

УДК 541.128:546.776

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛООЛЕФИНОВ C₅–C₁₀ В РЕАКЦИИ СОМЕТАТЕЗИСА С ГЕКСЕНОМ-1

© 2020 г. В. И. Быков^а, *, Б. А. Беляев^а

^аФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: bykov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.09.2019 г.

После доработки 30.10.2019 г.

Принята к публикации 01.11.2019 г.

В широком интервале конверсий, при температурах 25 и 5°С определена реакционная способность циклоолефинов (циклопентена, циклогептена, циклооктена, циклононена и циклодецена) в реакции сомататезиса с гексеном-1 с использованием каталитической системы MoCl₅/SiO₂-SnMe₄). Показано, что реакционная способность понижается с увеличением размера кольца циклоолефина. Добавление трифенилфосфина к реакционной смеси приводит к снижению массы продуктов сомататезиса по отношению к продукту гомоматезиса – децену-5. Предложен возможный механизм, объясняющий полученные закономерности.

Ключевые слова: циклоолефины, реакционная способность, сомататезис, α-олефины

DOI: 10.31857/S0453881120020033

Каталитический метатезис олефинов является одной из интереснейших и перспективных реакций для химии полимеров, тонкой органической химии и нефтехимии. Подтверждением этому служит присуждение в 2005 г. Нобелевской премии по химии за внедрение метатезисного метода в органический синтез. Вклад нобелевских лауреатов в развитие метатезисного подхода в основном связан с открытием металлокарбенового механизма (Chauvin Y.) и разработкой гомогенных катализаторов – Ru-карбеновых (Grubbs R.H.) и Mo(W)-карбеновых (Schrock R.R.). Эти металлокарбеновые комплексы способны подвергать метатезису сложные ненасыщенные структуры, содержащие различные функциональные группы [1]. Одним из перспективных направлений метатезисного метода в органической химии является синтез биологически активных природных соединений. В ИНХС РАН предложена новая гибкая малостадийная стратегия синтеза широкого ассортимента экологически чистых инсектицидов – феромонов насекомых и других природных соединений. Методология основана на реакции сомататезиса дешевого сырья (α-олефинов, циклоолефинов, циклооктадиена и этилена) нефтехимического происхождения [1–4]. Подход к синтезу феромонов включает сомататезис циклоолефинов (ЦО) C₅–C₁₀ с α-олефинами C₄–C₈ в

присутствии Mo-содержащих гетерогенных катализаторов. В результате сомататезиса образуются 1,Δ-диены, различающиеся длиной углеводородной цепочки и положением внутренней двойной связи, которое определяет размер кольца ЦО. Региоселективная функционализация концевой двойной связи приводит к ненасыщенным спиртам, ацетатам или альдегидам, которые входят в состав очень большого числа феромонов различных насекомых отряда чешуекрылых – вредителей сельского и лесного хозяйств, теплиц и оранжерей, продуктовых складов и т.п.

В настоящей работе впервые определена реакционная способность ЦО в реакции сомататезиса с гексеном-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовку исходных соединений, а также все реакции проводили в атмосфере аргона (“ос. ч.”) с использованием в качестве осушителя реагентов LiAlH₄.

Приготовление катализатора MoCl₅/SiO₂

Катализатор MoCl₅/SiO₂ готовили следующим образом. Силикагель марки КСК (размер частиц 0.31–0.34 мм) прокаливали в вакууме (1 × 10⁻⁴ Торр) при температуре 300°С в течение 2 ч. Затем охлаждали в вакууме до комнатной температуры и заполняли ампулу аргоном высокой чистоты, после

Сокращения: ЦО – циклоолефины, ЦП – циклопентен, ЦГ – циклогептен, ЦОК – циклооктен, ЦД – циклодецен.

