

SELEKTIVNÍ HYDROGENACE KONJUGOVANÝCH DIENŮ A DIENOVÝCH SLOUČENIN

MARIA KOTOVA, ELIŠKA VYSKOČILOVÁ
a LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
maria.kotova@vscht.cz

Došlo 9.11.20, přijato 3.3.21.

Klíčová slova: selektivní hydrogenace, konjugované dieny,
 α,β -nenasyčené sloučeniny, homogenní katalyzátory, hete-
rogenní katalyzátory

Obsah

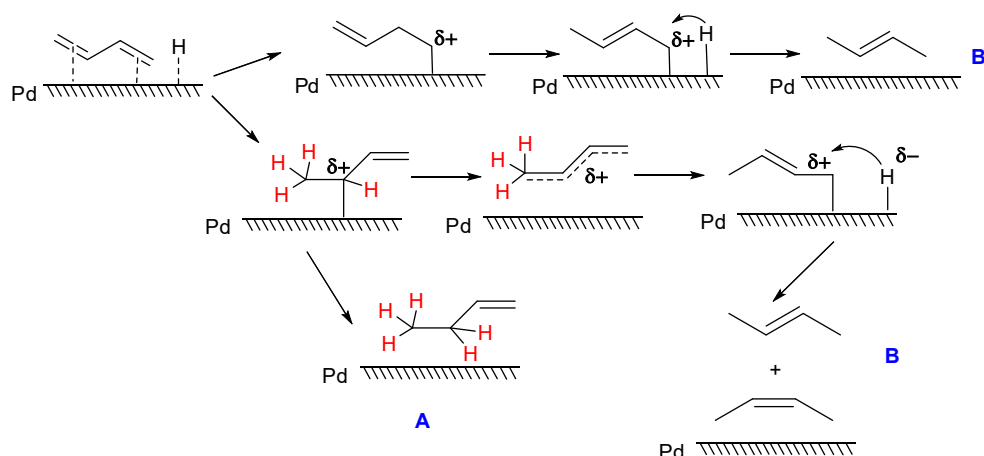
1. Úvod
2. Selektivní hydrogenace konjugovaných dienů
 - 2.1. Selektivní hydrogenace konjugovaných dienů
v heterogenním uspořádání
 - 2.2. Selektivní hydrogenace konjugovaných dienů
v homogenním uspořádání
 - 2.2.1. Kobaltové katalyzátory
 - 2.2.2. Palladiové katalyzátory
 - 2.2.3. Rutheniové katalyzátory
 - 2.2.4. Rhodiové katalyzátory
 - 2.2.5. Chromové katalyzátory
3. Závěr

1. Úvod

Pro průmyslovou syntézu chemických specialit, jako jsou léčiva, vitaminy, vonné látky a další, jsou sloučeniny obsahující jednu C=C vazbu zajímavými výchozími látkami¹. Takové sloučeniny mohou být získány hydrogenací dienů a α,β -nenasyčených dienových sloučenin, jako jsou např. kyselina sorbová, estery kyseliny sorbové, sorbový alkohol atd. V hydrogenačním kroku mohou vznikat různé stereoisomery. Je dobře známo, že poloha dvojně vazby často významně ovlivňuje vlastnosti produktu, proto je důležité najít regio- a stereoselektivní katalyzátor pro hydrogenační krok. Pro hydrogenaci dienů a dienových sloučenin jsou často používány katalyzátory na bázi přechodných kovů. V závislosti na použitém katalyzátoru lze získat s různou selektivitou produkty 1,2- nebo 1,4-adice vodíku na dienový systém.

2. Selektivní hydrogenace konjugovaných dienů

Hydrogenace konjugovaných dienů zpravidla probíhá snadněji než hydrogenace alkenů, a to díky zvýšené elektronové hustotě distribuované mezi dvěma C=C vazbami²⁻⁵. Adsorpce dienu na povrch katalyzátoru může probíhat současně jednou nebo oběma dvojnými C=C vazbami. Adsorpce jednou dvojnou vazbou obvykle vede ke vzniku produktu 1,2-adice. V případě adsorpce dvěma dvojnými vazbami v důsledku izomerace allylového meziprojektu může probíhat tvorba produktů jak 1,2-, tak i 1,4-adice (obr. 1). Je třeba poznamenat, že poměr produktů 1,2- a 1,4-adice, stejně jako podíl *Z*- a *E*- izomerů, závisí na



Obr. 1. Hydrogenace buta-1,3-dienů (A – 1,2-adice, B – 1,4-adice)

termodynamické stabilitě meziproductů a konečných sloučenin, přítomnosti substituentů na C=C vazbách, konfiguraci C=C vazeb a také na vlastnostech katalyzátoru^{1,2,4}.

