n</i> -бутилакрилат	51/49	1.5 ± 10%	6.5 ± 5%	16 ± 4%
<i>трет</i> -бутилакрилат	56/44	0.9 ± 5%	3.0 ± 7%	9.7 ± 5%
НБД**	78/18/4**	0.9 ± 9%	3.4 ± 7%	12 ± 10%

\* погрешность определения соотношения стереоизомеров не превышает 0.5 %.

\*\* указано соотношение димеров НБД (III, IV, V) для реакции в присутствии акрилата. В случае индивидуальной димеризации НБД состав и соотношения димеров НБД иной [10, 11].

Найденные значения констант скоростей образования гомодимеров НБД (III-V) в присутствии различных акрилатов совпадают, при этом константы образования циклоаддуктов (IIa, IIб) варьируются в широких пределах. Это может указывать на то, что модель вполне адекватно описывает наблюдаемые явления.

Константы скорости образования индивидуальных продуктов могут быть вычислены как произведения найденной константы скорости группы стереоизомеров на долю каждого из них (табл.

1). Соотношение продуктов внутри каждой из групп стереоизомеров практически не зависит от температуры. Из табл. 1 видно, что с уменьшением электроноакцепторной силы заместителя константа скорости реакции содимеризации снижается, и в случае с *трет*-бутилакрилатом становится такой же, как и для гомодимеризации НБД.

Полученные кинетические данные хорошо согласуются с приведенным ранее механизмом процесса циклоприсоединения акрилатов к НБД [5, 6] (рис. 4, схема 2).

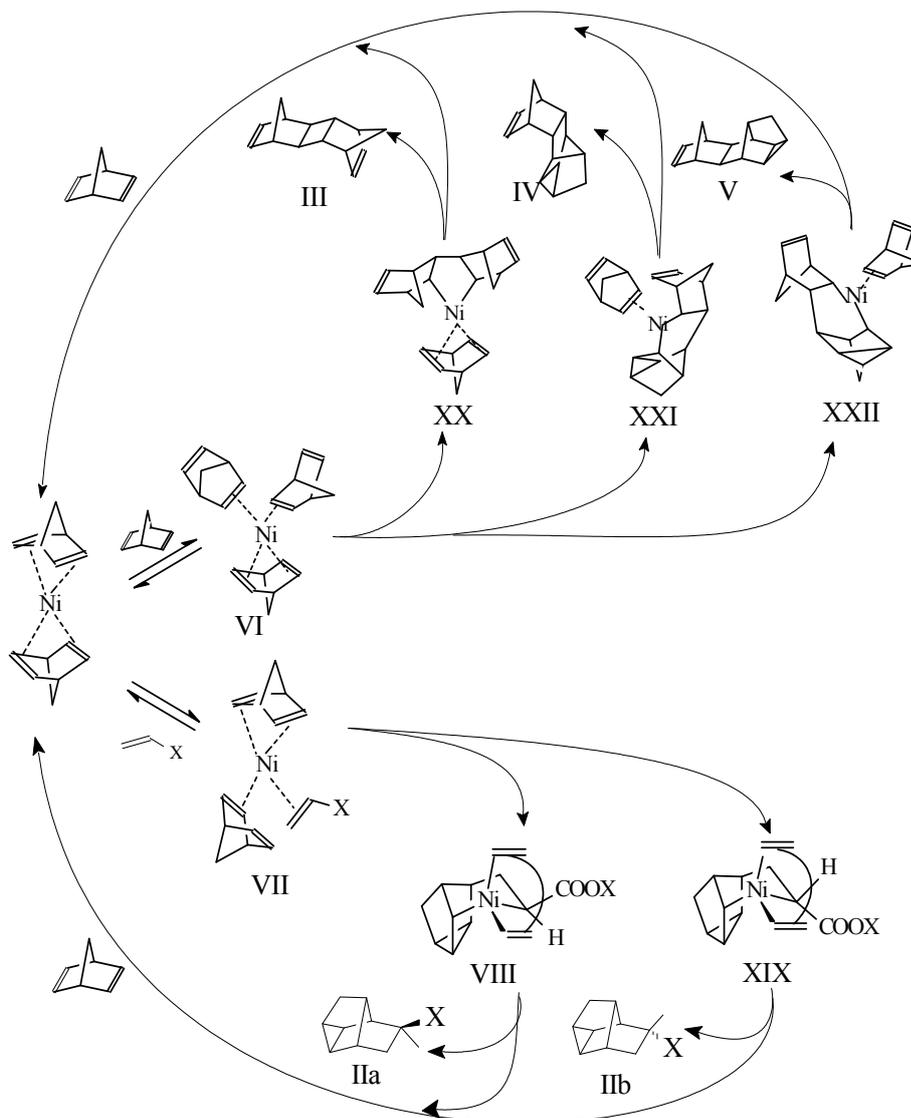


Рис. 4. Схема механизма взаимодействия НБД с акрилатами в присутствии комплексов никеля (0).