чего добавляли мелкодисперсный MoCl₅ из расчета 3.2 × 10⁻⁴ моль на 1 г силикагеля. Смесь перемешивали и снова создавали вакуум. Выделяющийся HCl собирали в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Через некоторое время (~1 ч) HCl переконденсировали в емкость с известным объемом воды. Полученный раствор титровали 0.1 M NaOH, что позволяло определять динамику взаимодействия MoCl₅ с поверхностными группами силикагеля и полноту его превращения. Так, при 80°C в течение 4 ч MoCl₅ полностью реагировал с гидроксильными группами силикагеля.

Реакция сометатезиса

Сометатезис ЦО с α-олефинами проводили в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном капельной воронкой и обратным холодильником, при перемешивании магнитной мешалкой. В реактор загружали навеску катализатора и гексен-1, а в капельную воронку – определенное коли-

чество ЦО и сокатализатора Me₄Sn. Мольное отношение ЦО : гексен-1 во всех опытах составляло 1 : 3.

Методы контроля

Контроль за чистотой исходных и полученных соединений, а также за ходом реакций осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД (ООО “НПФ “Мета-хром”, Россия), снабженном пламенно-ионизационным детектором, на кварцевой капиллярной колонке (50 м × 0.2 мм) со стационарной фазой SE-30. Газом-носителем служил H₂. Анализы проводили в условиях линейного программирования температуры от 40 до 270°C со скоростью 12 град/мин.

Масс-спектры под действием электронного удара регистрировали на приборе Finigan MAT 95 XL (“Finigan”, США, 70 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сометатезис ЦО с гексеном-1 протекает по общей схеме 1.

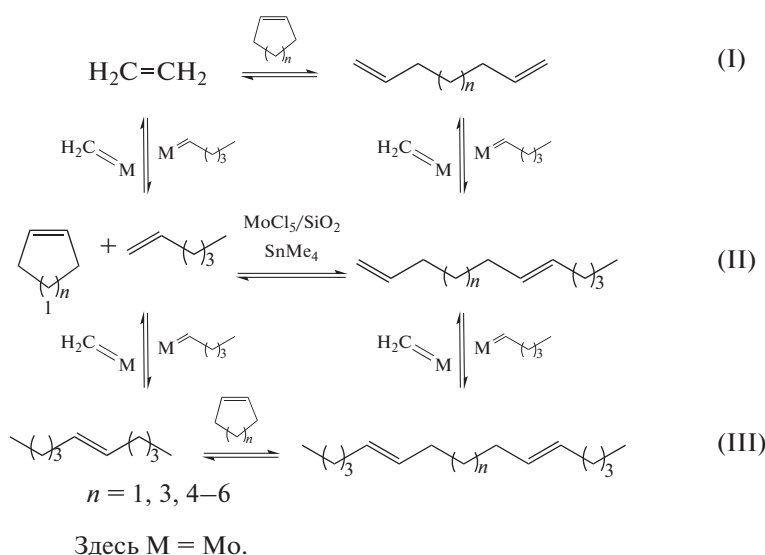


Схема 1.

При мольном отношении ЦО : гексен-1 = 1 : 3 основными продуктами сометатезиса являются три типа диенов: с двумя концевыми связями (реакция (I)), с одной концевой связью (реакция (II)), не имеющие концевых двойных связей (реакция (III)), а также продукты гомометатезиса гексена-1 – децен-5 и этилен. В качестве критерия относительной реакционной способности ЦО в реакции сометатезиса с гексеном-1 использовали отношение массы продукта гомометатезиса – децена-5 – к суммарной массе продуктов сометатезиса. Чем выше реакционная способность ЦО, тем больше масса продуктов сометатезиса и

меньше масса 5-децена в продуктах реакции и тем меньше отношение 5-децен : продукты. Оно будет зависеть от конверсии ЦО и температуры.

На рис. 1 приведены зависимости отношения массы 5-децена к суммарной массе продуктов сометатезиса от конверсии ЦО. Видно, что при температуре 25°C для ЦО C₅–C₉ с увеличением конверсии возрастает доля продукта гомометатезиса децена-5. Наибольшее количество продуктов сометатезиса получено для циклопентена (III), близкие значения – для циклогептена (II) и циклооктена (I) и наименьшие – для циклононена.

