

На правах рукописи



ЩЕГЛОВА НАДЕЖДА МИХАЙЛОВНА

**СИНТЕЗ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С
ШЕСТИЧЛЕННЫМ ХЕЛАТНЫМ ЦИКЛОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИЯХ МЕТАТЕЗИСА**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2016

Работа выполнена на кафедре биотехнологии и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: Краснокутская Елена Александровна
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: Конченко Сергей Николаевич
доктор химических наук, доцент, ФГБУН
«Институт неорганической химии им.
А.В. Николаева» СО РАН (г. Новосибирск),
главный научный сотрудник

Чибыряев Андрей Михайлович
кандидат химических наук, доцент, ФГБУН
«Институт катализа им. Г.К. Борескова» СО РАН
(г. Новосибирск), старший научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова» СО РАН

Защита диссертации состоится 15 июня 2016 г. в 14-30 ч на заседании диссертационного совета Д.212.269.04 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, 2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/911/worklist>.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2016 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д.212.269.04



Т.М.Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Карбеновые катализаторы на основе рутения являются незаменимым инструментом для проведения важнейшей реакции органической химии – создание С-С-связи. Одно из основных направлений использования этих каталитических систем связано с реакциями метатезиса, которые используются как в лабораторной практике для получения новых соединений, так и в промышленных процессах органического синтеза при производстве полимеров специального назначения. В настоящее время в мире ведутся интенсивные исследования в области создания катализаторов метатезиса, обладающих повышенной стереоселективностью или латентной активностью, что обеспечивает проведение контролируемых реакций, в том числе метатезисную полимеризацию циклических олефинов (ROMP) в массе.

Развитие мирового рынка высокотехнологичной продукции требует создание новых материалов с улучшенными свойствами, а значит, требуется разработка новых, эффективных катализаторов.

Цели и задачи работы. Цель диссертационной работы заключалась в разработке эффективных методов синтеза органических лигандов для получения новых латентных карбеновых комплексов рутения с шестичленным хелатным циклом, исследовании каталитической активности новых рутениевых комплексов в реакциях метатезиса.

В соответствии с целью решались следующие задачи:

- 1) разработка эффективного метода получения 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензола – ключевого исходного субстрата для синтеза *орто*-замещенных стиролов;
- 2) разработка универсального метода получения *орто*-винилбензилзамещенных эфиров, аминов и сульфидов – потенциальных лигандов карбеновых комплексов рутения;
- 3) разработка методов синтеза новых карбеновых комплексов рутения с шестичленным хелатным циклом;
- 4) исследование каталитической активности синтезированных хелатных комплексов рутения в реакциях метатезиса.

Научная новизна работы.

1. Впервые показано, что изохроман под действием газообразного бромоводорода и последующей обработкой бромом в присутствии красного фосфора с высоким выходом образует 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензол – исходный продукт в синтезе *орто*-замещенных стиролов.

2. Впервые показано, что 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензол при взаимодействии со вторичными алифатическими аминами под действием микроволнового облучения легко и с высоким выходом превращается в соответствующие *орто*-замещенные стиролы. В результате было синтезировано два ранее неизвестных N-содержащих *орто*-стиролов – потенциальных лигандов для получения карбеновых комплексов рутения.

3. Показано, что 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензол легко вступает во взаимодействие со вторичными ароматическими аминами, а также O- и S-нуклеофильными реагентами с образованием соответствующих винилбензиловых аминов, эфиров и винилбензилсульфонатов. В результате было синтезировано шесть ранее неизвестных N-, O- и S-содержащих *орто*-стиролов.

4. На основе полученных *орто*-замещенных стирилов синтезировано шестнадцать новых карбеновых комплексов рутения, структура которых доказана современными спектрометрическими методами.

5. Разработан новый, одностадийный метод синтеза хелатных карбеновых комплексов рутения с гетероциклическим лигандом.

Практическая значимость работы.

1. Показано, что новые N-хелатные рутениевые комплексы обладают высокой каталитической активностью в реакции ROMP дициклопентадиена, обеспечивая снижение температуры начала полимеризации и сокращение индукционного периода. Получаемый в ходе метатезисной полимеризации полидициклопентадиен обнаруживает те же характеристики качества, что и при использовании традиционных катализаторов.

2. Впервые показана способность комплекса $[\text{NHC}]\text{Ru}=\text{CH}-\text{Ph}-o-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ вызывать изомеризацию двойной связи в процессе метатезиса гекс-1-ена с образованием смеси углеводородов C_2-C_{29} , что может быть использовано при получении полиолефиновых масел.

3. Разработан новый способ деструкции побочных высокомолекулярных продуктов в синтезе диеновых каучуков под действием карбеновых комплексов рутения с шестичленным N-хелатным циклом. Предлагаемый способ позволяет удешевить процесс очистки установок полимеризации, а также повысить показатели безопасности и снизить количество отходов производства.

Методы исследования. В работе использовались методы тонкого органического, металлоорганического синтеза, химии высокомолекулярных соединений, спектроскопии ядерно-магнитного резонанса, ультрафиолетовой спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии, термические методы исследования, а также методы физико-механического анализа для изучения физико-механических характеристик полимеров.

Апробация работы. Результаты настоящей работы были представлены на XIII Молодежной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, 12-19 сентября 2010 г.); International conference «Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry» (N. Novgorod, September 3-9, 2010 г.); I Международной Российско-Казахстанской конференции «Химия и химическая технология: материалы» (Томск, 2011 г.); the international scientific conference «Current Topics in Organic Chemistry» (Novosibirsk, June 6-10, 2011 г.); Конференции молодых ученых по нефтехимии (РАН, 2011 г.); XVII Международной научно-практической конференции

«Резиновая промышленность» (23-27 мая 2011 г.); Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ от науки к промышленности» (Томск, 21-24 ноября 2011 г.); IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием) (Звенигород, 18-21 сентября 2012 г.); II Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск 28 октября – 2 ноября 2012 г.); XIV всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 13-16 мая 2013 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей, 3 патента, материалы и тезисы 10 докладов.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 133 стр., содержит 45 схем, 13 таблиц и 16 рисунков, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы из 132 наименований и 2 приложений.

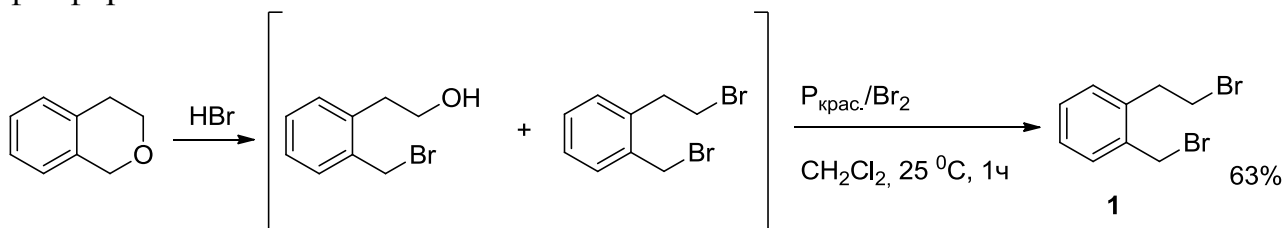
Положения, выносимые на защиту.

