

ФОНД ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН – ЛИДЕРА НАЦИИ

СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ



ИННОВАЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ И
ВОСТРЕБОВАННОСТЬ НАУКИ
В СОВРЕМЕННОМ КАЗАХСТАНЕ

VI Международная научная конференция

Сборник статей
(часть 1)

Естественно-технические науки

ISBN 978-601-250-182-7



9 786012 501827

РАЗРАБОТКА ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

А.Т. Хабиев, Е.С. Селенова, Е. Ланг

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева
Технический университет Хемниц, г. Хемниц, Германия

Развитие металлоорганической химии, а вместе с тем и катализа с применением металлоорганических веществ, способствовало созданию большого количества новых материалов с совершенно новыми свойствами, а также дало перспективу значительного улучшения и совершенствования существующих технологических процессов.

Так, на протяжении многих лет, наиболее успешными в области синтеза металлоорганических веществ и получения патентов на основе указанных соединений являются научные группы Технического университета Хемниц в Германии (проф. Г. Ланг), Эммерский университет Атланта в США (проф. Л. Либескинд), университет Южной Флориды в США (проф. М. Заворотко), Национальный институт прогрессивной науки и технологии Японии (проф. Х. Такаги).

Дополняя вышесказанное скажем, что на основе данных гомогенных металлоценовых катализаторов было создано большое количество полиметаллических комплексов переходных металлов, самоструктурирующихся пленок, дендримеров, а также веществ, применяющихся в гомогенном катализе.

Примеры перечисленных веществ показаны на рисунке 1.

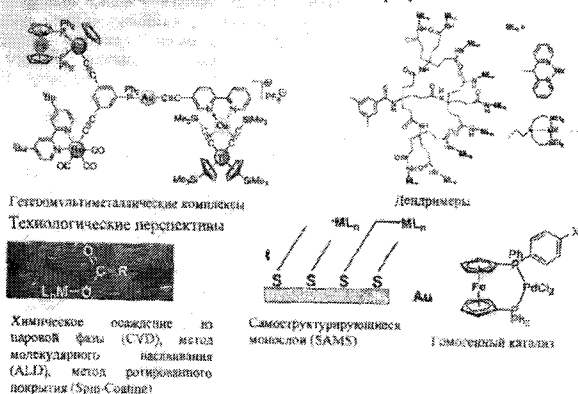


Рис. 1. Примеры использования веществ, созданных на основе гомогенных металлоценовых катализаторов

Какие виды реакций можно катализировать с помощью гомогенного катализа?

Отвечая на вопрос, скажем, что таким образом можно катализировать целый спектр реакций. И в первую очередь это реакции удлинения углеродной цепи (реакции Зонигшера, Негини, Судзуки-Мияра, Стилла-Мильтейна и Хека-Мизорони) (рис. 2).

реакции гидротенизации U^{24} , реакции окисления, карбонилирования и т.д. Но в этих реакциях исходным веществом является электрофильно- или нуклеофильно-замещенный ароматическое производное.

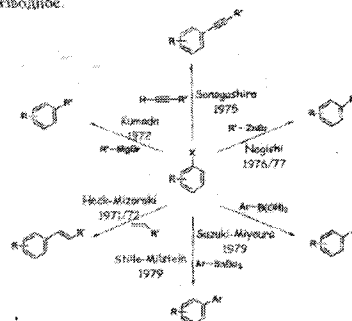


Рис. 2. Реакции удлинения углеродной цепи

Как показали исследования, ферро-, кобальто-, хромо- и палладийно-замещенные гомогенные катализаторы Вилькенсона проявляют высокую активность по сравнению с предыдущим аналогом (чистый катализатор Вилькенсона без металлоценовых заместителей). Данный эффект объясняется с позиции комплексной химии, так как «электронобедный» металлоценовый комплекс активирует трифенилфосфино-соединенный d-металл. Примеры таких веществ указаны на рисунке 3.

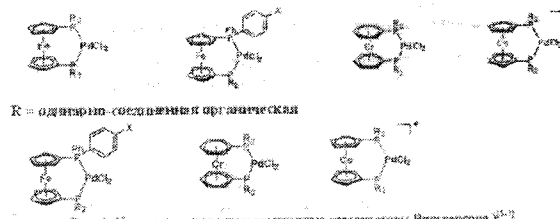


Рис. 3. Усовершенствованные гомогенные катализаторы Вилькенсона U^{24}

Для получения такого рода соединений необходимо исходить из карбаниона. Причем трифенилфосфиновая группа внедряется путем обмена между сопряженным с карбанионом катионом. Далее водород в ароматическом кольце замещается на литий с помощью бутил-лития, который впоследствии замещается на двухвалентный кобальт, железо, хром с использованием их солей. Следующим шагом является активация фосфора в фосфине при помощи гексахлорэтина, который заменяем на гексафтораминофосфин. При добавлении к раствору соли палладия, палладий комплексуется двумя фосфорами в двух фосфиновых группах.

Синтез остальных соединений проводится аналогично. Схема данного процесса показана на рисунке 4.

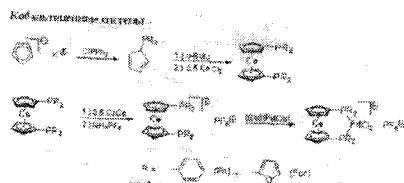


Рис. 4. Схема синтеза гомогенного катализатора металлоцевого производного катализатора Вилькенсона

Так, синтезированный металлоцевоый катализатор, показанный в предыдущем рисунке 4, проявляет хорошие каталитические способности в реакции Судзуки-Мияура, Хек-Мизороски и Стила-Мильватта (рис.5).

