Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 6 УДК 547.461.4 + 544.478

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ДИЭТИЛ-2,3-ДИИЗОБУТИЛСУКЦИНАТА — КОМПОНЕНТА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

© И. В. Нечепуренко[1], И. Я. Майнагашев [1], А. А. Барабанов[2], С. А. Сергеев[2], Г. Д. Букатов[2], В. А. Захаров[2], М. А. Мацько[2], К. П. Волчо[1], Н. Ф. Салахутдинов[1]

[1] Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 9
[2] Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН», 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: niv@nioch.nsc.ru

Поступила в Редакцию 24 ноября 2020 г.
После доработки 20 мая 2021 г.
Принята к публикации 25 мая 2021 г.

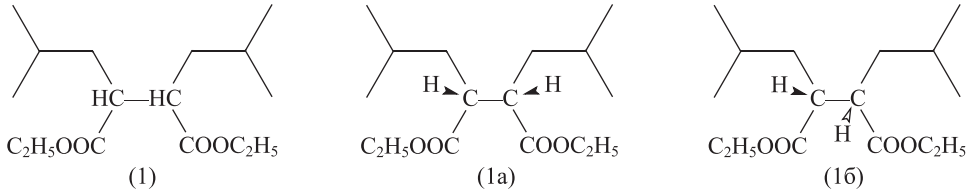
Разработан способ синтеза 2,3-диалкил-замещенных сукцинатов конденсацией диэфира янтарной кислоты с двумя молекулами изомасляного альдегида с последующими этерификацией и гидрированием суммы диенов. С использованием этого способа синтезирован диэтил-2,3-диизобутилсукцинат с хорошим выходом и степенью чистоты 75–99%. Показано, что при использовании полученного диэтил-2,3-диизобутилсукцината в качестве стереорегулирующего компонента титан-магниевых катализаторов может быть синтезирован полипропилен с широким молекулярно-массовым распределением. При этом оптимальные характеристики, позволяющие получать полипропилен с высоким выходом и индексом изотактичности, имеют катализаторы, приготовленные с использованием диэтил-2,3-диизобутилсукцината с чистотой >95%.

Ключевые слова: *титан-магниевые катализаторы; диэтил-2,3-диизобутилсукцинат; реакция Штоббе; электронодонорные стереорегулирующие соединения; полимеризация пропилена*
DOI: 10.31857/S0044461821060037

В настоящее время практически весь стереорегулярный изотактический полипропилен производится с использованием высокоэффективных титан-магниевых катализаторов. Одним из важнейших компонентов этих катализаторов, определяющих свойства полимера, являются электронодонорные соединения различного состава. Эти соединения обеспечивают высокую стереоспецифичность катализатора, а также определяют молекулярно-массовое распределение, и, как следствие, область применения получаемого на этом катализаторе полимера [1].

Одним из таких классов электронодонорных соединений являются 2,3-диалкил-замещенные эфиры янтарной кислоты (сукцинаты) [2, 3]. Титан-магниевые катализаторы, содержащие эти соединения, позволяют получать необходимые для промышленности марки полипропилена (например, трубные), имеющие высокую степень стереорегулярности (индекс изотактичности более 95%) и широкое молекулярно-массовое распределение (величина полидисперсности M_w/M_n = 5–9) [2]. Сукцинаты были одними из первых соединений, позволивших получать полимеры с широким молекулярно-массовым распределением, поэтому катализаторы, содержащие сукцинаты, некоторые авторы выделяют в отдельное, шестое поколение титан-магниевых катализаторов для полимеризации пропилена [1, 4]. В широком ряду 2,3-диалкил-замещенных сукцинатов в качестве внутреннего донора наиболее часто используется диэтил-2,3-диизопропилсукцинат [4–6], но в патентной литературе встречается и упоминание о диэтил-2,3-диизобутилсукцинате как эффективном внутреннем доноре для производства полипропилена с широким молекулярно-массовым распределением [3].

Диэтил-2,3-диизобутилсукцинат (1) обладает двумя стереоцентрами и способен существовать в виде четырех изомеров, но при анализе, например, методом газожидкостной хроматографии с использованием оптически неактивного сорбента будут определены только две формы соединения (1): *анти*- (или *эритро*-), условно отображаемая формулой (1а), и *син*- (или *трео*-), условно отображаемая формулой (1б).



