

УДК 547.361:541.127

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА

Каверин В.В.

Научно-производственное объединение «Фармбытхим», Тула, e-mail: Walekaw_t@mail.ru

Рассмотрена возможность влияния строения и структурных конформаций аллилового спирта на его координацию с атомом родия и образование разных конфигураций промежуточных изоацильных комплексов, которые могут соответственно по-разному влиять на скорость реакции и селективность получения основных и побочных продуктов гидроформилирования аллилового спирта. Это представляет особый интерес, поскольку при рассмотрении кинетической модели реакции гидроформилирования аллилового спирта ранее были определены константы скоростей элементарных стадий для различных температур реакции, из которых следовало, что лимитирующей стадией образования гидроксальдегидов являлась стадия присоединения аллилового спирта к комплексу родия. Показано, что одновременно с обычным ацильным комплексом родия при протекании реакции взаимодействия аллилового спирта с синтез-газом ($\text{CO} + \text{H}_2$) происходит частичное образование промежуточного шестичленного изоацильного каталитического комплекса за счет водородной связи $\text{O}-\text{H}$ -группы с кислородом ацильной группы, через который, возможно, идет образование изомерного альдегида.

Ключевые слова: аллиловый спирт, гидроформилирование, комплекс родия

SPECIAL ASPECTS OF ALLYL ALCOHOL HYDROFORMYLATION

Kaverin V.V.

Research-and-Production Association «Farmbytchim», Tula, e-mail: Walekaw_t@mail.ru

Possibility of influence of a structure and structural conformations of allyl alcohol on its coordination with atom of rhodium and formation of different configurations of intermediate isoacyl complexes which can influence differently respectively the rate of reaction and selectivity of receiving the main and by-products of a hydroformylation of allyl alcohol is considered. It is of special interest as by consideration of kinetic model of reaction of a hydroformylation of allyl alcohol constants of rates of elementary stages for various temperatures of reaction from which followed earlier were defined that a limiting stage of hydroxyaldehydes formation was the stage of addition of allyl alcohol to rhodium complex. It is shown that at the same time with a usual isoacyl complex of rhodium at course of reaction of interaction of allyl alcohol with synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$), happens partial formation of an intermediate six-membered isoacyl catalytic complex. This intermediate complex produced due to hydrogen bond of OH – group to oxygen of acyl group which probably causes the formation of isomeric aldehyde.

Keywords: allyl alcohol, hydroformylation, rhodium complexes

Использование аллилового спирта (АС) и синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) для получения 1,4-бутандиола (1,4-БД), который широко используется в производстве полиуретанов, полибутилентерефталата, полиэфирных материалов и специальных растворителей [1, 3], является одним из новых способов получения важного мономера, особенно в связи с использованием гомогенных катализаторов, позволяющих значительно легче управлять процессом оксосинтеза.

Ранее были изучены [4–5, 8] закономерности гидроформилирования аллилового спирта с учетом основных параметров процесса: давления, температуры, состава синтез-газа и концентрации катализатора в рабочих интервалах: $P_{\text{общ}} = 0,6\text{--}1,2$ МПа, $t = 25\text{--}130$ °С, $\text{CO} + \text{H}_2 = 2:1$ до $1:3$ и $C_{\text{Rh}} = 1,6\text{--}6,5$ ммоль/л. Нами рассмотрено влияние условий проведения реакции на ее скорость и селективность. Кинетические исследования проводились с использованием гомогенного родиевого катализатора и третичного фосфина в качестве лигандной добавки.

На основании экспериментально полученных данных [5] была принята схема механизма и составлена кинетическая модель

реакции гидроформилирования аллилового спирта. Из составленных кинетических выражений следовало, что все скорости имели первый порядок по катализатору и дробные – по концентрации аллилового спирта, водорода и окиси углерода, причем эти порядки изменялись в течение реакции в пределах 0–1, что подтверждалось полученными экспериментальными данными.

Из данных по определению констант скоростей элементарных стадий для различных температур реакции следовало, что лимитирующей стадией образования гидроксальдегидов являлась стадия присоединения аллилового спирта к комплексу родия.

В связи с этим весьма интересным является исследование влияния структурных и других особенностей аллилового спирта на его координацию и возможность направленного присоединения к родиевому катализатору, естественно, с учетом влияния действия и устойчивости к окислению, применяемых лигандных добавок третичных фосфинов.