2.1. Selektivní hydrogenace konjugovaných dienů v heterogenním uspořádání

Katalyzátory na bázi ušlechtilých kovů na různých nosičích, jako např. Al₂O₃, C, SiO₂, jsou pro hydrogenaci dienů v heterogenním uspořádání používány velmi často^{6–18}. V tab. I je uveden přehled heterogenních katalyzátorů,

kteřé byly použity pro hydrogenaci buta-1,3-dienu a penta-1,3-dienu. Nejefektivnějšími katalyzátory poskytujícími vysoký podíl nenasycených produktů za mírných reakčních podmínek jsou katalyzátory na bázi Pd (řádky 1–5, 33), Rh (řádky 6, 7), Cu (řádky 19, 20, 32), Co (řádky 21, 22, 30) a Ni (řádky 26, 27, 31). Nejmenší selektivita k tvorbě nenasycených produktů při hydrogenaci buta-1,3-dienu byla zaznamenána⁸ při použití katalyzátorů na bázi Ir a Os (řádky 13–16). U většiny katalyzátorů bylo pozorováno, že s rostoucí teplotou stoupá selektivita k tvorbě nenasycených produktů. Se zvyšujícím se počátečním

Tabulka I

Kovové nosičové katalyzátory použité pro hydrogenaci buta-1,3-dienu a penta-1,3-dienu

Řádek	Substrát	Katalyzátor	Teplota [°C]	Selektivita tvorby alkenu [%]	Lit.
1	buta-1,3-dien	Pd/Al ₂ O ₃	0	100,0	8
2			43	100,0	
3		Pd/TiO ₂	50	90,0	9
4		Pd/grafen	50	100,0	10
5		Pd/BaSO ₄	20	100,0	11
6		Rh/Al ₂ O ₃	16	74,0	8
7			82	90,6	
8		Ru/Al ₂ O ₃	0	73,6	8
9			49	83,5	
10		Pt/Al ₂ O ₃	0	50,0	8
11			152	92,0	
12		Pt/SiO ₂	128	58,4	12
13		Os/Al ₂ O ₃	24	43,0	8
14		Ir/Al ₂ O ₃	70	63,0	8
15			24	25,1	
16		75	38,4		
17		Fe/Al ₂ O ₃	198	98,0	13
18			259	98,4	
19		Cu/Al ₂ O ₃	60	100,0	13
20			130	100,0	
21		Co/Al ₂ O ₃	75	100,0	13
22			130	100,0	
23		Au/Al ₂ O ₃	170	100,0	14
24			260	100,0	
25		Au/ZrO ₂	120	100,0	15
26		Ni/Al ₂ O ₃	77	98,8	13
27			110	99,8	
28		Ni-Pt/ γ-Al ₂ O ₃	60	98,0	16,17
29			Ni-Pd/ γ-Al ₂ O ₃	60	
30	penta-1,3-dien	Co/Al ₂ O ₃	98	100,0	21
31		Ni/Al ₂ O ₃	70	97,0	
32		Cu/Al ₂ O ₃	116	98,0	
33		Pd/Al ₂ O ₃	20	100,0	
34		Pt/Al ₂ O ₃	94	95,0	

tlakem vodíku byl zaznamenán pokles selektivity. Při použití katalyzátorů na bázi Pd nebyl pozorován vliv teploty a druhu nosiče na selektivitu (řádky 1–5). Bylo zjištěno, že velikost částic katalyzátoru může mít výrazný vliv na průběh reakce. Při hydrogenaci buta-1,3-dienu byl při snížení velikosti částic Pd katalyzátoru zaznamenán pokles podílu produktu 1,4-adice a zvýšení podílu produktu 1,2-adice^{19,20}. Tento jev byl vysvětlen zvýšením nekompenzovaného částečně pozitivního náboje na povrchu částic se snížením jejich velikosti a snížením počtu míst vhodných pro adsorpci dienu oběma dvojnými C=C vazbami na katalytický povrch.

Katalytické systémy Ni-Pt/ γ -Al₂O₃ a Ni-Pd/ γ -Al₂O₃ prokázaly vysokou aktivitu při hydrogenaci buta-1,3-dienu v průtočném reaktoru a vysokou selektivitu k tvorbě nenasycených produktů (řádky 28, 29). Selektivita k tvorbě but-1-enu (produktu 1,2-adice) byla závislá na druhu použitého nosiče a klesala v řadě: γ -Al₂O₃ > SiO₂ > CeO₂ > ZrO₂ > TiO₂. Vliv nosiče byl vysvětlen^{16,17} rozdílnou silou interakce kov-nosič, kyslíkovými defekty nosiče a vlivem geometrických a elektronových efektů.

Wells a Wilson²¹ studovali hydrogenaci penta-1,3-dienu na různých kovových katalyzátorech (řádky 30–34). Ve všech případech byl pozorován vznik tří izomerních pentenů. Množství pentanu bylo malé či nulové. Při použití některých katalyzátorů byla zaznamenána vysoká selektivita tvorby jednoho konkrétního pentenu, např. při hydrogenaci penta-1,3-dienu na kobaltovém katalyzátoru vznikala *trans*-pent-2-en s 90% selektivitou, při použití Cu/Al₂O₃ jako katalyzátoru probíhala hydrogenace za vzniku pent-1-enu se 70% selektivitou.

Při hydrogenaci buta-1,3-dienu za katalýzy různými kovy^{8,13,14} vznikaly tři izomerní buteny (viz tab. II). Obecně byl hlavním produktem but-1-en (řádky 1, 2, 4–6). Bylo prokázáno, že poměr but-1-en/but-2-en i relativní výtěžky *trans*- a *cis*-but-2-enu jsou závislé na druhu kovu použitého jako katalyzátoru. Nejefektivnějšími katalyzátory poskytujícími vysoký podíl produktů 1,4-adice jsou katalyzátory na bázi Rh a Fe (řádky 3 a 7).