1. Эффективный метод получения 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензола – ключевого исходного продукта для синтеза *орто*-замещенных стиролов;
2. Универсальный метод получения *орто*-замещенных стиролов и исследование возможности их использования в качестве лигандов в синтезе карбеновых комплексов рутения.
3. Методы синтеза новых *N*- и *S*-хелатных комплексов рутения.
4. Каталитические свойства синтезированных комплексов в различных типах метатезиса.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 Синтез *орто*-замещенных стиролов

В качестве исходного продукта для синтеза *орто*-замещенных стиролов выбран *о*-(2-бромэтил)бензилбромид (**1**), для которого был разработан эффективный метод получения, заключающийся в последовательной обработке изохромана газообразным бромоводородом и бромом в присутствии красного фосфора:



Впервые показано, что взаимодействие дибромидов **1** с избытком вторичного амина в условиях микроволнового облучения быстро и селективно

приводит к образованию тетрагидроизохинолиний бромидов (**2а**)-(**2д**), которые легко превращаются в аминостирола (**3а**)-(**3д**) либо действием *t*-BuOK/*t*-BuOH, либо применением реакции элиминирования по Гофману (схема 1).

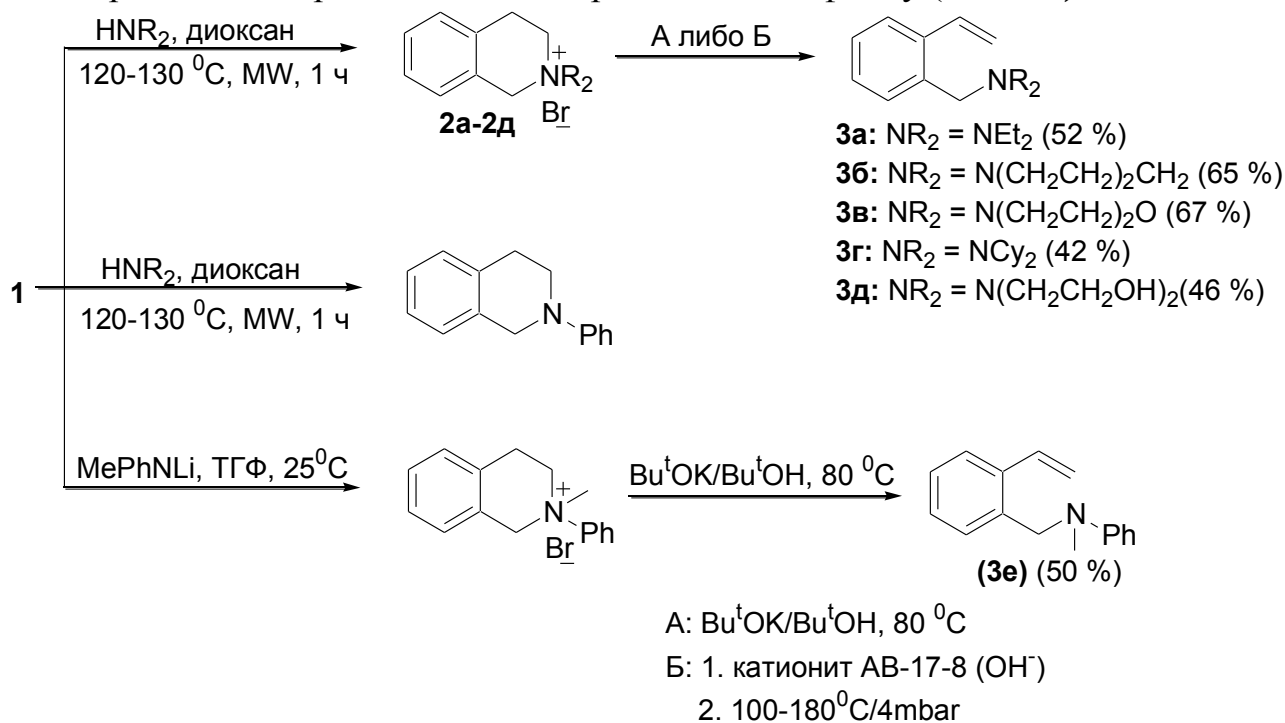


Схема 1.

Однако при использовании N-метиланилина реакция сопровождается отщеплением метильной группы с образованием 2-фенил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (схема 1). В этом случае для получения целевой соли дибромид **1** обрабатывали N-метиланилидом лития без использования микроволнового облучения.

Дибромид **1** оказался чрезвычайно активным в реакциях взаимодействия с О- и S-нуклеофилами, что позволило получить широкий набор *орто*-замещенных стирола (**4а-г**), (**5а**) (схема 2).

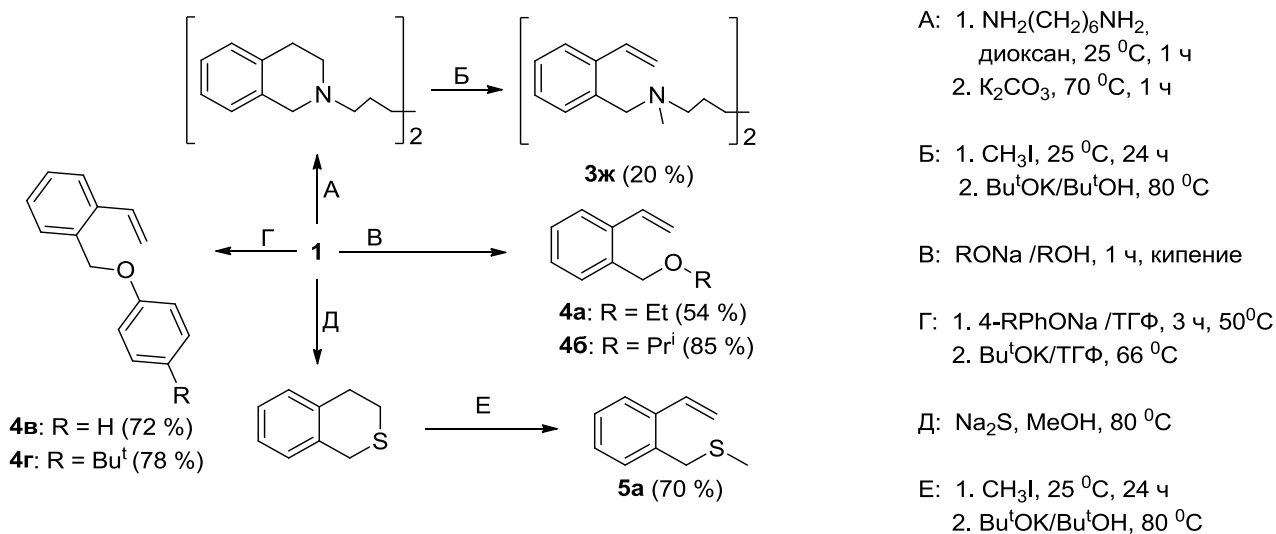


Схема 2.

Под действием основания в мягких условиях дибромид **1** легко превращается в 2-бромметилстирол, дальнейшая функционализация которого приводит к образованию *орто*-замещенных стиролов (**56**) и (**33**) (схема 3).