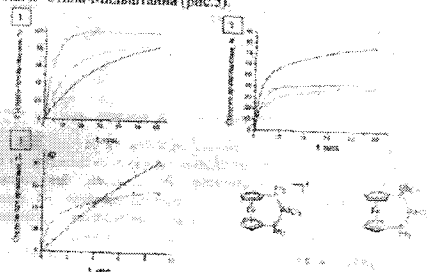


Рис. 5. Реакция Судзуки-Мияура (1), Хек-Мизороски (2) и Стила-Мильватта (3)

с применением металлоцевого производного катализатора Вилькенсона. Примеры традиционных и современных катализаторов удлинения углеродной цепи показаны на рис. 6, рис. 7 рис. 8.

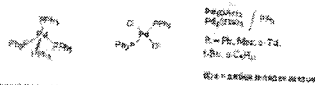


Рис. 6. Традиционные гомогенные катализаторы для Судзуки-Мияура, Хек-Мизороски, Стила-Мильватта реакции. Традиционные катализаторы для удлинения углеродной цепи представляют собой тетраэдрические комплексы палладия с трифенилфосфиновыми группами.

В. Вилькенсон (1), М. Вилькенсон (2), И. Вилькенсон (3), В. А. Хек (4), О. Ф. Вилькенсон (5), И. Вилькенсон (6).

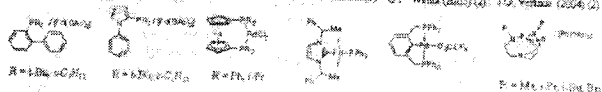


Рис. 7. Современные гомогенные катализаторы для реакции Судзуки-Мияура (1) и Стила-Мильватта (2)

Также как и современные катализаторы для реакции Судзуки-Мияура, современные катализаторы для реакции Хек-Мизороски имеют самую разнообразную структуру, среди которых самыми эффективными являются комплексы палладия с ароматическими, металлоцевоыми и металлоцевоыми заместителями.

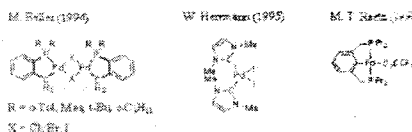


Рис. 6. Современные катализаторы для реакции Судзуки-Мияура

На основании изучения графиков активности металлоцевоых палладийско-термических катализаторов можно прийти к выводу, что современные металлоцевоые производные катализатора Вилькенсона в реакциях удлинения углеродной цепи проявляют существенно большую активность, чем производные традиционные аналоги.

Литература

1. Weiss K., Wirth-Pfeiffer Chr., Hoffmann M., Botzenhardt S., Lang H., Bruning K. and Meichel E. Polymerisation of Ethylene or Propylene with Heterogeneous Metallocene Catalysts on Clay Minerals//J. Mol. Catal. - Vol. A, 182-183, -2002. - p. 143-149.
2. Klau W., Turkowski B., Rheinwald G. and Lang H. Pyrazolylborate Nickel(II) Complexes as Catalysts for the Formation of Polyketones from Ethene and Carbonmonoxide - Partial Hydrolysis of the Bis(pyrazolyl)borate Yields a Pyrazolyl(hydroxy)borate Ligand/Eur. J. Inorg. Chem. - 2002. - p. 205-209.
3. Kühnert J., Nicolai A., Lamac M., Daniel J., Lang H. Phosphinoferracyl-terminated Aromadomes: Synthesis and Catalytic Utilization in Palladium-mediated C-C Bond Forming Reactions//J. Mol. Catal. - 2008. - Vol. A, 283, -p. 41-47.
4. Jakob A., Milde B., Ecorchard P., Schreiner C. and Lang H. Palladiundichloride (Ferrocenylethynyl)phosphanes and Their Use in Pd-Catalyzed Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura Carbon-Carbon Cross-Coupling Reactions//J. Organomet. Chem. - 2008. - Vol. 693, -p. 3821-3830.
5. Schürschmidt D. and Lang H. A Facile One-Step Catalytic Synthesis of Biphenyl Phosphanes by Suzuki Coupling/Catal. Commun. - 2010. - Vol. 11, -p. 581-583.
6. Schürschmidt D., Kühnert J., Tripke S., Al H. G., Görl C., Ruffert T., Ecorchard P., Hufert B. and Lang H. Ferrocenyl Phosphane Nickel Carbonyls: Synthesis, Solid State Structure, and Their Use as Catalysts in the Oligomerization of Ethylene//J. Organomet. Chem. - 2010. - Vol. 695, -p. 1541-1549.
7. Schürschmidt D. and Lang H. P,O-Ferrocenes in Suzuki-Miyaura C-C Couplings/ACS Catalysis - 2011. - Vol. 1, -p. 411-416.
8. Jiang K., Zhang H.X., Yang Y.Y., Mothes R., Lang H. and Cai W.B. Facile Synthesis of Ag@Pd Nanoparticles - Fe3O4 Core Nanocomposite as Efficient and Reusable Hydrogenation Catalysts/Chem. Commun. - 2011. - Vol. 47, -p. 11924-11926.