Při hydrogenaci buta-1,3-dienu za katalýzy niklem a kobaltem bylo prokázáno, že složení reakční směsi je závislé na redukční přípravě katalyzátoru^{13,22}. Při použití katalyzátorů redukovaných do teploty 330 °C (řádky 8

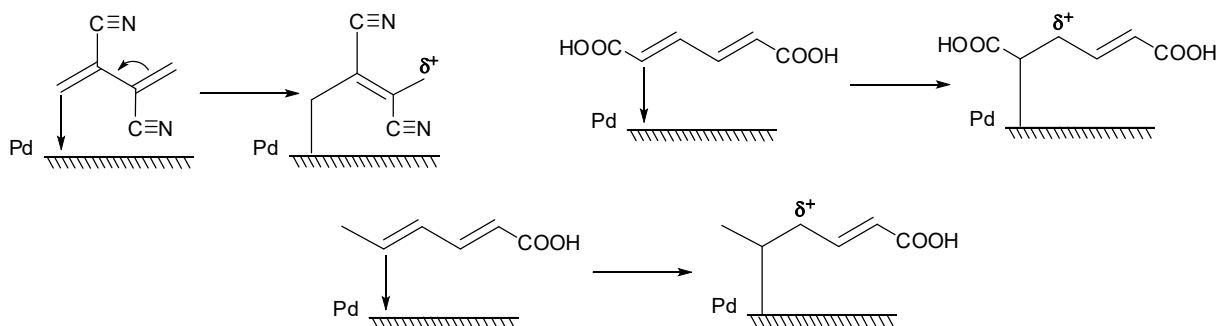
a 10), vznikal but-1-en jako hlavní produkt. *trans*-But-2-en byl hlavním hydrogenačním produktem při použití kobaltových a niklových katalyzátorů redukovaných nad teplotou 330 °C (řádky 9 a 11). Množství *cis*-but-2-enu nebylo závislé na teplotě redukce katalyzátoru (řádek 8 vs. 9 a 10 vs. 11). Tento jev byl vysvětlen změnou reakčního mechanismu.

Při hydrogenaci substituovaných butadienů mají vlastnosti, poloha a velikost substituentů vliv na selektivitu reakce. Při hydrogenaci buta-1,3-dien-2,3-dikarbonitrilu²³, obsahujícího elektronově akceptorní substituenty v polohách 2 a 3, byly při použití Pd/C jako hlavní produkty získány *trans*- a *cis*-but-2-en-2,3-dikarbonitrily. Hydrogenace kyseliny mukonové ((*2E,4E*)-hexa-2,4-diendiové), která obsahuje elektronakceptorní substituenty v polohách 1 a 4, na Pd/C probíhala s vysokou rychlostí²⁴ a jako hlavní produkt byla získána kyselina (*E*)-hex-2-endiová se selektivitou 80 %. Při hydrogenaci²⁵ kyseliny sorbové ((*2E,4E*)-hexa-2,4-dienové), mající jeden akceptorní substituent v poloze 1, na Pd/C vznikala kyselina hex-2-enová se selektivitou 90 %. Vznik těchto produktů byl dán odlišnou stabilizací allylových meziproductů (obr. 2).

Aktivita katalyzátorů na bázi jiných ušlechtilých kovů^{26–28} nanesených na aktivním uhlí byla testována při hydrogenaci methylesteru kyseliny sorbové. Dvojná vazba v poloze 4 podléhala hydrogenaci snadněji, protože dvojná vazba v poloze 2 je konjugována s karboxylovou skupinou, a proto je méně přístupná hydrogenaci. Při použití platinového, rutheniového a rhodiového katalyzátoru docházelo k tvorbě methylesteru kyseliny (*E*)-hex-2-enové (27–29 % ve směsi) a methylesteru kyseliny (*E*)-hex-4-enové (4–9 % ve směsi). Hlavním produktem byl však methylester kyseliny kapronové.

Při použití kovové Pt jako katalyzátoru pro hydrogenaci kyseliny sorbové a ethylesteru kyseliny mukonové²⁹ byly získány pouze nasycené produkty, tj. kyselina kapronová, resp. ethylester kyseliny adipové. Kyselina kapronová byla hlavním produktem i při hydrogenaci kyseliny sorbové za katalýzy Adamsovým katalyzátorem³⁰.