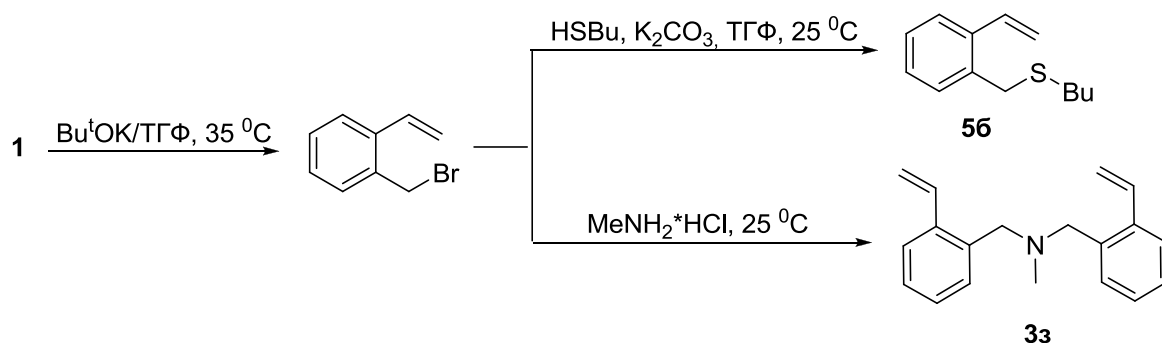


Схема 3.

Стиролы **3а**, **4а**, **4б** выделяли в чистом виде вакуумной перегонкой. Все остальные *о*-замещенные стиролы очищали хроматографией на силикагеле.

Индивидуальность и структура синтезированных *орто*-замещенных стиролов однозначно установлены методами ГХМС, ЖХМС, ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, разработан универсальный метод получения *орто*-замещенных аминов, сульфидов и эфиров - потенциальных лигандов для синтеза карбеновых комплексов рутения, обладающих латентными свойствами.

Глава 2 Получение комплексов с шестичленным хелатным циклом

2.1 Комплексы типа катализаторов Ховейды

При взаимодействии *орто*-винилбензилзамещенных эфиров **4а** – **4г** с фосфиновым комплексом Граббса (**6**) методом ТСХ было зафиксировано образование продукта реакции, выделить который, однако, не удалось вследствие пониженной стабильности образующегося комплекса.

Взаимодействие аминостиролов **3а-3г**, **3е** с комплексом Граббса **6** привело к образованию карбеновых комплексов рутения с шестичленным N-хелатным циклом (**7а**) – (**7г**) (схема 4).

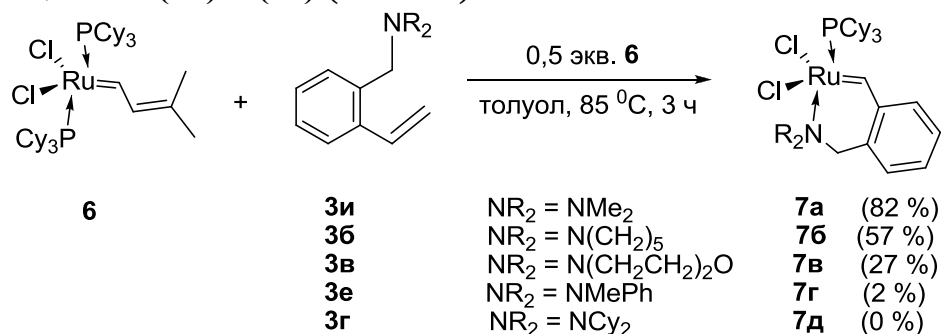
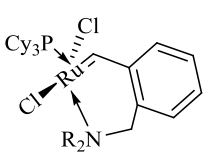


Схема 4.

Установлено, что скорость реакции, выход целевых продуктов (**7a**) – (**7г**) в значительной степени определяется размером и нуклеофильностью стирольного реагента. Так, в случае стирола **3e** выход соответствующего комплекса понижен.

Проведение реакции лигандного обмена в присутствии хлорида(I) меди позволило повысить выход комплексов **7б** – **7г** (таблица 1). Тем не менее, такой прием не способствовал образованию комплекса **7д**.

Таблица 1 – Выход комплексов **7a** – **7д***

Комплекс		NR ₂	Выход, %	Выход в присутствии CuCl**, %
	7a	NMe ₂	82	58
	7б	N(CH ₂) ₅	57	77
	7в	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	27	56
	7г	NMePh	2	94
	7д	NCy ₂	0	0

* - [комплекс **6**]:[аминостирол] = 1:2, 85 °С, 3 ч, растворитель – толуол;

** - [комплекс **6**]:[CuCl] = 1:1.

Структура синтезированных комплексов подтверждена методами ЯМР-спектроскопии (¹H, ¹³C).

В спектрах ЯМР ¹H синтезированных комплексов наблюдается дуплет с химическим сдвигом в области 19.2-19.5 м.д., характеризующий протон карбенового углерода RuCH. Интегральная интенсивность и мультиплетность сигналов ароматических протонов в области 7.0-8.0 м.д. полностью соответствуют структурам комплексов. Также об образовании комплексов свидетельствует исчезновение в спектрах ЯМР ¹H сигналов олефиновых протонов *o*-аминометилстиролов.

Элементный состав определяли методом MALDI-TOF. Наиболее интенсивные пики в спектрах соответствуют массам ионов исследуемых соединений. Также в масс-спектрах всех синтезированных структур наблюдаются пики фрагментов, образованных при отрыве одного либо двух атомов хлора.

Таким образом, получены четыре ранее неизвестных карбеновых комплекса рутения с шестичленным хелатным циклом, обладающие потенциальной каталитической активностью в реакциях метатезиса.

3.2 Бесфосфиновые комплексы

Рутениевый комплекс с гетероциклическим лигандом (**8a**), известный как катализатор полимеризации дициклопентадиена, получают при использовании трудно доступного термически малостабильного субстрата (**9**) (схема 5).

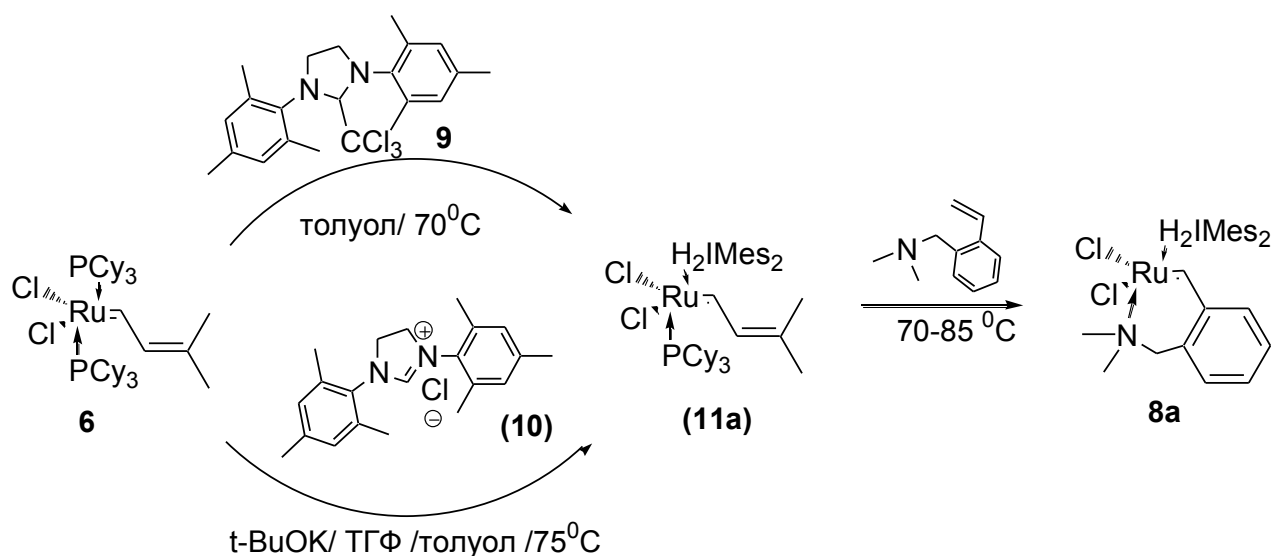


Схема 5.