Цель работы – исследование возможности влияния строения и структурных конформаций аллилового спирта на ско-

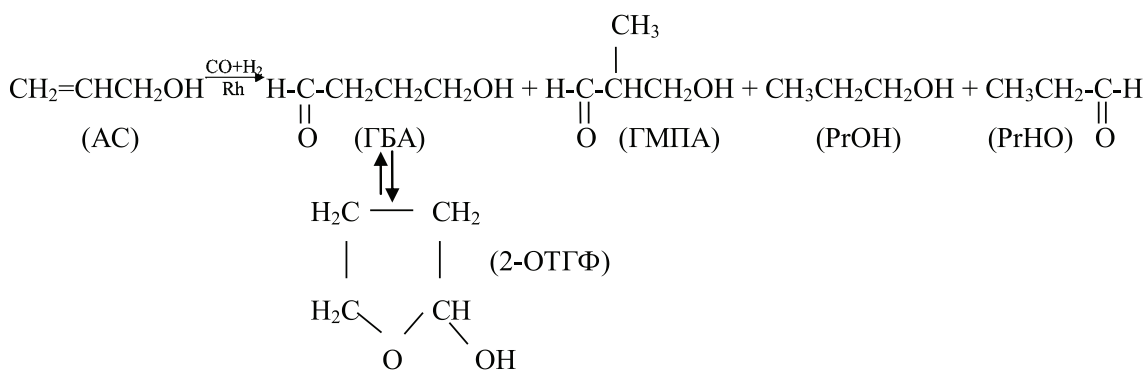
рость реакции и селективность образования основных и побочных продуктов его гидроформилирования.

Материалы и методы исследования

Материалы и методы исследования использовались аналогично описанным ранее в работе [5]. Гидроформилирование проводили на установке оксосинтеза. В металлический реактор объемом 30 мл помещали 20 мл толуольного раствора с 0,05 г (2,7 ммоль/л) $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ и 0,21 г (40,0 ммоль/л) PPh_3 , а также 1 мл (0,735 моль/л) АС и выдерживали при нагревании в заданных условиях и компенсации постоянного давления синтез-газа в течение 1,5 часов. Протекание реакции фиксировалось по поглощению синтез-газа, анализ продуктов и контроль за ходом реакции осуществлялся методом ГЖХ на приборе «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором на составных колонках ПЭГ-20М на хроматоне N-AW и алиезон-L на хроматоне N-AW с диметилловым эфиром диэтиленгликоля (диглим) в качестве внутреннего стандарта.

Результаты исследования и их обсуждение

Аллиловый спирт является уникальным α -олефином, одним из наиболее реакционно-способных в реакции гидроформилирования с использованием родиевого катализатора, модифицированного фосфинами. Получение 4-гидроксипропанальдегида (ГБА), который переходит в 2-окситетрагидрофуран (2-ОТГФ), имеющий более устойчивую форму и являющийся целевым продуктом при взаимодействии АС с $\text{CO} + \text{H}_2$, обычно сопровождается уменьшением селективности в результате образования 2-метил-3-гидроксипропионового альдегида (ГМПА), а также пропионового альдегида (PrHO) и пропанола (PrOH), за счет изомеризации и гидрирования аллилового спирта.



В чем же проявляются особенности аллилового спирта? В соответствии с электронным строением, атом кислорода гидроксильной группы аллилового спирта имеет sp^3 -гибридизацию. Средние длины связей 0,143 нм (C–O) и 0,091 нм (O–H). Обе связи полярны. Однако принято считать их в значительной мере поляризованными электроотрицательным атомом кислорода [2].

Относительно высокие значения температуры кипения и диэлектрической проницаемости аллилового спирта объясняют полярностью ОН-группы и ее способностью образовывать водородные связи. Кислород является более электроотрицательным элементом по сравнению с углеродом, и поэтому электронная плотность смещена в сторону кислорода. Дипольный момент ОН-группы равен $5,5 \cdot 10^{28}$ Кл·м. Функциональная группа спиртов содержит электроотрицательный атом кислорода с двумя неподеленными парами электронов. Его конфигурация близка к тетраэдрической и показана на рис. 1. Гидроксильная группа в молекуле аллилового спирта отдалена от двойной связи, поэтому в данном соедине-

нии не наблюдается сопряжения двойной π -связи с заместителем.