Při hydrogenaci³¹ 1-methoxy-buta-1,3-dienu, obsahujícího donorový substituent, na Pd/C je vznik allylového meziproductu s částečným kladným nábojem v poloze 1 preferován, a proto byla pozorována převládající tvorba



Obr. 2. Stabilizace allylových meziproductů při hydrogenaci buta-1,3-dien-2,3-dikarbonitrilu, kyseliny mukonové a kyseliny sorbové

Tabulka II

Zastoupení produktů při hydrogenaci buta-1,3-dienů na různých kovových katalyzátorech

Řádek	Katalyzátor	Zastoupení hydrogenačních produktů, %			Lit.
		but-1-en	<i>trans</i> -but-2-en	<i>cis</i> -but-2-en	
1	Cu/Al ₂ O ₃	83	8	9	13
2	Ru/Al ₂ O ₃	61	23	16	8
3	Rh/Al ₂ O ₃	48	32	20	8
4	Pd/Al ₂ O ₃	65	33	2	8
5	Pt/Al ₂ O ₃	72	18	10	8
6	Au/Al ₂ O ₃	60	15	25	14
7	Fe/Al ₂ O ₃	27	41	32	13
8	Co/Al ₂ O ₃ ^a	50	33	17	13
9	Co/Al ₂ O ₃ ^b	22	70	8	
10	Ni/Al ₂ O ₃ ^a	55	30	15	13
11	Ni/Al ₂ O ₃ ^b	27	63	10	22

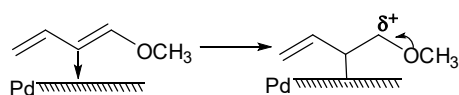
^a Redukce katalyzátoru byla provedena při teplotě ≤ 330 °C; ^b Redukce katalyzátoru byla provedena při teplotě ≥ 330 °C

1-methoxy-but-3-enu (obr. 3).

V literatuře^{32–34} je popsáno použití oxidů kovů jako katalyzátorů hydrogenace dienů. Při hydrogenaci buta-1,3-dienů a penta-1,3-dienů za katalýzy oxidů s oxidačním číslem kovu +II, např. CdO, MgO, ZnO, vznikají s větší selektivitou produkty 1,4-adice se Z-konfigurací³⁴. Použití oxidů s oxidačním číslem kovu +III a +IV (La₂O₃, ThO₂, ZrO₂, Ga₂O₃) jako hydrogenačních katalyzátorů vede ke vzniku produktů s E-konfigurací.

2.2. Selektivní hydrogenace konjugovaných dienů v homogenním uspořádání

Běžnými katalyzátory pro hydrogenaci dienů v homogenním uspořádání jsou komplexy nejrůznějších kovů^{1,35–48} jako např. Ru, Rh, Zr, Os, Mo, Pd, Pt, Cr, Co, Fe, Ni, Ir, Cu. Stejně jako při hydrogenaci v heterogenním uspořádání mohou při hydrogenaci v homogenním uspořádání vznikat produkty 1,2- a 1,4-adice vodíku. Přítomnost a druh substituentů na uhlících nesoucích dvojnou vazbu v substrátu a velikost a druh ligandů v koordinační sféře kovů mají výrazný vliv na konfiguraci hydrogenačních produktů. Koordinace obou dvojných vazeb na jednom kovovém centru vede k převládající tvorbě Z-izomerů. V této části bude velká pozornost věnována katalyzátorům,



Obr. 3. Stabilizace allylového meziproductu při hydrogenaci 1-methoxy-buta-1,3-dienů

které prokázaly vysokou hydrogenační rychlost a selektivitu k tvorbě nenasycených produktů.

2.2.1. Kobaltové katalyzátory

Při hydrogenaci dienů za katalýzy komplexy CoX (PPh₃)₃ (X = Cl, Br, I) byla pozorována 1,2-adice vodíku za vzniku terminálního alkenu⁴⁴. BF₃·O(C₂H₅)₂ byl použit jako aktivátor komplexu. Vysoká selektivita k tvorbě 1,2-adičního produktu byla pozorována pouze při hydrogenaci dienů s methylovou skupinou na dvojnou vazbu, jako jsou například isopren a penta-1,3-dien. V těchto případech probíhala adice vodíku na stericky bráněnou C=C vazbu obsahující tento substituent⁴⁴. Rychlost hydrogenace klesala se zvyšující se velikostí molekuly substrátu v následujícím pořadí: isopren > penta-1,3-dien > hexa-1,3-dien > cyklookta-1,3-dien.

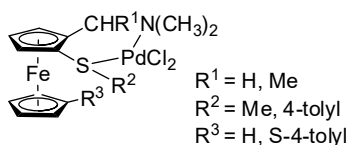
Porovnáním výsledků hydrogenace isoprenu za katalýzy výše zmíněným komplexem a komplexy [Co(CN)₃(En)]¹⁻ a [Co(CN)₃(bpy)]¹⁻ (En = ethylendiamin, bpy = bipyridin)⁴⁹ lze dospět k závěru, že druh ligandu má výrazný vliv na regioselektivitu hydrogenace. Při použití komplexů [Co(CN)₃(En)]¹⁻ a [Co(CN)₃(bpy)]¹⁻ byl pozorován vznik produktu 1,4-adice vodíku. Komplex s ethylendiaminem vykazoval výrazně vyšší aktivitu a selektivitu při hydrogenaci dienů než komplex obsahující bipyridin jako ligand. Hydrogenací 2,3-dimethylbuta-1,3-dienů⁴⁹, který má methylové skupiny na obou C=C vazbách, za katalýzy [Co(CN)₃(En)]¹⁻ a [Co(CN)₃(bpy)]¹⁻ vznikal terminální alken s výtěžkem až 86 %. Vznik terminálního alkenu byl vysvětlen⁴⁹ vysokou stabilitou vznikajícího π -allylového komplexu vlivem +M účinku C=C vazby a +I efektu methylových skupin.