Мы впервые использовали в качестве предшественника NHC-карбена стабильную соль дигидроимидазолидина **10**. Комплекс **6** обрабатывали NHC-карбеном, генерируемым *in situ*, после чего комплекс **11a** без выделения подвергали взаимодействию с *орто*-(N,N-диметиламинометил)стиролом (схема 5). Комплекс **8a** выделяли флеш-хроматографией с последующим переосаждением из гексана.

Разработанный метод оказался эффективным и для получения других комплексов, отличающихся как строением дигидроимидазолидинового лиганда (например, комплексы **12a** и **12б**), так и заместителями при атоме азота в хелатном цикле (например, комплексы **12a**, **13a**) (таблица 2).

Таблица 2 – Структура и выход синтезированных комплексов **8a-б**, **12a-б**, **13a-б**, **14a-б**, **15-17**

Комплекс	R'	NR ₂	Выход, %
	8a	Me	71
	(8б)	H	74
	(12a)	Me	45
	(12б)	H	50
	(13a)	Me	32
	(13б)	H	45
	(14a)	Me	24
	(14б)	H	43
	(15)	Me	0
	(16)	Me	0
	(17)	Me	0

Эффективность комплексообразования зависит от многих факторов, одним из которых является размер заместителей в бензилиденовом лиганде, так

образование комплекса **17** не было зафиксировано, по-видимому, из-за объемных заместителей при атоме азота.

Образование комплексов **15** и **16** было зафиксировано, однако они оказались малоустойчивыми. Причиной этого может являться выделение в ходе реакции фосфина, который замещает азотный лиганд, что приводит к дестабилизации и конечному разрушению комплекса.

Известно, что пиридиновый комплекс (**18**), получаемый обработкой комплекса **6** избытком пиридина, является удобным предшественником для получения рутениевых катализаторов. Взаимодействием соединения **18** с *орто*-замещенными стиrolами (**3д** и **3е**) были получены комплексы **15**, **16** (схема 6).

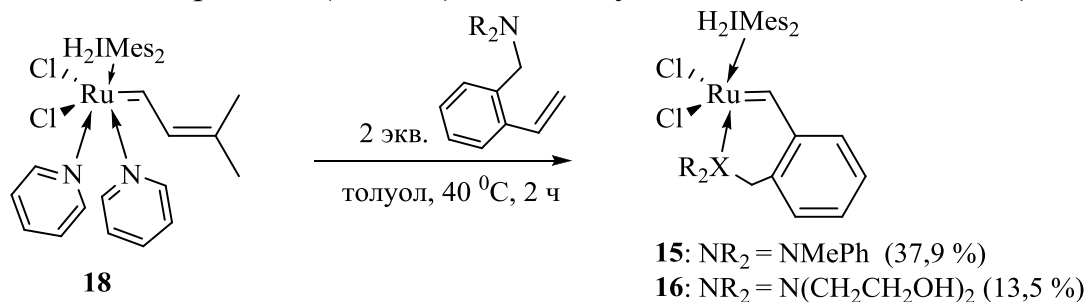


Схема 6.

Взаимодействие комплекса **18** со стиrolом **3ж** привело к образованию биядерного рутениевого комплекса (**19**) (схема 7). А при использовании в качестве хелатирующего лиганда *S*-содержащих стиrolов **5а** и **5б** образовались комплексы (**20а**) и (**20б**) (схема 9).

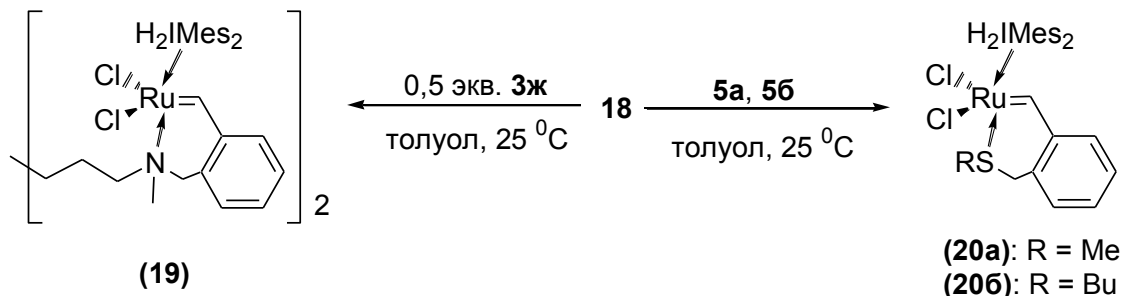


Схема 7.

Структура синтезированных комплексов подтверждена методами ЯМР-спектроскопии (1H , ^{13}C) и MALDI-TOF.

Об образовании комплексов свидетельствует исчезновение в спектрах ЯМР ^{13}C в области сильных полей сигналов от олефиновых углеродов, а в спектрах ЯМР 1H сигналов олефиновых протонов *орто*-аминометилстиrolов, протонов фосфиновых лигандов, протона карбенового углерода связи $RuCH$. Образование новой связи $RuCH$ подтверждается появлением в спектре ЯМР ^{13}C сигнала с химическим сдвигом 314-317 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $J(C, Ru) = 40-50$ Гц. Кроме того, в спектре ЯМР 1H появляется синглет в области 17-19 м.д., в то время как в исходном комплексе Граббса сигнал протона $RuCH$ наблюдался в виде дуплета за счет спин-спинового взаимодействия с ядром атома фосфора. О координации имидазолидинового

лиганда свидетельствует появление в спектре ЯМР ^1H сигналов с химическим сдвигом в области 4.0-4.5 м.д., соответствующих четырем метиленовым протонам $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, а также в спектре ЯМР ^{13}C сигнала углерода связи $\text{Ru}\text{--}\text{C}$ с химическим сдвигом в области 211-214 м.д.

Элементный состав полученных хелатных соединений определялся методом MALDI-TOF. В масс-спектрах наблюдаются пики ионов исследуемых комплексов, пики фрагментов, образованных при отрыве одного либо двух атомов хлора, а также пики фрагментов, образованных при потере комплексом двух атомов хлора и координировании используемой при анализе матрицы.

Таким образом, показана применимость синтезированных нами *орто*-винилбензилзамещенных аминов и сульфидов в качестве хелатирующих лигандов при получении карбеновых комплексов рутения. С их использованием получено шестнадцать ранее не известных рутениевых комплексных соединений с потенциальной каталитической активностью в реакциях метатезиса. Впервые разработан новый одностадийный метод синтеза карбеновых комплексов на основе рутения, при использовании карбена, генерируемого *in situ* и *орто*-замещенных азотсодержащих стиролов. Метод позволил получить семь ранее не известных комплексов.