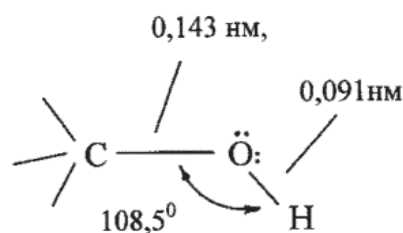


Рис. 1. Фрагмент конфигурации спирта

Квантово-химический расчет пяти наиболее вероятных конформаций молекулы аллилового спирта показал, что наиболее энергетически выгодной является цис, Н-гош форма [7], в которой атом кислорода находится в одной плоскости с углеродным скелетом в непосредственной близости к двойной связи, и, следовательно, молекула спирта находится в «скрученном» состоянии, как показано на рис. 2. При этом, как следует из расчетов, в условиях реакции ($t = 70\text{--}90^\circ\text{C}$) наибольший процент содержания аллилового спирта (79,6%) приходится на эту цис, Н-гош конформацию.

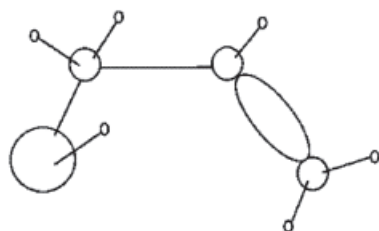


Рис. 2. Фрагмент цис, Н-гош конформации АС

Следует отметить, что при ИК-спектральном исследовании гидроформилирования аллилового спирта и гексена-1, с использованием кюветы-реактора в присутствии каталитической системы, состоящей из $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ и Ph_3P под давлением CO и H_2 ($P = 2 \text{ МПа}$) при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ в среде тетрагидроэтана, было показано появление для аллилового спирта смещенной частоты ацильной группы ($\nu_{\mu\text{CO}} = 1588 \text{ см}^{-1}$) в низкочастотной области наряду с основной частотой колебания ацильной группы ($\nu_{\mu\text{CO}} = 1644 \text{ см}^{-1}$). Эта частота характерна и для гексена-1, но у него при этом наблюдается смещенная частота в высокочастотной области ($\nu_{\mu\text{CO}} = 1664 \text{ см}^{-1}$), при одинаковых колебаниях частот ($\nu_{\text{CO}} = 1980$ и 1960 см^{-1}) концевых карбонильных групп при Rh и для гексена-1 и для аллилового спирта [6].

Это свидетельствует о том, что при рассмотрении механизма протекания реакции гидроформилирования аллилового спирта, одновременно с образованием обычного промежуточного ацильного каталитического комплекса родия (A_3), происходит частичное образование промежуточного шестичленного изоацильного каталитического комплекса (A'_3) за счет водородной связи O–H-группы с кислородом ацильной группы.

С учетом вышеизложенного для описания механизма реакции гидроформилирования АС на основании полученных нами экспериментальных и литературных данных [5] была принята схема механизма реакции гидроформилирования аллилового спирта (рис. 3).

Поскольку при гидроформилировании аллилового спирта в условиях протекания реакции ($t = 70\text{--}90^\circ\text{C}$) образуется $\sim 80\%$ 4-гидроксипропиональдегида (ГПА), обычно через промежуточную стадию образования ацильного комплекса родия (A_3), существует большая вероятность того, что присоединение аллилового спирта к каталитическому родиевому фрагменту в этом промежуточном комплексе (A_2) должно проходить при координации его в виде наиболее энергетически выгодной: цис, Н-гош – форме, которая как указывалось выше, также составляет в условиях реакции $\sim 80\%$.

Тогда, следует, что при присоединении аллилового спирта к каталитическому

родиевому фрагменту при формировании комплекса (A'_2) с координацией АС в виде энергетически менее выгодной транс-конформации в дальнейшем происходит образование промежуточного шестичленного изоацильного каталитического комплекса родия (A'_3), энергетически возможного при участии водородной связи O–H-группы и последующее образование в условиях реакции гидроформилирования АС соответственно продукта изо-строения: метил-3-гидроксипропиональдегида (ГМПА), а также пропионового альдегида.