Kobaltový komplex K₃[Co(CN)₅] byl použit pro hydrogenaci kyseliny sorbové ve vodě^{50–52}. Aktivní částici

katalyzátoru byl hydrid $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$. Kyselina (*E*)-hex-2-enová byla získána jako hlavní produkt se selektivitou 82 %. V methanolu byla reakce mnohem selektivnější a selektivita tvorby kyseliny (*E*)-hex-2-enové dosáhla 95 %.

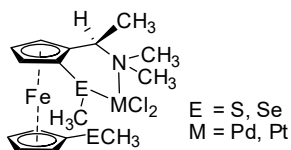
2.2.2. Palladiové katalyzátory

Hydrogenace buta-1,3-dienů za katalýzy $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{PPh}_3)_2\text{Pd}$ probíhala⁴¹ za vzniku produktu 1,2-adice, tedy but-1-enu. Přidavek kyseliny octové ovlivňoval regioselektivitu hydrogenace a v reakční směsi byly jako hlavní produkty nalezeny (*Z*)-but-2-en (23 %) a (*E*)-but-2-en (68 %). Prodloužení délky uhlíkového řetězce (u penta-1,3-dienů) a přítomnost methylové skupiny na dvojně vazbě (u isoprenu) přispívaly k 1,4-adici vodíku, u těchto substrátů 1,4-adice probíhala i bez přidavku kyseliny octové. Produkty 1,4-adice vodíku se *Z*-konfigurací byly získány s vysokou selektivitou⁴⁶ při použití palladiových katalyzátorů s ferrocenyl a sulfidoaminovými ligandy (obr. 4).



Obr. 4. Struktura palladiových katalyzátorů s ferrocenyl- a sulfidoaminovými ligandy

Komplexy $[(\text{CH}_3\text{-allyl})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ a $(R,S)(\text{Cp-ECH}_3)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{-1-CHCH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-2-ECH}_3)\text{PdCl}_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) (obr. 5) prokázaly^{42,53} vysokou aktivitu při hydrogenaci cyklohexa-1,3-dienů a cyklookta-1,3-dienů. Největší výtěžek cykloalkenu byl dosažen za katalýzy komplexem Pd obsahujícím síru jako donorový atom. Autoři⁴² tuto skutečnost vysvětlili tím, že vazba Pd–S v uvedeném komplexu je slabší než vazba Pd–Se. Kromě toho má sulfidový ligand vysokou donorovou schopnost a rychle eliminuje vytvořený alken, čímž je zabráněno jeho další hydrogenaci.



Obr. 5. Chirální komplex $(R,S)(\text{Cp-ECH}_3)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{-1-CHCH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-2-ECH}_3)\text{MCl}_2$

2.2.3. Rutheniové katalyzátory

Ve většině případů prokazují Ru komplexy vysokou aktivitu při hydrogenaci α,β -nenasycených dienových sloučenin. Průběh adice vodíku na methyl-sorbát⁵⁴ byl sledován při použití homogenního katalyzátoru $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. Tento komplex katalyzoval 1,2- i 1,4-adici vodíku za vzniku methyl-(*E*)-hex-2-enoátu a methyl-(*Z*)-

hex-3-enoátu. Vyšší regioselektivita k tvorbě produktu 1,2-adice vodíku byla pozorována při použití Ru komplexu $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]_2$ při hydrogenaci kyseliny sorbové. Hydrogenace byla provedena ve vodě a ve dvoufázovém systému voda/ethyl-acetát⁵⁵. V obou případech byla jako hlavní produkt nalezena kyselina (*E*)-hex-4-enová. Vyšší selektivita k tvorbě kyseliny (*E*)-hex-4-enové bylo dosaženo ve dvoufázovém systému, pravděpodobně díky posunu rovnováhy v důsledku extrakce produktů do ethyl-acetátu.

Rutheniové katalyzátory, které obsahují ve struktuře ligand 1,2,3,4,5-pentamethyl-cyklopentadienyl (Cp^*), jsou schopny katalyzovat hydrogenaci dienových substrátů s vysokou stereo- a regioselektivitou. Heinen⁵⁶ použil neutrální ve vodě rozpustné komplexy $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PR}_3)]$ a kationické komplexy $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}, (\text{CH}_2)_3\text{OH}, \text{Ph-}m\text{-SO}_3\text{Na}$) jako katalyzátory hydrogenace kyseliny sorbové ve dvoufázovém systému voda/heptan. Bylo zjištěno, že selektivita a výtěžky reakcí jsou vyšší při použití kationických komplexů⁵⁶. Jejich vyšší aktivita spočívá ve vyšší Lewisově kyselosti. Nepřítomností chloridového iontu ve struktuře získávají kationické komplexy volné koordinační místo, a proto probíhá navázání substrátu jednodušeji jak z koordinačních, tak ze sterických důvodů. Volba ligandu umožňuje řídit stereochemii reakce a tak je možné selektivně syntetizovat buď kyselinu (*Z*)-hex-3-enovou nebo (*E*)-hex-3-enovou. Na základě těchto výsledků byl připraven komplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$. Tento komplex byl použit pro hydrogenaci kyseliny sorbové na požadovanou kyselinu (*Z*)-hex-3-enovou ve dvoufázovém systému⁵⁶ voda/heptan se selektivitou 67 %. Hydrogenace derivátů kyseliny sorbové ukázala, že selektivita hydrogenace se lišila v závislosti na hydrogenovaném substrátu. Sorbový alkohol byl hydrogenován na (*Z*)-hex-3-en-1-ol se selektivitou 82 %. Stereoselektivní hydrogenace sorbového aldehydu nebyla možná.