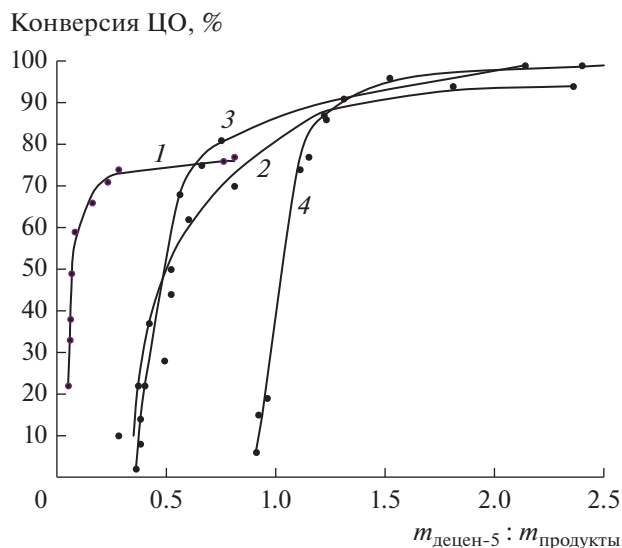


Рис. 1. Зависимость отношения массы децена-5 к суммарной массе продуктов сометатезиса от конверсии различных циклоолефинов при температуре 25°C: 1 – циклопентен, 2 – циклогептен, 3 – циклооктен, 4 – циклононен.

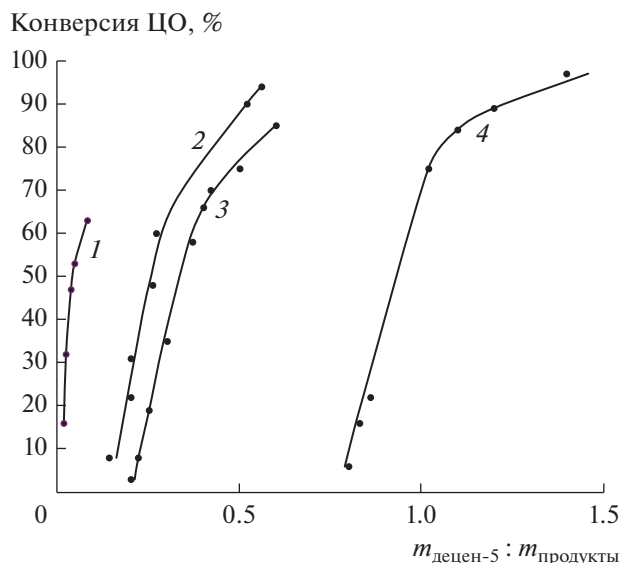


Рис. 2. Зависимость отношения массы децена-5 к суммарной массе продуктов сометатезиса от конверсии различных циклоолефинов при температуре 5°C: 1 – циклопентен, 2 – циклогептен, 3 – циклооктен, 4 – циклононен.

Следует отметить, что для циклогексена практически протекает только гомометатезис гексена-1 и конверсия циклогексена не превышает 2% (не показано). Низкие конверсии циклогексена наблюдались как при значительных мольных избытках гексена-1 по отношению к циклогексену, так и при обратном соотношении реагентов. Эта особенность объясняется высокой термодинамической стабильностью циклогексена и, как следствие, практически полным сдвигом равновесия в сторону исходного циклогексена.

При понижении температуры реакции до 5°C для всех ЦО C_5-C_9 увеличивается как масса продуктов сометатезиса (рис. 2), так и различие в реакционной способности. Максимальная реакционная способность наблюдается у циклопентена, средняя – у циклогептена, циклооктена и минимальная – у циклононена, т.е. с увеличением размера цикла ЦО реакционная способность падает.

Для циклодецена (ЦД), в отличие от ЦО C_5-C_9 , наблюдается обратная зависимость отношения массы децена-5 к суммарной массе продуктов сометатезиса от конверсии. С ростом конверсии масса децена-5 уменьшается (рис. 3). Это означает, что реакционная способность ЦД ниже, чем у гексена-1 и значительно ниже, чем у ЦО C_5-C_9 .