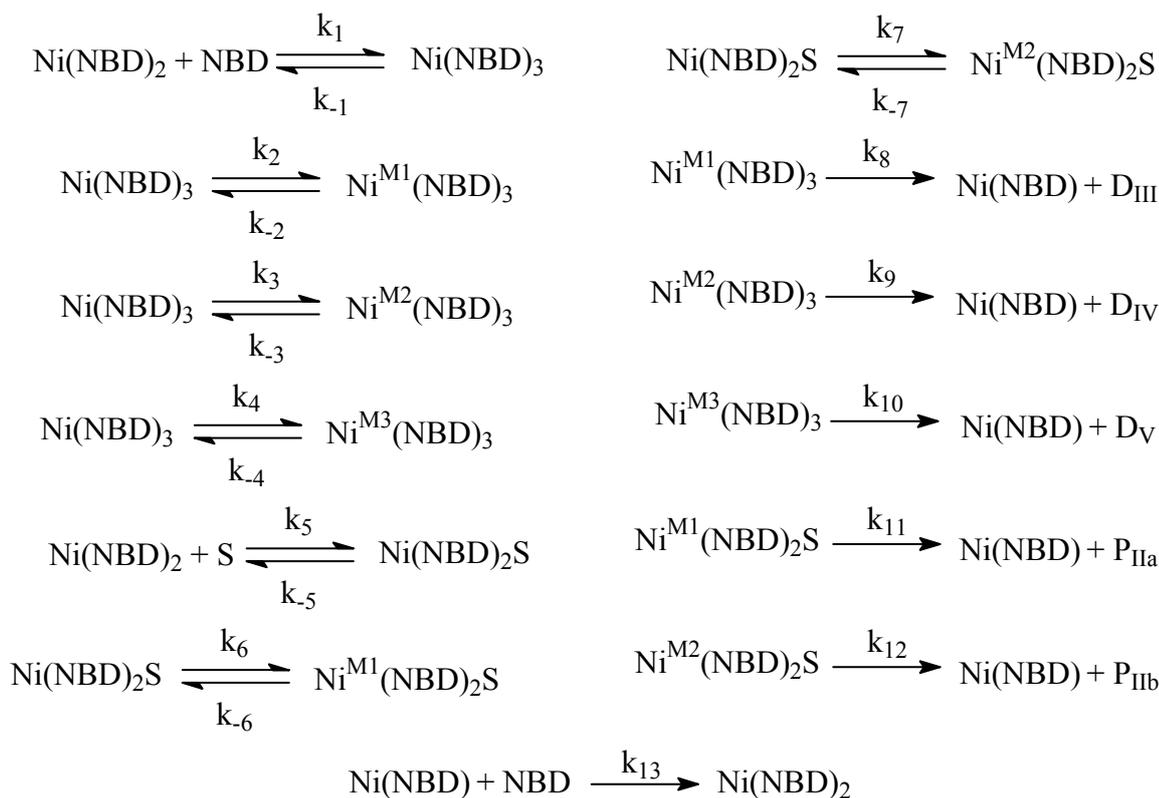


Схема 2. Механизм [2+2+2]-циклоприсоединения акрилата к НБД.

Введя следующие обозначения: D<sub>III</sub>, D<sub>IV</sub>, D<sub>V</sub> – гомодимеры НБД (III – V); P<sub>IIa</sub>, P<sub>IIb</sub> – продукты [2+2+2]-циклоприсоединения акрилата к НБД (IIa, IIб); Ni<sup>M1</sup>(NBD)<sub>3</sub>, Ni<sup>M2</sup>(NBD)<sub>3</sub>, Ni<sup>M3</sup>(NBD)<sub>3</sub> – металлоциклические интермедиаты XX – XXII; Ni<sup>M1</sup>(NBD)<sub>2</sub>S, Ni<sup>M2</sup>(NBD)<sub>2</sub>S – металлоцикличес-