Глава 3 Каталитическая активность синтезированных комплексов

3.1 Каталитическая активность в модельных реакциях метатезиса

Каталитическую активность новых комплексных соединений исследовали в реакции метатезисной полимеризации с открытием цикла (ROMP) циклоокта-1,5-диена (**21**) (схема 8) и в реакции метатезиса с закрытием цикла (RCM) диэтилдиаллилмалоната (**23**) (схема 9).

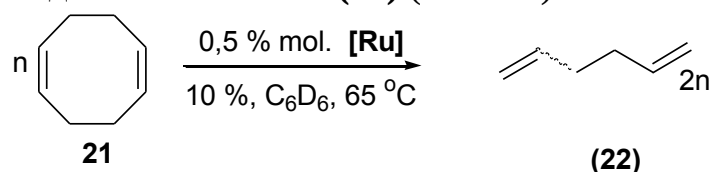


Схема 8.

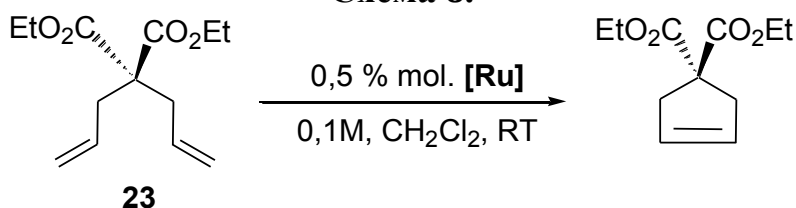
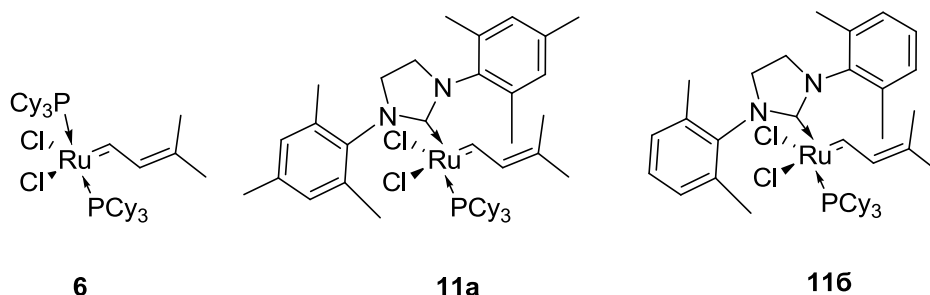


Схема 9.

За протеканием реакции ROMP следили методом ЯМР ^1H . Конверсию диэтилдиаллилмалоната **23** в реакции RCM определяли методом газовой хроматографии.

Каталитическую активность новых комплексов сравнивали с каталитической активностью хорошо изученных в данных типах метатезиса катализаторов Граббса **6**, **11a** и **11b**.



Оказалось, что новые фосфинсодержащие N-хелатные комплексы **7a-7г** в отличие от катализатора Граббса **6** проявляют очень низкую активность в реакции метатезисной полимеризации и не могут использоваться в качестве катализаторов в данном типе реакции.

Совершенно другую активность комплексы **7a – 7г** показали в реакции RCM диэтилдиаллилмалоната **23** (схема 9). Так, эталонный комплекс **6** (рис. 1) проявив высокую активность в первые минуты реакции, обеспечил лишь 42 % - ную конверсию. Самым активным в ряду испытываемых катализаторов **7a – 7г** оказался комплекс **7г**, в присутствии которого скорость реакции близка к скорости реакции в присутствии комплекса **6**, но в отличие от последнего активность нового хелата сохраняется до конца реакции. Каталитическая активность новых хелатных соединений **7б-7в** несколько понижена, однако реакция в их присутствии протекает до достижения почти количественного превращения (таблица 3).

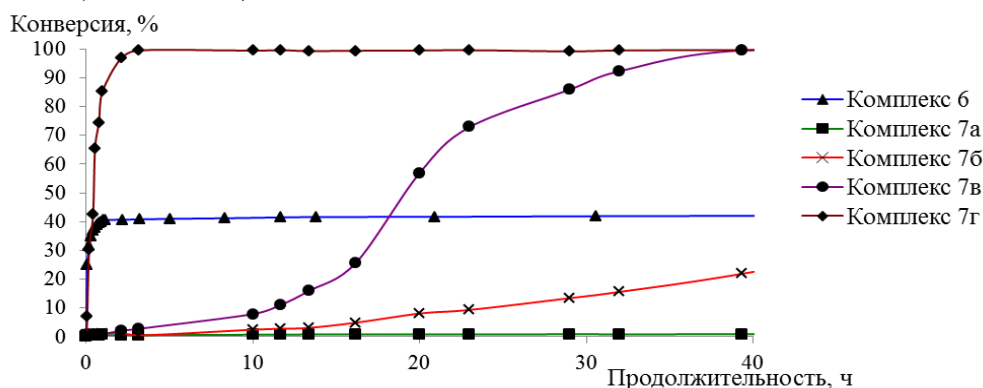


Рисунок 1 – Изменение конверсии соединения **23** в RCM

Таблица 3 – Максимальная конверсия соединения **23** в реакции RCM

Комплекс	6	7a	7б	7в	7г
Достигнутая конверсия 23 , %	42	1	98	99	99
Время, ч	1	140	130	36	3

Все синтезированные бесфосфиновые комплексы, кроме комплекса **15** проявили в RCM (схема 9) меньшую каталитическую активность в сравнении со своими предшественниками **11a** и **116** (таблица 4). Серия катализаторов **8a**, **12a-15a**, **16**, **19**, **20a**, **20б** показала практически такую же каталитическую активность, как и серия катализаторов, полученных из комплекса **116**

(комплексы **8б**, **12б-14б**). Внутри каждой серии катализаторов прослеживаются закономерности каталитических свойств от структуры бензилиденового лиганда. При увеличении размера заместителя при атоме азота (например, комплексы **13а**, **13б**) или уменьшении нуклеофильности азота (например, комплексы **14а**, **14б**, **15**) катализатор быстрее переходит в активную форму, что увеличивает скорость реакции. Отдельно хотелось отметить комплекс **16**, показавший наименьшую активность, вероятно, из-за наличия гидроксильных групп, которые негативно влияют на стабильность комплекса.

Таблица 4 – Конверсия соединения **23** в RCM после 60 мин реакции

Комплекс	11а	8а	12а	13а	14а	15а	16	19	20а	20б
Конверсия 23 , %	84	12	41	57	64	98	3	21	45	23
Комплекс	11б	8б	12б	13б	14б	-	-	-	-	-
Конверсия 23 , %	85	9	36	46	56	-	-	-	-	-

В реакции ROMP (схема 8) проверяли активность только серии катализаторов с мезитильными заместителями в NHC-лиганде (комплексы **8а**, **12а** – **14а**, **15**, **16** (таблица 5). Комплексы **13а**, **14а**, **15** оказались очень активными катализаторами полимеризации дицклоокта-1,4-диена **22**, поскольку уже в первые минуты нагревания достигается почти полное превращение мономера. Комплекс **16** и в данном типе реакции оказался не эффективным. Каталитическая активность комплексов **8а** и **12а** сравнима с активностью комплекса **11а**. Однако в присутствии новых катализаторов реакция характеризуется наличием индукционного периода, чего не наблюдается при использовании их предшественника.