Следует отметить, что образование пропионового альдегида (PrHO) происходит в основном через ацильный комплекс (A'_3), а образование пропанола (PrOH) может протекать через ацильные комплексы (A_3) и (A'_3). В результате дегидратации изомерного альдегида возможно образование еще одного побочного продукта реакции – метакролеина (МА).

Предполагается, что более детальное исследование влияния структурных конформаций аллилового спирта и условий перехода одной его формы в другую, в первую очередь, транс- в цис-конформацию, поможет поиску возможных путей увеличения селективности по линейному альдегиду: 4-гидроксипропиональдегиду (ГПА) и снижению образования побочных продуктов реакции гидроформилирования АС.

Важное значение при этом будет иметь предварительная подготовка аллилового спирта к использованию для гидроформилирования. Она должна будет включать не только проведение его очистки от микропримесей, дезактивирующих родиевый катализатор, но и создание условий получения и сохранения более выгодной конформационной структуры аллилового спирта, которая, вероятно, оказывает влияние на формирование промежуточного интермедиата определенной структуры при присоединении аллилового спирта к активному $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3)_2$ – каталитическому фрагменту. Естественно, что подбор оптимального лигандного окружения, его конфигурации и количественного соотношения компонентов в каталитической системе, а также влияние условий проведения реакции при этом важны и приоритетны.

Таким образом, повышению соотношения н/изо альдегидов, должно способствовать, с одной стороны, действие реагентов, препятствующих образованию и стабилизации изоацильного комплекса, т.е. активных по отношению ОН- группе субстрата или кислороду ацильной группы, с другой стороны, введение соединений, способных несколько ускорять разрушение изоциклической структуры.