кие интермедиаты VIII – XIX; механизм можно представить в виде совокупности следующих реакций (схема 2). В условиях квазистационарного приближения выражения для скорости образования продуктов после несложного математического преобразования имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{D_{\text{III}}}}{dt} &= k_8 C_{\text{Ni}^{\text{M1}}(\text{НБД})_3} = \frac{k_8 k_2 C_{\text{Ni}(\text{НБД})_3}}{k_{-2} + k_8} = \frac{k_1 C_{\text{Ni}(\text{НБД})_2} C_{\text{НБД}}}{k_{-2} + k_8 \left( \frac{k_8 k_2}{k_{-2} + k_8} + \frac{k_3 k_9}{k_{-3} + k_9} + \frac{k_4 k_{10}}{k_{-4} + k_{10}} + k_{-1} \right)} \\
 \frac{dC_{D_{\text{IV}}}}{dt} &= k_9 C_{\text{Ni}^{\text{M2}}(\text{НБД})_3} = \frac{k_9 k_3 C_{\text{Ni}(\text{НБД})_3}}{k_{-3} + k_9} = \frac{k_1 C_{\text{Ni}(\text{НБД})_2} C_{\text{НБД}}}{k_{-3} + k_9 \left( \frac{k_8 k_2}{k_{-2} + k_8} + \frac{k_3 k_9}{k_{-3} + k_9} + \frac{k_4 k_{10}}{k_{-4} + k_{10}} + k_{-1} \right)} \\
 \frac{dC_{D_{\text{V}}}}{dt} &= k_{10} C_{\text{Ni}^{\text{M3}}(\text{НБД})_3} = \frac{k_{10} k_4 C_{\text{Ni}(\text{НБД})_3}}{k_{-4} + k_{10}} = \frac{k_1 C_{\text{Ni}(\text{НБД})_2} C_{\text{НБД}}}{k_{-4} + k_{10} \left( \frac{k_8 k_2}{k_{-2} + k_8} + \frac{k_3 k_9}{k_{-3} + k_9} + \frac{k_4 k_{10}}{k_{-4} + k_{10}} + k_{-1} \right)} \\
 \frac{dC_{P_{\text{IIa}}}}{dt} &= k_{11} C_{\text{Ni}^{\text{M1}}(\text{НБД})_2\text{S}} = \frac{k_{11} k_6 C_{\text{Ni}(\text{НБД})_2\text{S}}}{k_{-6} + k_{11}} = \frac{k_5 C_{\text{Ni}(\text{НБД})_2} C_{\text{S}}}{k_{-6} + k_{11} \left( \frac{k_6 k_{11}}{k_{-6} + k_{11}} + \frac{k_7 k_{12}}{k_{-7} + k_{12}} + k_{-5} \right)} \\
 \frac{dC_{P_{\text{IIb}}}}{dt} &= k_{12} C_{\text{Ni}^{\text{M2}}(\text{НБД})_2\text{S}} = \frac{k_{12} k_7 C_{\text{Ni}(\text{НБД})_2\text{S}}}{k_{-7} + k_{12}} = \frac{k_5 C_{\text{Ni}(\text{НБД})_2} C_{\text{S}}}{k_{-7} + k_{12} \left( \frac{k_6 k_{11}}{k_{-6} + k_{11}} + \frac{k_7 k_{12}}{k_{-7} + k_{12}} + k_{-5} \right)}
 \end{aligned}$$

Введя обозначения для наблюдаемой константы образования димеров НБД и содимеров,

получим следующие выражения для скоростей гомодимеризации и содимеризации:

$$\frac{dC_{D_i}}{dt} = k_{D_i}^{obs} C_{Ni(НБД)_2} C_{НБД};$$

$$\frac{dC_{P_i}}{dt} = k_{P_i}^{obs} C_{Ni(НБД)_2} C_S$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{dC_{D_{III}}}{dt} + \frac{dC_{D_{IV}}}{dt} + \frac{dC_{D_V}}{dt} = k_{dim}^{obs} C_{Ni(НБД)_2} C_{НБД}$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{dC_{P_{IIa}}}{dt} + \frac{dC_{P_{IIb}}}{dt} k_{[2+2+2]}^{obs} C_{Ni(НБД)_2} C_{НБД}$$

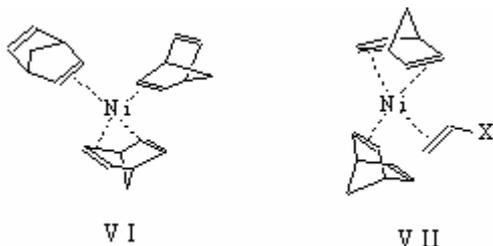
На основе полученных данных рассчитаны активационные параметры для всего ряда субстратов (табл. 2).

Таблица 2. Значения активационных параметров для [2+2+2]-циклоприсоединения акрилатов к НБД.

Субстрат	Продукт	$E_a$ , кДж/моль *	$A \cdot 10^{-5}$ , с <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль *	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль · К)
НБД	III		9.5		-145
	IV	58.5	0.20	56.5	-152
	V		0.02		-170
метилакрилат	II a	47.9	0.27	45.5	-168
	II б		0.30		-168
этилакрилат	II a	44.8	0.78	42.3	-179
	II б		0.81		-178
n-бутилакрилат	II a	51.5	0.60	49.0	-162
	II б		0.60		-162
трет-бутилакрилат	II a	50.7	0.28	48.2	-168
	II б		0.28		-170

\* в таблице приведены усредненные значения, погрешность определения 10 – 15 %.