В настоящее время в литературе не описано общего способа синтеза 2,3-диалкил-замещенных сукцинатов. Имеются сведения о возможности введения метильного, этильного или бензильного заместителей действием на диэтилсукцинат диизопропиламидом лития (два эквивалента) и соответствующим алкилгалогенидом [7]. Соединение (1) может быть получено с выходом 37% взаимодействием диметилового эфира фумаровой кислоты с изобутильным радикалом, генерируемым при анодном окислении натриевой соли изовалериановой кислоты [8], или реакцией этилового эфира изокапроновой кислоты с диизопропиламидом лития при –78°С с последующей димеризацией под действием $TiCl_4$ с выходом 84% [9]. Эти способы синтеза соединения (1) обладают значительными недостатками, которые заключаются в использовании дорогостоящих реагентов (бутиллитий, диизопропиламид лития), или глубокого охлаждения и инертной атмосферы, или сложного оборудования, необходимого для проведения электролиза, и, как правило, приводят к получению соединения (1) с невысоким выходом. Более перспективным, с технологической точки зрения, представляется многостадийный синтез соединения (1) из простых и доступных реагентов, включающий алкилирование малонового эфира галогенацетатом с последующими двумя последовательными алкилированиями галогеналкилами, гидролизом, декарбоксилированием и этерификацией (схема 1), предложенный в работе [3].

Однако, руководствуясь схемой, предложенной в патенте [3], мы смогли воспроизвести только две первые стадии процесса и синтезировать изобутилтриэфир (2), тогда как третья стадия, проводимая по методике [3], вместо ожидаемого диизобутилпроизводного (3) приводит к образованию смеси исходного изобутилтриэфира (2) и его изобутилового эфира (4) (схема 2) в близком соотношении, что, очевидно, связано с пониженной С—Н кислотностью реакционного центра в изобутилтриэфире (2). Независимое описание успешного применения этой последовательности для синтеза соединения (1) в литературе также отсутствует. Следовательно, данная последовательность реакций или не позволяет получить заявленный продукт (1), или отличается низкой воспроизводимостью, что делает ее неприменимой для практического использования.

Схема 1

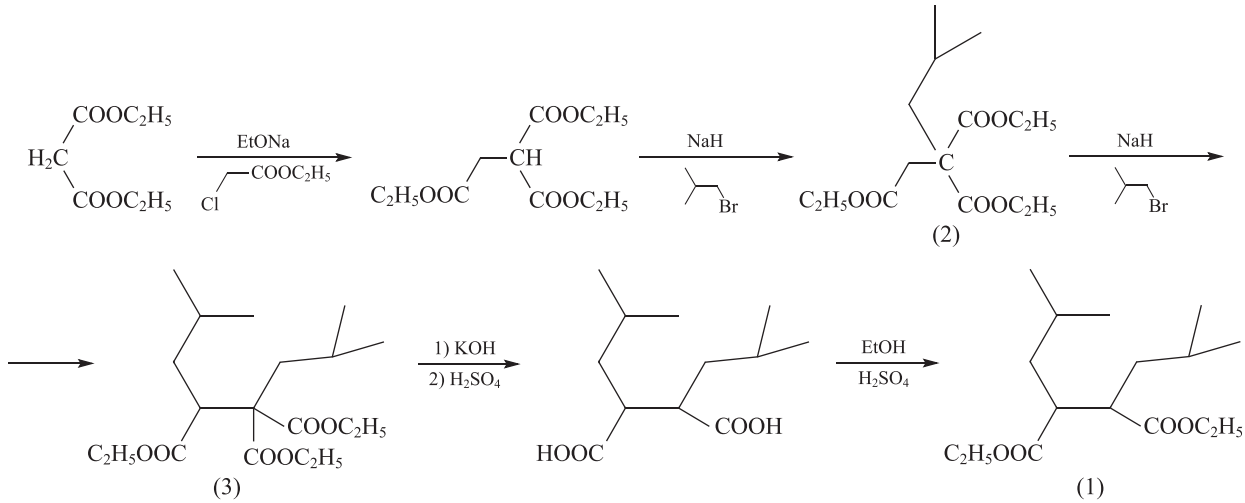
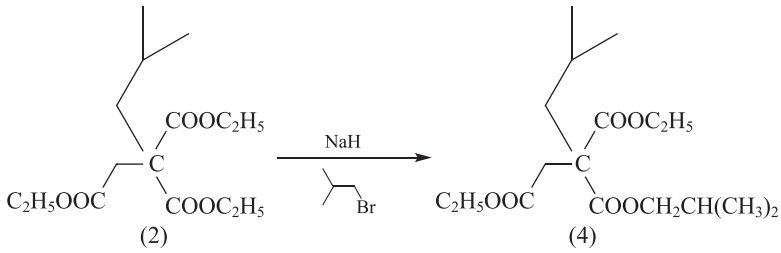