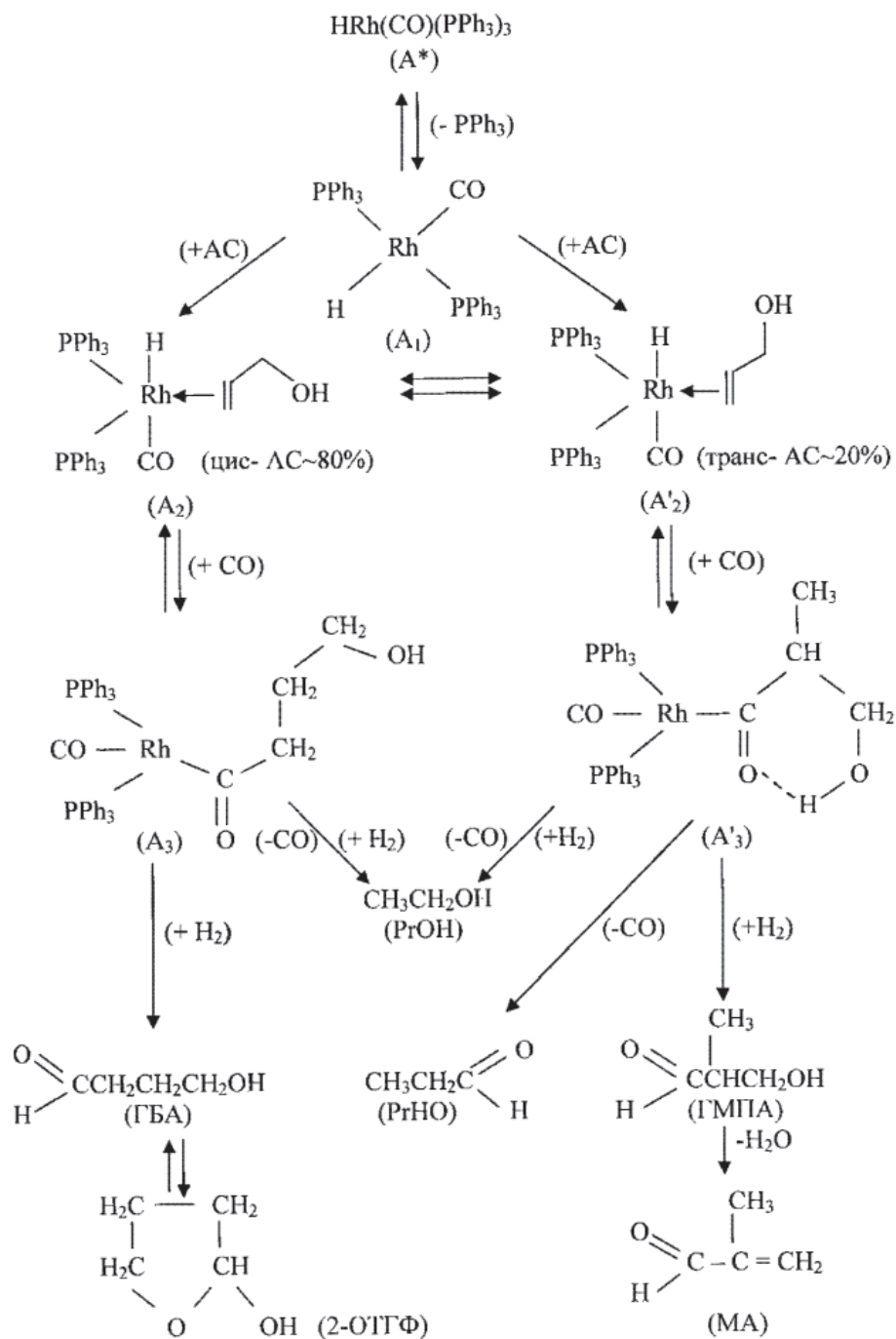


Рис. 3. Схема механизма реакции гидроформилирования аллилового спирта

Действительно, использование при гидроформилировании аллилового спирта в качестве растворителей соединений с полярными группами (например, кетоновых растворителей ацетофенона и 2-ундеканона, диметиацетамида и др.), которые не способствуют образованию изоацильных комплексов, приведенное в патенте фирмы Техасо Инс [9] повышает селективность до 96% по альдегиду нормального строения, который переходит в 2-окситетрагидрофуран (2-

ОТГФ), (катализатор: $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ с избытком Ph_3P , $50\text{--}80^\circ\text{C}$ и $P = 49\text{--}63\text{ МПа}$).

Также показано [7], что при добавлении к родиевому катализатору солей органических кислот (NaOR), катионы которых могут взаимодействовать с кислородом ацильной группы и препятствовать стабилизации изоацильного комплекса, повышается селективность гидроформилирования [$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3 + \text{Ph}_3\text{P}$, растворитель толуол, $\text{Na/Rh}(\text{мол.}) = 100$, 70°C , $P = 0,6\text{ МПа}$].

Однако при этом алкоголяты способствуют ускорению изомеризации аллилового спирта в пропионовый альдегид.

Аналогично $\text{Al}(\text{acac})_3$ в присутствии $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (растворитель толуол, 90°C , $P = 6$ МПа) также повышает селективность по целевому продукту (2-ОТГФ) в реакции гидроформилирования [7] в результате взаимодействия Rh с координированной ОН-группой субстрата, но при этом способствует гидрированию аллилового спирта в пропиловый спирт. В обоих случаях на протекание побочных процессов значительное влияние оказывают парциальные давления водорода и окиси углерода.

Интересно отметить, что в патенте компании Lyondell Chemical Technology, L.P. [10], показана очень высокая селективность образования альдегида нормального строения (96–99%, $n/\text{изо} = 16,5\text{--}23,1$) при гидроформилировании аллилового спирта в присутствии $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ в изопропанол (90°C, $P = 4$ МПа) с использованием третичных фосфинов сложного строения с азотсодержащими радикалами типа: 6-бис(3,5-диалкилфенил)фосфино-N-пивалоил-2-аминопиридина или 3-бис(3,5-диалкилфенил)фосфино-2Н-изохинолин-1-она. Однако практическое применение затрудняется сложностью получения таких фосфинов, а использование в качестве растворителя спиртов может усложнять пути рециркуляции и регенерации каталитической системы.

Заключение и выводы

При рассмотрении механизма протекания реакции гидроформилирования аллилового спирта показано, что одновременно с обычным ацильным комплексом родия происходит частичное образование промежуточного шестичленного изоацильного комплекса за счет водородной связи О–Н-группы с кислородом ацильной группы.

Показана возможность влияния строения и структурных конформаций аллилового спирта, в частности, цис-, Н-гош конформации на координацию АС и образование разных конфигураций промежуточных изоацильных комплексов, которые могут соответственно по-разному влиять на скорость реакции и селективность образования основных и побочных продуктов гидроформилирования аллилового спирта.

