

УДК 541.128

© 1990 г.

**НЕКОТОРЫЕ НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА
(ЭКСПЕРТНАЯ ОЦЕНКА)**

Лисичкин Г. В., Юффа А. Я.

Ниже приведен перечень наиболее ярких достижений, полученных в металлокомплексном катализе за последние годы. В целях уменьшения вклада субъективного фактора (который, разумеется, не исключен и теперь) этот перечень составлен методом экспертовкой оценки, в которой помимо составителей участвовали И. С. Ахрем, М. Н. Варгафтик и Г. Б. Шульгин. Эксперты не рассматривали достижения гетерогенного металлокомплексного катализа и катализа полимеризации.

1. Активация и функционализация алканов

а) Окислительная функционализация алканов под действием солей палладия — (стехиометрическая реакция):



где R=Me, адамантил, Ph. Реакция протекает при 80° С, 60 ат, в течение 3—4 ч; выход ROCOCF₃ для R=Me составляет 60 %. Реоксидация Pd(0) в Pd(II) могла бы сделать процесс каталитическим по палладию как Вакер-процесс окисления олефинов [1, 2]. Авторы указывают на чувствительность этой реакции к чистоте исходного ацетата палладия (II).

б) Высокоселективное парциальное окисление метана в метилтрифтормонитрат:

стехиометрическое



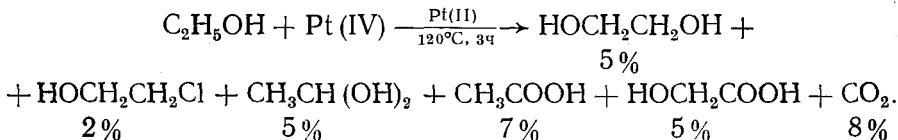
M=Co, Mn;

каталитическое



Реакцию проводят в растворе CF₃COOH, катализатор — трифтормонитрат Co (II) или (III), Mn (II) или (III); 160—180° С, 10—30 ат, выход эфира метанола в стехиометрической реакции 90 % по Co (III), в каталитической реакции 1—2 оборота M (II) за 1 ч [3].

в) Селективное гидроксилирование метильных групп под действием солей платины в водных растворах. Прямое превращение этанола в этиленгликоль:



Предполагается, что в этой реакции катализатором является Pt(II), а окислителем — Pt(IV). Обнаружена высокая селективность атаки на CH₃-группу по сравнению с группами CH₂ и CH [4].

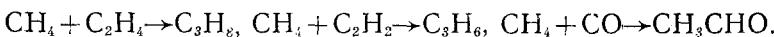
г) Окисление насыщенных и алкилароматических углеводородов кислородом воздуха в растворе при комнатной температуре и при облу-

чении светом в присутствии катализитических количеств оксокомплексов переходных металлов $H_3PW_{12}O_{40}$ [5, 6], $W_{10}O_{32}^{4-}$ [7, 8], а также хлоридных комплексов, таких как $FeCl_3$ [9], $NaAuCl_4$ [10]. Облучение раствора алкана и катализатора ($H_3PW_{12}O_{40}$) в ацетонитриле в отсутствие кислорода дает алken и молекулярный водород [11], что позволяет использовать такие реакции как для химической переработки инертных углеводородов, так и для запасания солнечной энергии в химических соединениях.

Указывается [12, 13] на возможность осуществления реакции дегидрирования алканов в мягких условиях ($40-80^\circ C$) в отсутствие светового облучения. Комплекс $(PPh_3)_2[PtCl_2(SnCl_3)_2]$ оказался активным в реакции дегидрирования этилбензола в стирол [13].

2. Реакция гидрометилирования

В контексте проблемы активации алканов большой интерес привлекают реакции гидрометилирования этилена, ацетилена и монооксида углерода:

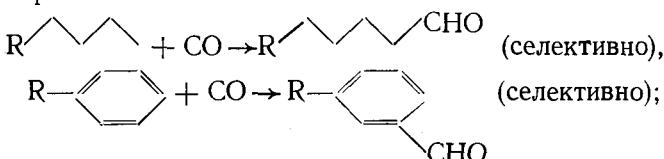


Реакции проводят при $20-50^\circ C$, катализатор — комплексы титана, железа или никеля и Al-органическое соединение [14].