Схема 2



Цель исследования — разработка способа синтеза диэтил-2,3-диизобутилсукцината (1), позволяющего получать продукт с высокой чистотой и не требующего использования сложного химического оборудования и высокоопасных реактивов. Еще одной целью работы было определение степени чистоты соединения (1), необходимой и достаточной для приготовления высокоактивного титан-магниевого катализатора для получения стереорегулярного полипропилена.

Экспериментальная часть

Для синтезов использовали без дополнительной очистки продажные реактивы компании Alfa Aesar — изобутилбромид, 98%; L-лейцин, 99%; диэтилсукцинат, 98%; изобутираль, 98%; диметилформамид (ДМФА), 99%; компании Acros — бромистый этил, 99%; гидрид натрия, 60%-ную эмульсию в минеральном масле; циклогексилметилдиметоксисилан, 98%; Березниковского титаномагниевого комбината Ависма — $TiCl_4$ (ос.ч.); ООО «Томскнефтехим» — триэтилалюминий, 0.3 М раствор в гептане; АО «Экос-1» — гептан (ос.ч.). Растворители (ООО «Компания Химсервис») ацетонитрил (х.ч.), гексан (х.ч.), метил-*трет*-бутиловый эфир, МТБЭ (х.ч.), этилацетат (х.ч.), хлористый метилен (х.ч.) перед использованием перегоняли. Этанол, 96% (ООО «Компания Химсервис») абсолютировали кипячением над CaO и последующей перегонкой. Использовали неорганические соединения классификации х.ч. АО «Башкирская содовая компания» (NaCl, NaOH, $NaHCO_3$, CaO, HCl) и ООО «Компания Химсервис» (NaBr, $NaNO_2$, $MgSO_4$, H_2SO_4, Mg). Газы аргон (х.ч., АО «Сибтехгаз»), пропилен (полимеризационной чистоты, группа компаний «Титан») использовали без дополнительной осушки и очистки. Хроматомасс-спектрометрический (ХМС) анализ проводили на газовом хроматографе Agilent 7890 A с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 5975C в качестве детектора, кварцевая колонка HP-5MS 30 000 × 0.25 мм. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C 5–10%-ных растворов соединений в $CDCl_3$ регистрировали на спектрометре Bruker AV-400. В качестве внутреннего стандарта использовали сигналы растворителя (δ_H 7.24 и δ_C 76.90 м. д.).

Синтез 1-изобутил-1,2-диэтил-4-метилпентан-1,1,2-трикарбоксилата (4). Суспензию 64 мг (1.61 ммоль) NaH в масле (60%) промывали 2 раза гексаном по 5 мл, декантировали, остатки растворителя отгоняли на роторном испарителе. Добавляли 1 мл ДМФА, колбу заполняли аргоном. При комнатной температуре и перемешивании прибавляли по каплям 324 мг (1.07 ммоль) триэтил-1-изобутилэтан-1,1,2-трикарбоксилата (2), синтезированного по методике [3], перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Прибавляли по каплям 220 мг (1.61 ммоль) изобутилбромида. Перемешивали реакционную смесь при T = 85°C в течение 8 ч. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли 5 мл воды и экстрагировали трижды по 5 мл хлористого метилена. Объединенную органическую фазу промывали 2 мл насыщенного раствора NaCl, сушили $MgSO_4$. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Вместо ожидаемого триэтил-1,2-бисизобутилэтан-1,1,2-трикарбоксилата (3) получили 177 мг смеси исходного соединения (2) и его изобутилового эфира (4) в соотношении 48:52 по данным ЯМР ^{1}H.