*Отношение массы децена-5
к суммарной массе продуктов сометатезиса*

Добавление трифенилфосфина к реакционной смеси ($Ph_3P : Mo = 1 : 1$) приводит к существенному снижению массы продуктов сометате-

зиса по отношению к продукту гомометатезиса – децену-5 (рис. 4). Из табл. 1 видно, что при 50%-ной конверсии циклоолефинов для всех ЦО содержание продуктов сометатезиса уменьшается (например, для циклопентена почти в 5 раз).

Полученные закономерности можно объяснить с помощью возможного механизма, представленного на схеме 2 ($R = C_4H_9$, $L_k = SiO_2$, $n = 1-6$, $x = 1$).

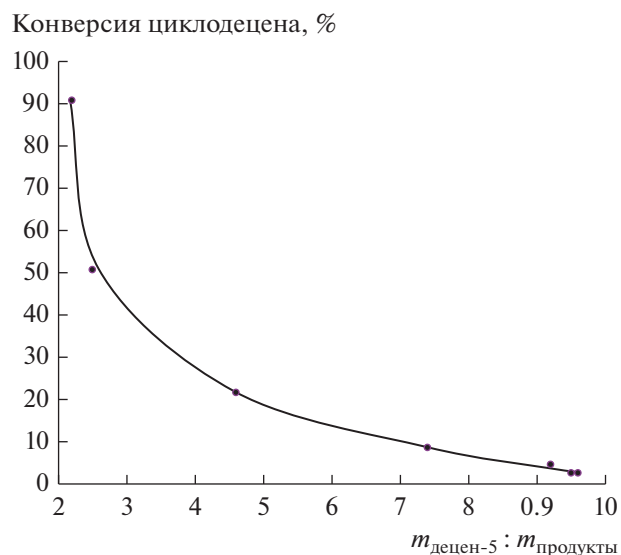


Рис. 3. Зависимость отношения массы децена-5 к суммарной массе продуктов сометатезиса от конверсии циклодецена при температуре 25°C.

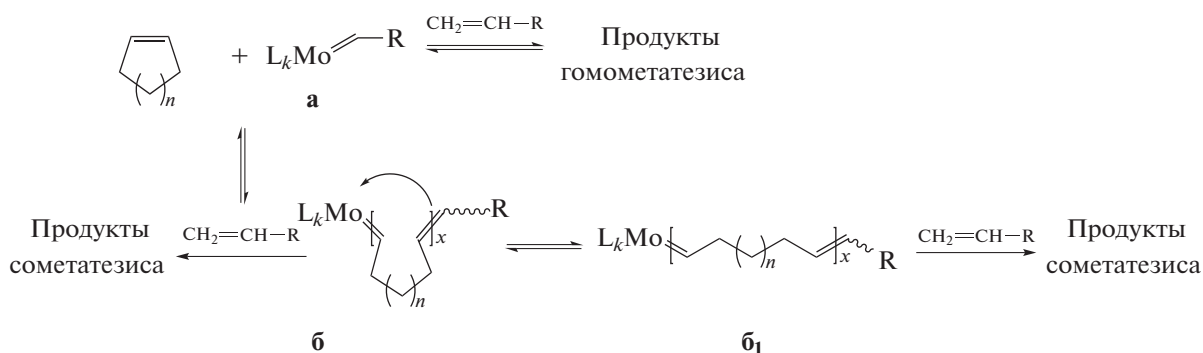


Схема 2.

Уменьшение реакционной способности ЦО с увеличением размера кольца ЦО связано с тем, что доля активных центров типа **б**, ответственных за протекание сометатезиса, уменьшается, а доля центров типа **а**, ответственных за гомометатезис гексена-1, как и других α -олефинов, увеличивается. Это связано с различной способностью ЦО к координации с центральным атомом Мо в зависимости от размера кольца. Она максимальна для циклопентена и минимальна для циклодецена,

что, в конечном счете, определяет соотношение центров типа **б**, **б₁** и **а**. В случае ЦП образуется устойчивое 6-членное кольцо (пять атомов углерода и атом молибдена), а в случае ЦД – неустойчивое 11-членное, что приводит к увеличению доли активных центров типа **а**. Влияние Ph₃P также объясняется сокращением числа центров типа **б**. Вхождение Ph₃P в координационную сферу Мо препятствует образованию центров типа **б** и снижает количество продуктов сометатезиса, причем наиболее сильно для ЦП.