Повышению соотношения $n/\text{изо}$ альдегидов способствует введение реагентов, препятствующих образованию и стабилизации изоацильного комплекса, а также способных ускорять разрушение изоциклической структуры, однако при этом увеличивается образование побочных продуктов изомеризации и гидрирования аллилового спирта.

Список литературы

1. Балов А., Станишевский М. Бутандиол и его производные: аналит. обзор, сент. 2011 / *The Chemical Journal* // Химический журнал. – 2011. – № 9.
2. Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия; под ред. Кочеткова Н.К. и Усова А.И. – Т. 2 – М.: Химия, 1982. – 856 с.
3. Каверин В.В. Производство 1,4-бутандиола: информ. обзор, 1987 / Сер. Производство мономеров. – М.: НИИТЭ-ХИМ, 1987. – 46 с.
4. Каверин В.В. Исследование закономерностей гидроформилирования аллилового спирта в процессе получения 1,4-бутандиола / Актуальные вопросы науки и образования: сб. материалов Международной конференции, Москва, 21–24 мая, 2013 // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 5. – С. 125–126.
5. Каверин В.В. Процесс получения 1,4-бутандиола из аллилового спирта и синтез-газа. Кинетические аспекты гидроформилирования // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8 (ч.6). – С. 1383–1389.
6. Гидроформилирование аллилового спирта в присутствии модифицированных родиевых катализаторов / Г.А. Корнеева, Р.В. Чехова, М.М. Потарин, В.И. Куркин, Е.В. Сливинский, С.М. Локтев // Нефтехимия. – 1993. – Т. 33, № 3. – С. 246–255.
7. Чехова Р.В. Гидроформилирование аллилового спирта в присутствии карбонилродиевых катализаторов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 1993. – 25 с.
8. Kaverin. V.V. The Rhodium Catalyst Deactivation in Allyl Alcohol Hydroformylation // Trudy International Symposium «Modern trends in organometallic chemistry and catalysis» A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, June 03–07, 2013. – P. 106.
9. Патент США № SU 4,533,742, 06.08.1985.
10. Патент США № SU 7,790,932 B1, 07.09. 2010.

References

1. Balov A., Stanishevsky M. Buthandiol and its derivatives: analytic review, Sept. 2011 / *The Chemical Journal* 2011. no. 9.
2. Comprehensive organic chemistry. Vol. 2. Oxygen compounds. Eds. by D. Barton and W.D. Ollis. Oxford: Pergamon, 1982. 856 p.
3. Kaverin V.V. 1,4-buthandiol production: inf. Review, 1987/Ser. Monomer production. M. NIITECHIM, 1987. 46 p.
4. Kaverin V.V. Research of mechanisms of allyl alcohol hydroformylation in the process for producing of 1,4-butanediol. /The materials of the international conference Modern problems of science and education, Moscow, May 21-24, 2013. // *Advances in current natural sciences*. 2013. no. 5. pp. 125–126.
5. Kaverin V.V. Process for producing of 1,4-butanediol from allyl alcohol and synthesis gas. Kinetic aspects of hydroformylation. *Fundamental research*. 2013. no. 8 (part 6). pp. 1383–1389.
6. Korneeva G.A., Chekhova R.V., Potarin M.M., Kurkin V.I., Slivinskyi E.V., Loktev S.M. // *Neftekhimiya*. 1993. Vol. 33, no. 3. pp. 246–255.
7. Chekhova R.V. Hydroformylation of allyl alcohol in the presents of carbonylrhodium catalyts. *Avtoref. dis. cand. khim. nauk. M., 1993. 25 p.*
8. Kaverin V.V. The Rhodium Catalyst Deactivation in Allyl Alcohol Hydroformylation //Trudy International Symposium Modern trends in organometallic chemistry and catalysis A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, June 03–07, 2013, pp. 106.
9. US Patent № 4,533,742, 06.08.1985.
10. US Patent № 7,790,932 B1, 07.09. 2010.

Рецензенты:

Аверьянов В.А., д.х.н., профессор, кафедра органической и биологической химии, ФГБОУ ВПО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого», г. Тула;

Шахкельдян И.В., д.х.н., профессор, декан факультета естественных наук, ФГБОУ ВПО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого», г. Тула.

Работа поступила в редакцию 15.08.2013.