Синтез этил-2-бром-4-метилпентаноата (7). При перемешивании и охлаждении в бане с водой и льдом к раствору 32.6 г (0.249 моль) L-лейцина и 104 г (1.01 моль) NaBr в 44 мл 2.5 М водной H_2SO_4 в течение 1 ч прибавляли по каплям 2 М водный раствор 155.1 г (2.22 моль) $NaNO_2$. Баню убрали, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. Экстрагировали трижды по 200 мл этилацетата, объединенные вытяжки промывали трижды по 200 мл 50%-ного водного раствора NaCl, сушили $MgSO_4$. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 41.0 г масла (2-бром-изокапроновая кислота). Полученное масло растворяли в 300 мл этанола, добавляли 7.5 мл H_2SO_4 и кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч. Спирт частично отгоняли, прибавляли 600 мл эфира, промывали трижды по

200 мл насыщенного раствора NaCl, сушили $MgSO_4$. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 40.76 г масла. После перегонки в вакууме (2 мм рт. ст.) получили 31.36 г масла с $T_{кип}$ = 64–67°C. Выход — 56%. По данным ХМС, содержание основного вещества — 86%. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C соединения (7) соответствовали литературным данным [10].

Синтез триэтил-4-метилпентан-1,1,2-трикарбоксилата (9). Растворяли 1.16 г (0.05 моль) натрия в 70 мл абсолютного этанола и к полученному теплому раствору прибавляли по каплям последовательно 8.1 г (0.05 моль) малонового эфира и 11.26 г (0.05 моль) соединения (7). При кипячении реакционной смеси с обратным холодильником и перемешивании в течение 12 ч выпадает осадок. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 70 мл насыщенного раствора $NaHCO_3$, экстрагировали трижды по 70 мл этилацетата, объединенные вытяжки промывали трижды по 30 мл насыщенного раствора NaCl, сушили $MgSO_4$. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 16.32 г масла. После перегонки в вакууме (2 мм рт. ст.) получили 9.46 г соединения (9) с $T_{кип}$ = = 104–122°C. Выход — 62%. По данным ХМС, содержание основного вещества 92%. ЯМР ^{1}H (400 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д., *J,* Гц): 0.86 (3H, д, 8.2, CH_3-5), 0.91 (3H, д, 8.5, CH_3-5), 1.19–1.29 (9H, м, $3OCH_2CH_3$), 1.52–1.63 (3H, м, H-3, H-4), 3.11 (1H, тд, 10.2, 4.1, H-2), 3.66 (1H, д, 10.2, H-1), 4.07–4.26 (6H, м, $3OCH_2$).

Синтез триэтил-2,7-диметилоктан-4,4,5-трикарбоксилата (3). К раствору 3.68 г (12.7 ммоль) соединения (9) в 50 мл ацетонитрила прибавляли 4.66 г (34.0 ммоль) изобутилбромида, 0.36 г (15.2 ммоль) NaH, 84 мг (3.6 мол%) CuI, 74 мг (2.4 мол%) I_2. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником и перемешиванием 10 дней по 8 ч, в начале каждых следующих суток реакции добавляли по 1.74 г (12.7 ммоль) изобутилбромида и 0.30 г (12.7 ммоль) NaH. Окончание реакции определяли по исчезновению соединения (9) (ХМС). К реакционной смеси добавляли 50 мл насыщенного раствора NaCl, подкисляли концентрированной HCl до pH 2, экстрагировали трижды по 50 мл этилацетата, сушили $MgSO_4$. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 5.22 г соединения (3) в виде масла. Полученное вещество использовалось без очистки на следующей стадии. Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д., *J*, Гц): 0.78–0.96 (12H, м, CH_3-1, CH_3-2, CH_3-7, CH_3-8), 1.18–1.29 (9H, м, $3OCH_2CH_3$), 1.37–1.49, 1.51–1.63 (2H, м, H-6), 1.68–1.83 (2H, м, H-2, H-7), 1.85–1.95 (2H, м, H-3), 3.08 (1H, дд, 12.0, 2.3, H-5), 4.06–4.25 (6H, м, $3OCH_2$).

Синтез моно- и дизамещенных янтарных кислот (10) и (8). К раствору 5.22 г соединения 3 в 100 мл абсолютного спирта добавляли 8 г KOH, кипятили с обратным холодильником в течение 16 ч. Растворитель отгоняли на ротационном испарителе, добавляли 25 мл воды, нейтрализовали конц. H_2SO_4 и дополнительно добавляли 1 мл конц. H_2SO_4. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 15 ч. Охлажденную реакционную смесь экстрагировали трижды по 25 мл этилацетата, объединенные экстракты промывали трижды по 10 мл насыщенного раствора NaCl, сушили $MgSO_4$. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 3.0 г смеси соединений (10) и (8) в виде масла, которое использовали без очистки на следующей стадии.