Rutheniové komplexy $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{kyselina sorbová})]^+\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ nebo $[\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]^-$ (BARF)) byly velmi účinné pro hydrogenaci kyseliny sorbové a sorbového alkoholu^{57–59} na kyselinu (*Z*)-hex-3-enovou a (*Z*)-hex-3-en-1-ol za mírných reakčních podmínek v kapalném dvoufázovém systému. Aktivita katalyzátoru a selektivita reakce byly silně závislé na použitém rozpouštědle. Nejvyšších hodnot selektivity na (*Z*)-hex-3-enové sloučeniny bylo dosaženo při hydrogenaci v systému ethylenglykol/*tert*-butyl(methyl)ether. Rychlost hydrogenace sorbového alkoholu byla vyšší než rychlost hydrogenace kyseliny sorbové.

Hydrogenace kyseliny sorbové, butyl-sorbátu a sorbového alkoholu byly prováděny i v jednofázovém systému (cit.^{60–62}) za přítomnosti katalyzátoru $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{kyselina sorbová})]\text{CF}_3\text{SO}_3$. Největší reakční rychlost byla naměřena v diethyletheru, největší selektivita na produkt se *Z*-konfigurací byla zaznamenána v *tert*-butyl(methyl)etheru. Hydrogenace sorbového aldehydu za katalýzy komplexem $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{kyselina sorbová})\text{CF}_3\text{SO}_3$ nebyla úspěšná⁶⁰. Během hydrogenace došlo k rozkladu katalyzátoru a hydrogenace neprobíhala. V reakční směsi byla nalezena pouze výchozí látka.

Katalyzátory typu $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dienová sloučenina})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ byly použity i pro hydrogenaci složitějších dienových sloučenin obsahujícími dva a více párů konjugovaných dvojných vazeb. Hydrogenace probíhaly se selektivitou 90–99 % k tvorbě produktů s *Z*-3 konfigurací⁶³.

2.2.4. Rhodiové katalyzátory

Kationický Osbornův katalyzátor $[\text{Rh}(\text{bicyklo}[2.2.1]\text{hepta-2,5-dien})\text{difosfinový ligand}]^+\text{A}^-$ prokázal vysokou aktivitu při hydrogenaci dienů v polárních rozpouštědlech^{64,65}. Poměr produktů 1,2- a 1,4-adice vodíku byl výrazně ovlivněn druhem použitého rozpouštědla a typem difosfinového ligandu.

Rhodiové katalyzátory $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph}_2\text{POOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)]$, $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ byly použity pro hydrogenaci kyseliny sorbové^{1,66,67}. Rhodiový komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Wilkinsonův katalyzátor) poskytoval výhradně kyselinu hexanovou i při nízkých konverzích výchozího substrátu. Komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph}_2\text{POOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)]$ prokázal při hydrogenaci největší aktivitu z výše zmíněných katalyzátorů a složení výsledné reakční směsi při totální konverzi kyseliny sorbové se skládalo z 52 % kyseliny hex-4-enové a 48 % kyseliny hexanové. V jiných rozpouštědlech (tetrahydrofuran, *N,N*-dimethylformamid, toluen, benzen) byl zaznamenán pokles aktivity katalyzátorů a menší selektivita k tvorbě nenasycených sloučenin.

2.2.5. Chromové katalyzátory

Chromové katalyzátory $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[(\text{aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ byly použity⁶⁸ pro hydrogenaci methyl-sorbátu, kyseliny sorbové a sorbového alkoholu. Hydrogenaci methyl-sorbátu na methyl-(*Z*)-hex-3-enoát a sorbového alkoholu na (*Z*)-hex-3-en-1-ol probíhaly se selektivitou 91–99 %. Při hydrogenaci kyseliny sorbové byla získána jako hlavní produkt kyselina (*E*)-hex-2-enová. Ke změně regioselektivity pravděpodobně docházelo v důsledku vlivu karboxylové skupiny na tvorbu komplexu substrátu s katalyzátorem.

Nejvyšší aktivitu při hydrogenaci methyl-sorbátu vykazoval komplex, který obsahoval 3-karbomethoxy-anisol jako arenový ligand, naopak nejnižší aktivita byla zaznamenána u komplexu s benzenovým ligandem. Bylo prokázáno, že elektronakceptorní substituenty arenu urychlují reakci, zatímco elektronodonorné substituenty ji zpomalují. Selektivita nebyla druhem arenového ligandu podstatně ovlivněna. K hydrogenaci byl použit i katalyzátor $[(\text{cykloheptatrien})\text{Cr}(\text{CO})_3]$, který místo arenového ligandu obsahoval cyklický trienový ligand⁶⁸. Porovnáním výsledků hydrogenace methyl-sorbátu za katalýzy komplexu $[(\text{aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ a $[(\text{cykloheptatrien})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ lze dospět k závěru, že komplex s arenovým ligandem je méně aktivní.