Из приведенных данных видно, что энергии активации и энтальпии активации для всего ряда акрилатов, при использовании толуола в качестве растворителя, имеют близкие значения. Это указывает на то, что продукты формируются из одинаковых по строению комплексов (VII).



Значения  $E_a$  для всех гомодимеров НБД близки, что обусловливается формированием общего интермедиата (VI), приводящего к образованию III – V. Кроме того,  $\Delta H^\ddagger$  для этих продуктов также близки, то есть энтальпийный фактор не влияет на их соотношение. В зависимости от направления распада VI возможно образование как пента-, так и гексациклических гомодимеров НБД, что существенно отражается

Таким образом, суммарная скорость образования димеров НБД описывается кинетическим уравнением первого порядка по НБД, а суммарная скорость образования содимеров уравнением первого порядка по акрилату:

на энтропийном факторе процесса. Наиболее предпочтительным является образование [2+2]-гомодимера III, так как остающаяся в результате элиминирования продукта частица стабилизируется хелатно-координированной молекулой НБД. Кроме того, полученные значения активационных параметров для димеров НБД удовлетворительно соотносятся с ранее полученными значениями, найденными для реакции гомодимеризации НБД в отсутствие акрилатов [11].

Таким образом, в данной работе впервые проведено комплексное кинетическое исследование реакции [2+2+2]-циклоприсоединения сложных эфиров акриловой кислоты к НБД, определены константы скорости реакции для всех продуктов с различными акрилатами, установлены значения активационных параметров реакции, подтвержден предложенный ранее механизм реакции.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013гг. ГК №П2451 от 19.11.2009*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Lautens, M. Transition Metal-Mediated Cycloaddition Reactions / M. Lautens, W. Klute, W. Tam // Chem. Rev. – 1996. – Vol. 96. – P. 49–92.

2. Nickel (0) catalyzed reaction of quadricyclane with electron deficient olefins / R. Noyori [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97. – P. 812–819.
3. Ni-catalysed [2+2+2] (Homo-Diels-Alder) and [2+2] cycloadditions of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienes / M. Lautens [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117. – P. 10276–10291.
4. Gugelchuk, M. M. Kinetic and modeling studies on the nickel-catalyzed Homo-Diels-Alder addition of 7-substituted norbornadienes / M. M. Gugelchuk, A. L. Doherty-Kirby // *J. Org. Chem.* – 1996. – Vol. 61, №10. – P. 3490–3495.
5. Дмитриев, Д. В. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборнадиена в присутствии комплексов никеля. Сообщение 4. Вопросы региоселективности в реакции содимеризации норборнадиена с активированными олефинами / Д. В. Дмитриев, О. С. Манулик, В. Р. Флид // *Кинетика и катализ.* – 2004. – Т. 45. – С. 181–187.
6. Эфрос, И. Е. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборнадиена в присутствии комплексов никеля. Сообщение 7. Проблемы регио- и стереоселективности в процессах циклоприсоединения активированных олефинов к норборнадиену / И. Е. Эфрос, Д. В. Дмитриев, В. Р. Флид // *Кинетика и катализ.* – 2010. – Т. 51. – С. 391–395.
7. Allyl-Transition Metal Systems / G. Wilke [et al.] // *Angew. Chem. Intern. Ed.* – 1966. – Vol. 5. – P. 151–164.
8. Kuzmic, P. Program DYNAFIT for the Analysis of Enzyme Kinetic Data: Application to HIV Proteinase / P. Kuzmic // *Anal. Biochem.* – 1996. – Vol. 237. – P. 260–273.
9. Евстигнеева, Е. М. Нетрадиционное аллилирование производных норборнена и норборнадиена: стехиометрия и катализ / Е. М. Евстигнеева, В. Р. Флид // *Известия АН. Сер. химическая.* – 2008. – № 4. – С. 823–830
10. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборна-2,5-диена в присутствии комплексов никеля. Циклическая [2 $\pi$ +2 $\pi$ ]-димеризация норборна-2,5-диена. Выбор модели / В. Р. Флид, О. С. Манулик, А. А. Григорьев, А. П. Белов // *Кинетика и катализ.* – 1998. – Т. 39. – С. 56–61.
11. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборна-2,5-диена в присутствии комплексов никеля. Сообщение 2. Циклическая димеризация норборнадиена-2,5. Кинетика и механизм процесса / В. Р. Флид, О. С. Манулик, А. А. Григорьев, А. П. Белов // *Кинетика и катализ.* – 2000. – Т. 41. – С. 658–666.