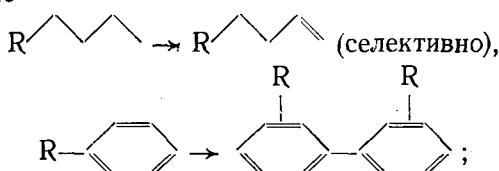
3. Каталитическая функционализация алканов и аренов при облучении светом

В работах [15—22] продемонстрирован широкий спектр каталитических возможностей комплекса родия $RhCl(CO)(PMe_3)_2$ в реакциях функционализации на свету:

а) карбонилирование



б) дегидрирование



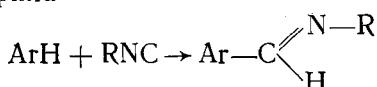
в) внедрение олефина



г) гидросирилирование



д) внедрение изонитрила



4. Активация C—C-связи в насыщенных углеводородах

С открытием нового типа суперкислот — органических аprotонных суперкислот $RCO^+Al_2X_7^-$ — появилась возможность эффективного осуществления в их присутствии широкого круга превращений алканов и циклоалканов. Это послужило новым этапом в развитии низкотемпературной химии парафинов [23].

Найдены первые примеры жидкофазного катализитического расщепления С—С-связей в алканах и циклоалканах под действием систем циглеровского типа [24].

5. Эпоксидирование олефинов

а) В работе [25] приведен первый пример эпоксидирования олефинов кислородом с использованием металлокомплексных катализаторов (в данном случае тетрамезитилпорфиринатурация (VI)), при котором оба атома кислорода расходуются на образование эпоксида (2 моля эпоксида на 1 моль O_2). (Обычно расходуется только половина O_2 , вторая половина идет на окисление другого компонента окисляемой системы).

б) Одно из наиболее ярких достижений металлокомплексного катализа последнего десятилетия — разработка энантиоселективного метода эпоксидирования алкенов (так называемый метод Кацуки—Шарплесса) [26—28]. Например смесь $Ti(OPr\text{-изо})_4$, трет-ВиООН и $(R, R)\text{-(+)-диethyltartrate}$ эпоксидирует (\pm) -изопропилвинилкарбинол с практически количественным выходом одного энантиомера.

6. Реакции CO и CO_2 с образованием связей C—C

а) Синтез этиленгликоля из $CO + H_2$

Применение в синтезе этиленгликоля из $CO + H_2$ катализаторов на основе кластеров родия позволило существенно снизить давление до величин, приемлемых для практики (см. например, [29]).

б) Реакции CO_2 с образованием связей C—C

Обзор новых реакций и достижений в области металлокомплексной фиксации CO_2 сделан в [30].

7. Изомеризация метилформиата в уксусную кислоту и карбонилирование метилацетата, катализируемые фосфидными комплексами платины

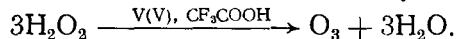
Выполнена принципиальная работа [31], открывающая перспективу замены комплексов родия и иода в современных методах производства уксусной кислоты и уксусного ангидрида на базе метанола на фосфидные комплексы платины. Процесс проводят в присутствии кислот Льюиса.

8. Низкотемпературная дегидратация спиртов

Осуществлена низкотемпературная дегидратация спиртов в отсутствие кислот Бреистеда и Льюиса, протекающая по карбеновому механизму. Катализатор — восьмиядерный палладий-молибденовый кластер [32].

9. Катализитическое получение озона

Предложен новый катализитический метод получения озона [33].



Реакцию проводят при $20^\circ C$, время полупревращения — 1 мин. Гомогенная катализитическая система на основе комплексов ванадия (V) способна эффективно окислять алканы и перфторалкены пероксидом водорода при комнатной температуре [34].

10. Разработка новых подходов к синтезу металлокомплексных катализаторов

а) Биомиметика.