3. Závěr

Katalytická hydrogenace nenasycených uhlovodíků se v organické syntéze hojně využívá. Selektivní hydrogenaci

dienů a dienových sloučenin lze získat celou řadu chemických specialit, např. léčiva, vitaminy, vonné látky, případně připravit jejich meziprodukty.

Heterogenní katalyzátory, které se používají pro hydrogenaci dienů, jsou stabilní a snadno separovatelné od produktů, ale mají nízkou aktivitu a selektivitu. Reakce za katalýzy heterogenními katalyzátory obvykle probíhá za vyšších teplot a tlaků než hydrogenace za přítomnosti katalyzátorů homogenních. Selektivita reakce při použití heterogenních katalyzátorů může být výrazně ovlivněna druhem použitého nosiče, přidávkem aditiv a velikostí částic katalyzátoru. Běžnými katalyzátory pro hydrogenaci dienů v homogenním uspořádání jsou komplexy přechodných kovů. Homogenní katalyzátory, používané převážně v laboratorní praxi, jsou ve většině případů vysoce aktivní. Jejich selektivita je významně závislá na struktuře katalyzátoru a druhu organických ligandů přítomných ve struktuře. Jejich nevýhodou jsou vysoké ceny, složitost syntézy a nízká stabilita.

LITERATURA

1. Kotova M.: *Disertační práce. Hydrogenace dienických sloučenin za přítomnosti organokovových komplexů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2019.
2. Clayden J., Greeves N., Warren S.: *Organic Chemistry*, 2. vyd. Oxford University Press, USA 2012.
3. Rossberg M. a 15 spoluautorů: *Chlorinated Hydrocarbons. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley-VCH, Weinheim 2006.
4. Rawal V. H., Kozmin S. A., v knize: *Science of Synthesis*, kap. 46, str. 523. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2009.
5. Bäckvall J.-E., v knize: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More* (Meijere A., Bräse S. F., Oestreich M., ed.), kap. 11, str. 875, 2. vyd. Wiley-VCH, Weinheim 2004.
6. Jackson S. D., Monaghan A.: *Catal. Today* 128, 47 (2007).
7. Cervantes G. G., Santos Aires F. J. C., Bertolini J. C.: *J. Catal.* 214, 26 (2003).
8. Bond G. C., Webb G., Wells P. B., Winterbottom J. M.: *J. Chem. Soc.* 1965, 3218.
9. Souza P. R. N., Pereira M. M., Antunes O. A. C., Aranda D. A. G., Carneiro J. W. M.: *Braz. J. Chem. Eng.* 19, 187 (2002).
10. Feng Y., Zhou L., Wan Q., Lin S., Guo H.: *Chem. Sci.* 9, 5890 (2018).
11. Bond G. C., Rawle A. F.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* 109, 261 (1996).
12. Hu C., Sun J., Kang D., Zhu Q., Yang Y.: *Catal. Sci. Technol.* 7, 2717 (2017).
13. Phillipson J. J., Wells P. B., Wilson G. R.: *J. Chem. Soc. A* 1969, 1351.
14. Buchanan D. A., Webb G.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 71, 134 (1975).
15. Zhang X., Shi H., Xu B.-Q.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 44, 7132 (2005).