Таблица 5 – Изменение конверсии **21** в ROMP (Т 65 °С, C₆D₆, 10 %, [комплекс] : [соединение **21**] = 0.002 : 1

Время, мин	Конверсия 21 , %						
	11а	8а	12а	13а	14а	15	16
1	3,2	0,0	0,0	1,8	3,9	54,7	0,0
2	9,2	0,0	0,0	5,7	53,0	99,7	0,0
3	15,6	0,0	0,0	19,1	99,5	99,5	0,4
4	23,4	0,7	1,0	87,3	99,7	99,6	0,6
9	55,3	3,3	6,2	99,6	99,5	99,7	1,9
15	69,0	6,9	69,1	99,6	99,6	99,6	2,0
25	79,8	22,0	97,5	-	-	-	2,1
45	87,7	59,6	99,6	-	-	-	4,3
60	91,2	79,9	-	-	-	-	5,6
80	96,5	92,9	-	-	-	-	7,0
95	98,7	95,9	-	-	-	-	8,4

Дополнительные исследования каталитической активности катализаторов **13а**, **14а**, **15** в реакции ROMP циклооктади-1,4-ена показали, что

даже при комнатной температуре их каталитическая активность остается достаточно высокой (рисунок 2).

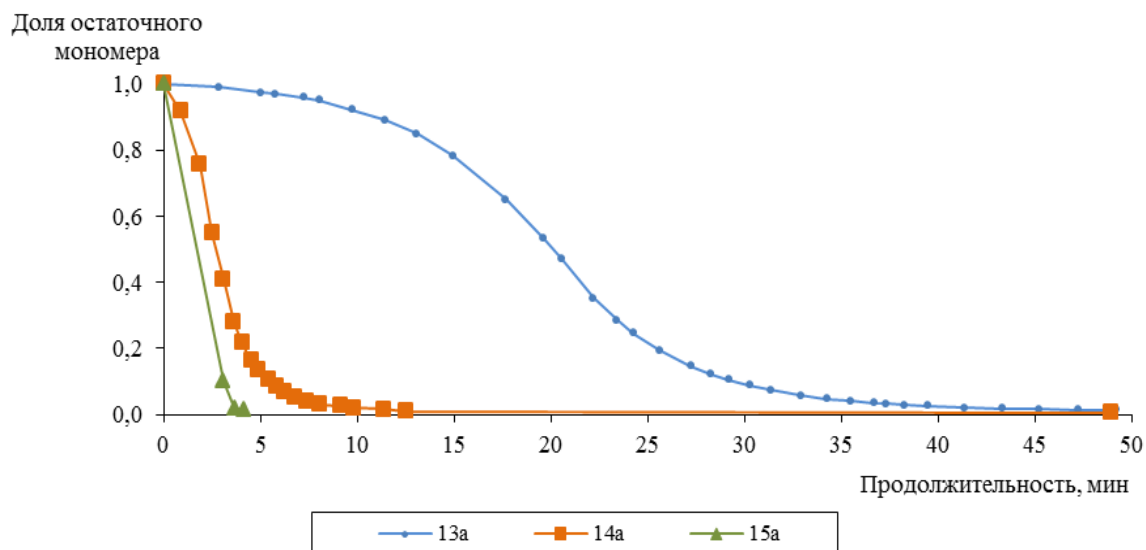


Рисунок 2 – ROMP циклооктади-1,4-ена **21** в присутствии комплексов **13a**, **14a**, **15**. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_6D_6 , $\text{C}_0=10\%$, $[\text{комплекс}] : [\text{соединение } \mathbf{21}] = 0,005 : 1$

Таким образом, обнаружены каталитические свойства новых хелатных карбеновых комплексов рутения в модельных реакциях метатезиса: метатезисной полимеризации циклоокта-1,4-диена и метатезисной циклизации диэтилдиаллилмалоната. Наличие шестичленного хелатного цикла обеспечивает латентные свойства синтезированных каталитических систем. Новые фосфинсодержащие комплексы рутения обладают повышенной стабильностью по сравнению с известными катализаторами Граббса, что обеспечивает достижение высокой конверсии исходного олефина в реакции метатезисной циклизации.

3.2 Практическое использование синтезированных комплексов

3.2.1 Получение полидициклопентадиена

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) - перспективный ударопрочный конструкционный материал, который получают метатезисной полимеризацией дициклопентадиена (ДЦПД). С использованием рутениевого катализатора **8a** получается ПДЦП с улучшенными физико-механическими показателями.

Мы исследовали каталитическую активность новых комплексов **12a-14a**, **15** в полимеризации ДЦПД. В качестве эталона сравнения использован комплекс **8a**. Катализаторы **8a** и **12a** вносили в дициклопентадиен в чистом виде. Катализаторы **13a**, **14a** вводились в ДЦПД в виде раствора в гидрированном дициклопентадиене. Раствор катализатора **15** не удалось получить: при внесении в мономер комплекса **15**, вследствие его высокой

каталитической активности, происходит инкапсулирование, что препятствует равномерному распределению комплекса.

Мы впервые показали, что при использовании новых катализаторов **12a** - **14a** существенно сокращается индукционный период, кроме того заметно понижается температура старта реакции. После начала реакции полимеризат нагревали до 180 °С и выдерживали при этой температуре 15 мин. Полученные таким образом образцы ПДЦПД обладали хорошим комплексом физико-механических характеристик, сравнимым с характеристиками образца, полученного при использовании комплекса стандартного катализатора **8a** (таблица 6).

Таблица 6 - Характеристика ПДЦПД, полученного в присутствии комплексов **8a**, **12a** - **14a**. Мольное соотношение катализатор:мономер = 1:70000. Поэтапный нагрев: 40-70 °С, затем нагрев до 180 °С (10°С/мин), выдержка 15 мин.

Показатель	Катализатор			
	8a	12a	13a	14a
Внешний вид	Прозрачный твердый светло-желтый материал без запаха			
Температура стеклования, °С	140	139	131	135
Модуль упругости, ГПа	1,7	1,8	1,5	1,6
Ударная вязкость по Изоду с надрезом, кДж/м ²	7,2	6,7	4,0	5,3

Таким образом, новые комплексы **12a-14a** могут быть с успехом использованы в качестве катализаторов полимеризации ДЦПД, при этом сокращается температура и время начала процесса полимеризации, что положительно скажется на эффективности производства.

3.2.2 Изомеризация олефинов

Мы исследовали поведение комплексов **8a** и **7a** в реакции кросс-метатезиса гекс-1-ена (схема 10) с целью определения их влияния на протекание процессов изомеризации. Каталитические свойства исследуемых комплексов сравнивали со свойствами комплекса **11a**, поведение которого хорошо изучено в подобных процессах.

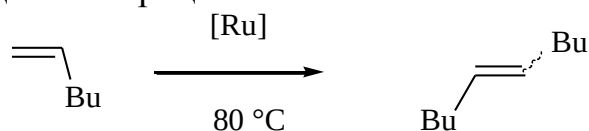


Схема 10.

Метатезис гекс-1-ена проводили без растворителя, либо в среде 1,2-дихлорэтана в присутствии 0.01 %мол. катализатора при 80 °С. Состав продуктов определяли методом ГХ (таблица 7). Обнаружено, что

катализатор **7a** наименее активен в метатезисе гекс-1-ена, но более селективен по сравнению с комплексом **11a**. Катализатор **8a** по активности близок к комплексу **11a**, но вызывает в большей степени изомеризацию, селективность в этом случае составляет около 30 %.