Это направление работ связано с моделированием принципов биокатализа и созданием синтетических моделей ферментов. В нашей стране в этом направлении успешно работают член-корреспондент АН СССР

А. Е. Шилов и его сотр. В качестве примера можно привести использование порфириновых комплексов Fe(III), Mn(III), Cr(III), Ru(III) как моделей природного фермента цитохрома Р-450, эффективно окисляющего углеводороды. Приведенные порфириновые комплексы оказались эффективными катализаторами гидроксилирования алканов до спиртов [35]. Если окислителем в присутствии металл-порфиринов выступает молекулярный кислород, то требуется восстановитель, в качестве которого может выступать электрический ток [36, 37] или металлический цинк [38—40]. Вместо пары кислород — восстановитель могут быть использованы оксосоединения, такие как PhIO, H₂O₂, NaOCl, KHSO₅, XeO₃ [35]. Эффективной в гидроксилировании алканов оказалась система Fe(ClO₄)₂—H₂O₂ [41].

б) Гигантские кластеры палладия как катализаторы окисления олефинов и спиртов.

Обзор работ по синтезу, строению и каталитической активности гигантских кластеров палладия и механизму катализа с их участием сделан в [42].

в) Полигидриды переходных металлов

Это перспективный класс металлокомплексных катализаторов, имеющих состав [M_xP_y], где P — третичный фосфин [43]. Такие комплексы способны служить емкими водородными резервуарами и обладают склонностью к формированию свободных координационных мест за счет быстрого восстановительного элиминирования или переноса координированного водорода. Недавно обнаружена способность водорода координироваться в полигидридных комплексах в виде недиссоциированной молекулы, что расширяет интерес к химии этих комплексов. Особые свойства полигидридов обнаруживаются в их каталитическом поведении. Так, они способны гидрировать арены, эфиры и участвовать в активации С—С-связи [23].

11. Некоторые примеры промышленного применения гомогенных металлокомплексных катализаторов

Сфера промышленного применения металлокомплексного катализа неуклонно расширяется. Так, например, фирмами «Рон-Пулэнк» и «Рурхеми» для процесса гидроформилирования пропилена был использован водорастворимый комплекс родия состава [P(*m*-C₆H₅SO₃Na)₃]₃RhHCO [44—46]. Этот катализатор имеет ряд преимуществ перед своим олеорастворимым аналогом — (PPh₃)₃RhHCO, который был применен в этом процессе фирмой «Юнион Карбайд» еще в 1973 г. К преимуществам водорастворимого катализатора относятся более высокая стабильность даже при высоких давлениях CO и более высокая селективность в процессе образования линейного бутаналя.

Следует обратить внимание на работу [45], в которой имеется указание на возможность промышленного использования каталитической системы, содержащей водорастворимый комплекс родия и поверхностно-активное вещество в двухфазной системе органический субстрат (продукт)/вода. Главной особенностью протекания реакции в такой системе является ее чрезвычайно высокая селективность в получении альдегида нормального строения. В данном случае реализуются новые условия протекания каталитического процесса, которые могут быть охарактеризованы как мицеллярный металлокомплексный катализ, идея которого была высказана в [47]. По-видимому, это направление исследований имеет определенную перспективу. Так применение мицеллярных металлокомплексных каталитических систем в процессе окисления кумола в кумилгидропероксид позволяет достичь 98%-ной селективности при 20%-ной конверсии и высокой скорости реакции, протекающей в мягких условиях [48]. Отметим, что катализ в мицеллах является частным случаем более общего явления — катализа в структурированных средах, таких как прямые и обратные мицеллы, жидкокристаллические фазы, пены и т. п. Можно надеяться, что металлокомплексный катализ в струк-

турированных средах позволит существенно повысить избирательность действия катализаторов.