16. Lonergan W. W., Vlachos D. G., Chen J. G.: *J. Catal.* **271**, 239 (2010).
17. Hou R., Pogossoff M. D., Chen J. C., Wang T.: *Appl. Catal., A* **490**, 17 (2015).
18. Furlong B. K., Hightower J. W., Chan T. Y.-L., Sarkany A., Guzzi L.: *Appl. Catal., A* **117**, 41 (1994).
19. Boitiaux J. P., Cosyns J., Vasudevan S.: *Appl. Catal.* **6**, 41 (1983).
20. Bertolini J. C., Delichere P., Khanra B., Massardier J., Noupa C., Tardy B.: *Catal. Lett.* **6**, 215 (1990).
21. Wells P. B., Wilson G. R.: *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2442.
22. Grant J., Moyes R. B., Oliver R. G., Wells P. B.: *J. Catal.* **42**, 213 (1976).
23. Cobb R. L., Vives V. C., Mahan J. E.: *J. Org. Chem.* **43**, 926 (1978).
24. Elvidge J. A., Linstead R. P., Smith J. F.: *J. Chem. Soc.* **1953**, 708.
25. Farmer E. H., Hughes L. A.: *J. Chem. Soc.* **1934**, 304.
26. Červený L., Chloubová I.: *Seifen-Oele-Fette-Wachse* **116**, 549 (1990).
27. Kluson P., Kukula P., Kyslingerová E., Červený L.: *React. Kinet. Catal. Lett.* **59**, 9 (1996).
28. Kukula P., Červený L.: *Appl. Catal. A* **177**, 79 (1999).
29. Ingold C. K., Shah L. D.: *J. Chem. Soc.* **1933**, 885.
30. Farmer E. H., Galley R. A. E.: *J. Chem. Soc.* **1933**, 687.
31. Bell J. M., Garrett R. D., Jones V. A., Kubler D. G.: *J. Org. Chem.* **32**, 1307 (1967).
32. Imizu Y., Sato K., Hattori H.: *J. Catal.* **76**, 65 (1982).
33. Nakano Y., Yamaguchi T., Tanabe K.: *J. Catal.* **80**, 307 (1983).
34. Okuhara T., Tanaka K.: *J. Catal.* **61**, 135 (1980).
35. Daage M., Bonnelle J. P.: *Appl. Catal.* **16**, 355 (1985).
36. Albers M. O., Singleton E., Viney M. M.: *J. Mol. Catal.* **34**, 235 (1986).
37. Spencer A.: *J. Organomet. Chem.* **93**, 389 (1975).
38. Raoult Y., Choukroun R., Gervais D.: *J. Organomet. Chem.* **399**, c1 (1990).
39. Castiglioni M., Giordano R., Sappa E.: *J. Organomet. Chem.* **270**, c7 (1984).
40. Nakamura A., Otsuka S.: *Tetrahedron Lett.* **14**, 4529 (1973).
41. Stern E. W., Maples P. K.: *J. Catal.* **27**, 120 (1972).
42. Lai C. K., Naiini A. A., Brubaker C. H.: *Inorg. Chim. Acta* **164**, 205 (1989).
43. Chadiran T., Vancheesan S.: *J. Mol. Catal.* **71**, 291 (1992).
44. Kawakami K., Mizoroki T., Ozaki A.: *J. Mol. Catal.* **5**, 175 (1979).
45. Ucciani E., Pelloquin A., Cecchi G.: *J. Mol. Catal.* **3**, 363 (1978).
46. Naiini A. A., Ali H. M., Brubaker C. H.: *J. Mol. Catal.* **67**, 47 (1991).
47. Gastiglioni M., Giordano R., Sappa E.: *J. Organomet. Chem.* **319**, 167 (1987).
48. Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., Lester T. E., McKenzie S., Pitkethly R. C., Robinson P. J.: *J. Organomet. Chem.* **107**, 393 (1976).
49. Reger D. L., Gabrielli A.: *J. Mol. Catal.* **12**, 173 (1981).
50. Kwiatek J., Mador I. L., Sezler J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 304 (1962).
51. Mabrouk A. F., Dutton H. J.; Cowan J. C.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **41**, 153 (1964).
52. James B. R., v knize: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, kap. 8, str. 305, Pergamon Press, Oxford 1982.
53. Strukul G., Carturan G.: *Inorg. Chim. Acta* **35**, 99 (1979).
54. Freidlin L. C., Litvin E. F., Karimov K. G.: *Žur. Org. Chim.* **44**, 966 (1991).
55. Heinen J., Sandoval-Tupayachi M., Driessen-Hoelscher B.: *Catal. Today* **48**, 273 (1999).
56. Heinen J., Driessen-Hoelscher B.: *J. Organomet. Chem.* **570**, 141 (1998).
57. Steines S., Englert U., Driessen-Hoelscher B.: *Chem. Commun.* **3**, 217 (2000).
58. Driessen-Hoelscher B.: *Synth. Methods Organomet. Inorg. Chem.* **10**, 94 (2002).
59. Steines S.: *Disertační práce. Zweiphasenkatalyse: homogene Hydrierung von Sorbinsäure mit Rutheniumkatalysatoren. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen*, Aachen 1999.
60. Leitmannová E.: *Disertační práce. Selektivní hydrogenace C₆dienických sloučenin*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006.
61. Leitmannová E., Storch J., Červený L.: *React. Kinet. Catal. Lett.* **88**, 11 (2006).
62. Leitmannová E., Malá R., Červený L.: *Res. Chem. Intermed* **35**, 63 (2009).
63. Kotova M., Karličková A., Vyskočilová E., Červený L.: *React. Kinet. Mech. Cat.* **125**, 619 (2018).
64. Schrock R. R., Osborn, J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4450 (1976).
65. Haldal J. A., Frankel E. N.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62**, 1117 (1985).
66. Iraqi A., Fairfax N. R., Preston S. A., Cupertino D. C., Irvine D. J., Cole-Hamilton D. J.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1929.
67. Kameda N., Igarashi R.: *J. Chem. Soc. Japan* **6**, 577 (1994).
68. Cais M., Frankel E. N., Rejoan A.: *Tetrahedron Lett.* **9**, 1919 (1968).

M. Kotova, E. Vyskočilová, and L. Červený
(Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague): Selective Hydrogenation of Conjugated Dienes and Diene Compounds

For industrial syntheses of fine chemicals, compounds bearing one C=C bond are interesting starting materials. These compounds can be obtained by hydrogenation of unsaturated compounds containing two or more conjugated double bonds. Various positional and configurational isomers can be formed in a hydrogenation step. It is well known that positions of the double bond and functional

groups can significantly affect the properties of the product. For these reasons, it is crucial to find a suitable regio- and stereoselective catalytic complex to perform the hydrogenation step. The presented review considers the main homogeneous and heterogeneous catalysts that are used for the selective hydrogenation of dienes and compounds with a conjugated diene system.

Keywords: selective hydrogenation, conjugated dienes, α,β -unsaturated compounds, homogeneous catalysts, heterogeneous catalysts