Исследование поведения комплексов **8a** и **7a** в более жестких условиях показали их высокую стабильность при нагревании реакционной смеси до 150 °С. Кроме того, мы обнаружили, что в присутствии комплекса **8a** в качестве продуктов реакции образуется смесь олефинов C₂-C₂₉ (рисунок 3).

Таблица 7 – Метатезис 1-гексена в присутствии катализаторов **8a**, **7a**, **11a***

Катализатор	Время, ч	Содержание олефина, масс. %						Конверсия 1-гексена, %	Селективность 5-децена, %
		C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁		
7a	19,0	58,0	0,2	0,1	0,3	41,4	0,0	42	99
	24,0	26,4	0,6	0,1	0,6	72,2	0,1	74	98
11a	0,2	27,1	0,7	0,6	5,6	63,9	2,1	73	85
8a	0,7	31,3	12,2	9,6	25,6	21,0	0,3	69	32
	17,0	21,9	1,8	0,7	5,4	69,7	0,5	78	81**

* Реакции проводили в присутствии 0,01 мол. % катализатора при 80 °С.

** Реакцию проводили в среде 1,2-дихлорэтана (2М раствор олефина).

Подобный набор олефинов получают в промышленно реализованном процессе SHOP (The Shell higher olefin process) при производстве синтетических масел, который характеризуется многостадийностью, при этом для каждой из этих стадий используется свой катализатор. Использование комплекса **8a** при определенных условиях, благодаря одностадийности, может существенно повысить эффективность процесса.

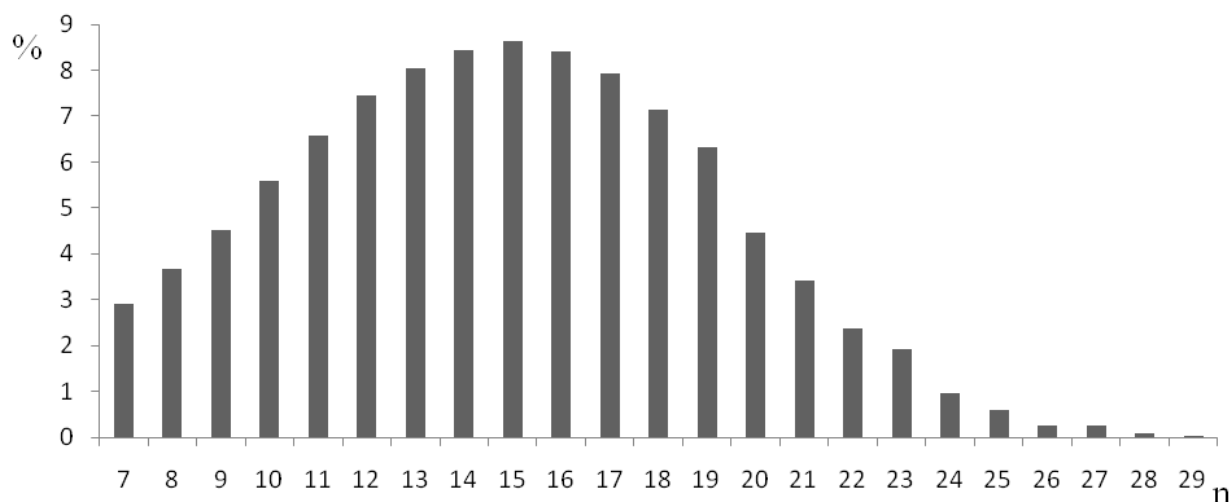


Рисунок 3 – Соотношение олефинов C_nH_{2n} в реакционной смеси, полученной при нагревании 1-гексена в присутствии 0,01 мол. % комплекса **8a** 40 мин при 80 °С и 3 ч при 150 °С. Олефины C₂-C₆ не улавливали

Таким образом, комплексы **8a**, **7a** проявляют каталитическую активность в реакции кросс-метатезиса гексена-1, сравнимую с активностью катализатора Граббса второго поколения. Продолжительное нагревание гекс-1-ена в присутствии комплекса **8a** приводит к образованию смеси олефинов C₂-C₂₉.

3.2.3 Деструкция полимеров с высокой молекулярной массой

В процессе производства бутадиеновых каучуков на внутренних стенках реакторов и трубопроводах образуется высокомолекулярный нерастворимый полимер (гель). Обычно очистка оборудования от таких отложений является трудоемким и энергозатратным процессом.

Мы впервые показали, что катализатор **8a** может быть использован для эффективной деструкции высокомолекулярного нерастворимого бутадиенового полимера. Расходную норму катализатора варьировали в интервале 3-300 г/т полимера в присутствии стирола (20 г/кг полимера). Температуру деструкции изменяли в интервале от 30 до 80 °С. В качестве растворителей использовали толуол, гептан и нефрас. Оптимальная температура деструкции находится в диапазоне от 50 до 80 °С. Заметное растворение геля наблюдается уже при добавлении катализатора в количестве 30 г/т полимера. Природа растворителя мало влияет на эффективность деструкции. В найденных условиях катализатор **8a** позволяет полностью растворить высокомолекулярный гель с получением деструктата со следующими характеристиками: среднечисловая молекулярная масса 8000, массовая доля 1,4-*цис*-звеньев 79,9 %, 1,4-*транс*-звеньев 19,0 %, 1,2-звеньев 1,1 %.

Таким образом, показана возможность использования N-хелатных карбеновых комплексов рутения с гетероциклическим лигандом в метатезисной деструкции высокомолекулярных полимеров, образующихся в процессе растворной полимеризации бутадиена.

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю – д.х.н. Е.А. Краснокутской за помощь и всестороннюю поддержку при выполнении диссертационной работы. Автор благодарит генерального директора ООО «Научно-исследовательская организация «СИБУР-Томскнефтехим» Ю.М. Казакова за предоставленную возможность провести собственные исследования на базе лабораторий ООО «НИОСТ». Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. В.Д. Колеснику и к.х.н. Р.В. Аширову за помощь в обсуждении результатов исследований и ценные советы, а также благодарит к.х.н. Машукову В.И. за помощь в интерпретации спектров ЯМР рутениевых комплексов.

Выводы:

1. Разработан метод получения 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензола – ключевого продукта для получения *орто*-замещенных стиролов, заключающийся во взаимодействии изохромана с газообразным бромоводородом с последующей обработкой бромом в присутствии красного фосфора.

2. Показано, что 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензол легко вступает во взаимодействие с N-, O- и S- нуклеофильными реагентами с образованием соответствующих винилбензиловых аминов, эфиров и винилбензилсульфонатов – потенциальных лигандов для получения карбеновых комплексов рутения. При этом реакция с вторичными алифатическими аминами протекает под действием микроволнового облучения, обеспечивая высокие выходы соответствующих *орто*-замещенных стиролов.

3. Впервые показано, что синтезированные *орто*-винилбензилзамещенные амины и сульфиды могут быть успешно использованы в качестве хелатирующих лигандов для синтеза карбеновых комплексов рутения. Показано, что на выход комплексных соединений влияет как нуклеофильность гетероатома, так и пространственные эффекты заместителя у гетероатома.

4. Разработан новый одностадийный метод синтеза карбеновых комплексов рутения, ключевой стадией которого является генерирование карбена *in situ*. Метод носит общий характер и обеспечил получение семи ранее не известных комплексов рутения.