В [49] сообщается о том, что фирмой «Дегусса» разработан процесс эпоксидирования олефинов пероксидом водорода, в котором в качестве катализаторов используются порфириновые комплексы Mn, Mo и W или хелатные комплексы платины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gretz E., Oliver T. F., Sen A.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 8109.
2. Sen A., Gretz E., Oliver T. F., Jiang Z.//New J. Chem. 1990. V. 13. P. 755.
3. Vargaftik M. N., Stolarov I. P., Moiseev I. I.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1990. In press.
4. Labinger J. A., Herring A. M., Bercaw J. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 5628.
5. Шульпин Г. Б., Кац М. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2390.
6. Attanasio D., Suber L.//Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 3781.
7. Мурадов Н. З., Рустамов М. И.//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 248.
8. Chambers R. C., Hill C. L.//Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2509.
9. Шульпин Г. Б., Кац М. М., Ледерер П.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 2742.
10. Низова Г. В., Шульпин Г. Б.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2393.
11. Hill C. L., Renneke R. F., Combs L. A.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 701.
12. Nomura K., Saito Y. J.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1988. P. 161.
13. Shinoda S., Yokoi T., Shinozaki M., Yamakawa T.//ISHC-6 Abstracts. Vankuver. 1988. P. 113.
14. Enikolopyan N. S., Grigoryan E. H. Ibid. P. 112.
15. Sakakura T., Tanaka M. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1987. P. 758.
16. Sakakura T., Tanaka M. et al.//Chem. Lett. 1987. P. 249, 859, 1113.
17. Sakakura T., Tanaka M. et al.//Ibid. 1988. P. 155.
18. Sakakura T., Tanaka M. et al.//Ibid. 1987. P. 2211.
19. Sakakura T., Tanaka M. et al.//Ibid. 1988. P. 263.
20. Sakakura T., Tanaka M. et al.//Ibid. 1987. P. 2375.
21. Sakakura T., Tanaka M. et al.//Ibid. P. 2373.
22. Sakakura T., Tanaka M.//ISHC-6 Abstracts. Vankuver. 1988. С.-15.
23. Akhrem I. S., Orlinkov A. V., Mysov E. I., Vol'pin M. E.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 3891.
24. Vol'pin M. E., Akhrem I. S., Reznichenko S. V., Grushin V. V.//J. Organomet. Chem. 1987. V. 334. P. 109.
25. Groves J. T., Quinn R.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5790.
26. Sharpless K. B.//Proceedings of the R. A. Welch Foundation Conference on Chemical Research, XXVII. Houston (TX). 1983. P. 59.
27. Rossiter B. E.//Asymmetric Synthesis. N. Y.: Acad. Press, 1985. V. 5. P. 193.
28. Finn M. G., Sharpless K. B.//Ibid. P. 247.
29. Vidal J. L., Walker W. E.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 896; 1981. V. 20. P. 249.
30. Braunstein P., Matt D., Nobel D.//Chem. Rew. 1988. V. 88. P. 747.
31. Козицына Н. Ю., Моисеев И. И.//Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 251.
32. Стромнова Т. А., Бусыгина И. Н., Кацер С. Б. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1435.
33. Гехман А. Е., Моисеева Н. И., Блюмберг Э. А., Моисеев И. И.//Там же. 1985. С. 2653.
34. Moiseev I. I., Gekhman A. E., Shishkin D. I.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 683.
35. Шилов А. Е., Шульпин Г. Б.//Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1468.
36. Khenkin A. M., Shilov A. E.//React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. P. 125.
37. Leduc P., Battioni P., Bartoli J. F., Mansuy D.//Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 205.
38. Battioni P., Bartoli J. F., Leduc P. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1987. P. 791.
39. Karasevich E. I., Khenkin A. M., Shilov A. E.//Ibid. P. 731.
40. Карасевич Е. И., Хенкин А. М., Шилов А. Е.//Докл. АН СССР. Т. 295. С. 639.
41. Khenkin A. M.//ISHC-6 Abstracts. Vankuver. 1988. 1—2.
42. Vargaftik M. N., Zagorodnikov V. P., Stolarov I. P. et al.//J. Mol. Catal. 1989. V. 53. P. 115.
43. Halpern J.//ISHC-6 Abstracts. Vankuver. 1988. I-16.
44. Kuntz E. G.//Chemtech. 1987. V. 17. P. 570.
45. Russel M. J. H.//Plat. Met. Rev. 1988. V. 32. P. 179.
46. Horvath I. I., Kastrup R. V., Mozeleski E. J., Oswald A. A.//ISHC-6 Abstracts. Vankuver. 1988. P-83.
47. Лисичкин Г. В., Юффа А. Я., Денисов Ф. С.//Координат. химия. 1976. Т. 2. С. 378.
48. Паничева Л. П., Третьяков Н. Ю., Яковлева С. А., Юффа А. Я.//Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 96.
49. Klecman A., Presher G., Schnudt M. et al.//ISHC-6 Abstracts. Vankuver. 1988. P-36.