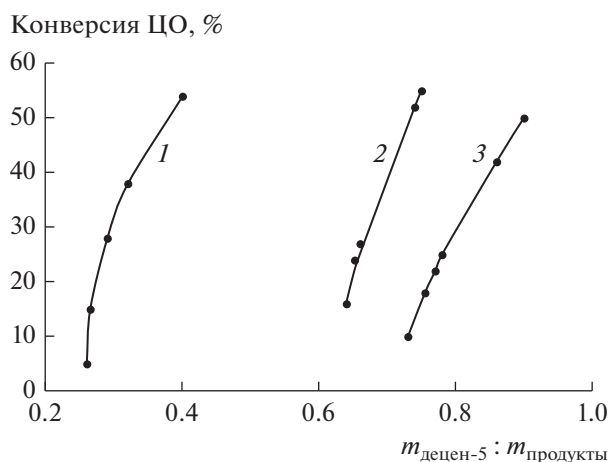


Рис. 4. Зависимость отношения массы децена-5 к суммарной массе продуктов сометатезиса от конверсии различных циклоолефинов при температуре 25°C в присутствии трифенилфосфина: 1 – циклопентен, 2 – циклогептен, 3 – циклооктен.

Таблица 1. Влияние добавки Ph₃P на отношение массы 5-децена к суммарной массе продуктов сометатезиса при 50%-ной конверсии ЦО при 25°C

Циклоолефин	$m_{5\text{-децен}} : m_{\text{продукты}}$ (конверсия 50%)	
	25°C	25°C, Ph ₃ P
ЦП	0.07	0.32
ЦГ	0.48	0.66
ЦОК	0.48	0.90

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, реакционная способность ЦО в реакции сометатезиса с гексеном-1 уменьшается в ряду C₅ ≫ C₇ > C₈ > C₉ ≫ C₁₀.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Handbook of Metathesis* / Ed. Grubbs R.H. V. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
2. *Bykov V.I., Butenko T.A., Finkelshtein E.Sh., Henderson P.T.* // J. Mol. Catal. 1994. V. 90. P. 111.
3. *Быков В.И., Бутенко Т.А., Келбакиани Л.В., Финкельштейн Е.Ш.* // Доклады РАН. 1996. Т. 349. № 2. С. 198.
4. *Быков В.И., Бутенко Т.А., Келбакиани Л.В., Финкельштейн Е.Ш.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2127.
5. *Bykov V.I., Finkelshtein E.Sh.* // J. Mol. Catal. 1998. V. 133. P. 17.
6. *Bykov V.I., Butenko T.A., Petrova E.B., Finkelshtein E.Sh.* // Tetrahedron. 1999. V. 55. P. 8249.

Reactionary Ability of C₅–C₁₀ Cycloolefins in Cometathesis Reaction with Hexene-1**V. I. Bykov^{1, *} and B. A. Belyaev¹**¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia***e-mail: bykov@ips.ac.ru*

Received September 10, 2019; revised October 30, 2019; accepted November 1, 2019

At a wide interval conversion, at temperatures of 25 and 5°C, the reactionary ability of cycloolefins (cyclopentene, cycloheptene, cyclooctene, cyclononene, and cyclodecene) in the reaction of cometathesis with hexene-1, using the catalytic system MoCl₅/SiO₂–SnMe₄) was defined. It was shown that the reactionary ability decreases with the increase the size of the cycloolefin ring. The addition of triphenylphosfin to the reaction mixture leads to a reduction of the mass of cometathesis products in relation to the product of homometathesis – decene-5. A possible mechanism was proposed to explain patterns of relationship.

Keywords: cycloolefins, reactionary ability, cometathesis, α-olefins