5. Впервые установлена каталитическая активность новых хелатных карбеновых комплексов, содержащих шестичленный хелатный цикл, как в реакции метатезисной полимеризации циклоолефинов, так и в реакции метатезисной циклизации. Наличие шестичленного хелатного цикла обеспечивает латентные свойства синтезированных каталитических систем.

6. Впервые показана способность комплекса $[H_2IMes_2]Cl_2Ru=CH-o-(NMe_2CH_2)C_6H_4$ вызывать изомеризацию двойной связи в процессе метатезиса гекс-1-ена с образованием смеси углеводородов C₂-C₂₉, что может быть использовано в SHOP-процессе при получении полиальфаолефиновых масел.

7. Впервые показано, что в присутствии нового катализатора $[H_2IMes_2]Cl_2Ru=CH-o-(NMe_2CH_2)C_6H_4$ происходит деструкция высокомолекулярных полимеров, что имеет большой практический интерес для проведения очистки полимеризационного оборудования от образующихся в процессе производства отложений.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Н.М. Щеглова. Общий способ получения *орто*-винилбензилзамещенных аминов, эфиров и сульфидов / Н.М. Щеглова, В.Д. Колесник, Р.В. Аширов // Журнал органической химии. – 2013. – 49. - №9. – С. 1344—1349 [Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.), 2013, 49, No. 9].

2. Н.М. Щеглова. Новый тип карбеновых комплексов рутения с N-хелатирующим лигандом / Н.М. Щеглова, В.Д. Колесник, Р.В. Аширов, Е.А. Краснокутская // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. - №1. - С. 44-47 [Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.), Vol. 64, No. 1, 2015, p. 44-47].
3. Н.М. Щеглова. N-Хелатные карбеновые комплексы рутения в реакциях метатезиса и изомеризации олефинов / Н.М. Щеглова, В.Д. Колесник, Р.В. Аширов, Е.А. Краснокутская // Журнал органической химии. – 2015. – Вып. 51. - № 7. – С. 927-929 [Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.), 2015, Vol. 51, Issue 7, pp 907-909].
4. Н.М. Щеглова. Латентные карбеновые комплексы рутения с шестичленным N- и S-хелатным циклом / Н.М. Щеглова, В.Д. Колесник, Р.В. Аширов, Е.А. Краснокутская // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. - №2 – С. 490-497.
5. Н.М. Щеглова. Изучение влияния стирола на процесс метатезисной деструкции каучука СКД-НД / Н.М. Щеглова, М.Н. Богомолова, Р.В. Якимов, Р.В. Аширов // Каучук и резина. – 2012. №4 – С. 9-12.
6. Пат. Ru 2409420C1. В.Д. Колесник, Р.В. Аширов, Н.М. Щеглова, Е.С. Новикова, Р.В. Якимов, А.А. Носиков, М.Н. Богомолова, Н.М. Черёмухина. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения. – 2011. – Бюл.№2. – МПК B01J23/46, B01J21/18, C08F4/80, C07F15/00, C08F32/00, C08G61/08, C08K5/56. – 8 стр.
7. Пат. Ru 2436801C1. В.Д. Колесник, Р.В. Аширов, Н.М. Щеглова, Р.В. Якимов, Н.В. Киселева, М.Н. Богомолова. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена (варианты) и способ получения полидициклопентадиена (варианты). – 2011. – Бюл.№35. – МПК C08F 4/80, B01J 31/18, C07F 15/00, B01J 23/46, C08F 32/00, C08G 61/08, C08K 5/56. – 14 стр.
8. Пат. 2010134139А. В.Д. Колесник, Р.В. Аширов, Н.М. Щеглова, Р.В. Якимов, М.Н. Богомолова, С.С. Галибеев, Н.А. Авдеенко, В.Л. Золотарев, В.Н. Дричков. Способ очистки полимеризационного оборудования от труднорастворимых отложений высокомолекулярного полимера (варианты). - 2012. - Бюл.№5. – C08C19/00. – 3 стр.
9. Н.М. Щеглова. Синтез орто-замещенных стиролов / Н.М. Щеглова, В.Д. Колесник, Р.В. Аширов, А.А. Носиков //XIII Молодежная школа-конференция “Актуальные проблемы органической химии». – Новосибирск. - 2010. - С. 186.
10. N.M. Scheglova. New ruthenium carbene complexes synthesis / N.M. Scheglova, V.D. Kolesnik, R.V. Ashirov // International conference “Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry”. – N.Novgorod. - 2010. – P.84.
11. Н.М. Щеглова. Рутениевые катализаторы полимеризации дициклопентадиена / Н.М. Щеглова, В.Д. Колесник, Р.В. Аширов, М.Н. Богомолова, Н.В. Киселева // Химия и химическая технология: материалы

I Международной Российско-Казахстанской конференции/ Томский политехнический университет. – Томск: Из-во Томского политехнического университета. – 2011. – С. 407-408. УДК 678.

12. N.M. Shcheglova. The synthesis of ruthenium carbene complexes containing two active centers / N.M. Shcheglova, V.D. Kolesnik, R.V. Ashirov // Current Topics in Organic Chemistry: The Book of abstracts of the international scientific conference. Novosibirsk. – 2011. – P. 187.

13. М.Н. Богомолова. Модификация ударной вязкости полидициклопентадиена, полученного с применением рутениевого катализатора метатезиса / М.Н. Богомолова, Р.В. Аширов, Р.В. Якимов, Н.М. Щеглова, В.К. Чайковский // 1-ая Международная Российско-Казахстанская конференция по химии и химической технологии. – Томск. – 2011. - С. 236-237.

14. М.Н. Богомолова. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации циклических олефинов / М.Н. Богомолова, Р.В. Аширов, Н.М. Щеглова, В.К. Чайковский // Конференция молодых ученых по нефтехимии РАН. - 2011. – С. 109-110.

15. Р.В. Якимов. Способ очистки полимеризационного оборудования от труднорастворимых отложений высокомолекулярного полимера / Р.В. Якимов, Р.В. Аширов, В.Д. Колесник, Н.М. Щеглова, М.Н. Богомолова, Н.А. Авдеев, А.В. Рачинский, А.В. Ткачев, А.В. Малыгин // XVII Международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность». – Москва. – 2011. – С. 252-253.

16. М.Н. Богомолова. Экологически безопасный способ очистки полимеризационного оборудования / М.Н. Богомолова, Р.В. Якимов, Р.В. Аширов, Н.М. Щеглова, А.Ю. Березовский, Ю.А. Ковшов // Катализ от науки к промышленности: Сборник трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых. – Томск. – 2011 – С. 74.

17. Н.М. Щеглова. Изомеризация олефинов под действием карбеновых комплексов рутения / Н.М. Щеглова, В.Д. Колесник, Р.В. Аширов // IV Российская конференция Актуальные проблемы нефтехимии (с международным участием). – Звенигород. – 2012. – С. 45-46.

18. Н.М. Щеглова. Карбеновые комплексы рутения с N-хелатирующими лигандами / Н.М. Щеглова, В.Д. Колесник, Р.В. Аширов // Сборник трудов II Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности». – Томск. – 2012. – С. 52-53.

19. Н.М. Щеглова. Рутениевые катализаторы метатезиса с шестичленным S-, N-хелатирующим лигандом / Н.М. Щеглова, В.Д. Колесник, Е.А. Краснокутская // XIV всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск – 2013. – С. 197-198.