Синтез монозамещенного сукцината (11). К раствору 3.0 г смеси соединений (10) и (8) в 30 мл абсолютного спирта добавляли 0.5 мл H_2SO_4 и кипятили с обратным холодильником в течение 15 ч. Реакционную смесь охлаждали, приливали 150 мл этилацетата, промывали трижды по 20 мл насыщенного раствора NaCl, сушили $MgSO_4$. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 3.24 г масла. После перегонки в вакууме (2 мм рт. ст.) получили 1.96 г соединения (11) ($T_{кип}$ = 122–129°C), содержание соединения (1) не более 5%.

Синтез соединений (15а–в) в ДМФА. К 0.18 моль NaH добавляли 35 мл ДМФА, охлаждали до 0°C, прибавляли раствор 30 мл (0.18 моль) диэтилсукцината и 18.5 мл (0.198 моль) изомасляного альдегида в 40 мл ДМФА. Перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 3 ч. Прибавляли 16 мл (0.207 моль) бромистого этила, перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли 450 мл воды и экстрагировали метил-*трет*-бутиловым эфиром. Объединенную органическую фазу промывали насыщенным раствором NaCl, сушили $MgSO_4$. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Получили 36.19 г смеси соединений (15а–в) в соотношении 54:28:17 по данным ХМС, выход — 88%.

Характеристичные сигналы спектра ЯМР ^{1}H смеси соединений (15а–в), ЯМР ^{1}H (400 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д., *J*, Гц): соединение (15а) — 2.39 дд (1H, H-3, 16.4, 6.0), 2.79 дд (1H, H-3, 16.4, 9.0), 3.65 ддд (1H, H-2, 9.5, 9.0, 6.0), 5.01 дм (1H, H-1′, 9.5); соединение (15б) (*E*-изомер) — 3.31 с (2H, H-3), 6.73 дм (1H, H-2′,

10.2); соединение (15в) (*Z*-изомер) — 3.20 с (2H, H-3), 5.79 дм (1H, H-2′, 9.8).

Синтез соединения (1) с чистотой 96%. А) К 0.159 моль NaH добавляли 30 мл ДМФА, охлаждали до 0°C, прибавляли раствор 36.19 г (0.159 моль) соединения (15а–в) (смесь изомеров) и 19.1 мл (0.206 моль) изомасляного альдегида в 40 мл ДМФА. Перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 3 ч. Прибавляли 14.5 мл (0.190 моль) бромистого этила, перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли 450 мл воды и экстрагировали МТБЭ. Объединенную органическую фазу промывали насыщенным раствором NaCl, сушили $MgSO_4$. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Получили 41.79 г смеси соединений (16а–е) в соотношении 45:29:10:7:5:3 по данным ХМС, выход — 94%. После перегонки в вакууме (5 мм рт. ст.) получили 26.75 г соединения (16) с $T_{кип}$ = 126–158 °C, выход — 60%.

Б) В стальной автоклав емкостью 0.5 л помещали раствор 26.75 г (0.095 моль) соединения (16) в 70 мл этилового спирта (96%) и суспензию никеля Ренея, приготовленную из 4.50 г сплава Ренея, в 20 мл этилового спирта (96%). Гидрирование проводили при давлении водорода 100 атм, T = 180°C и времени реакции 24 ч. Растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 23.86 г масла. Вещество перегоняли в вакууме, отбирали фракцию с $T_{кип}$ = 121–148°C (3 мм рт. ст.), получили 19.97 г соединения (1) с чистотой 93%. Полученную фракцию перегоняли в вакууме повторно, отбирали фракцию с $T_{кип}$ = 100–116°C (1 мм рт. ст.), получили 16.70 г соединения (1) с чистотой 96% по ХМС, выход — 61%.

Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д., *J*, Гц): 0.84, 0.87 д (6H + 6H, $4CH_3$, 6.1), 0.99–1.10 м (2H, H-1′), 1.22, 1.24 т (3H + 3H, $2OCH_2CH_3$, 7.0), 1.37–1.69 м (4H, 2H-1′, 2H-2′), 2.60–2.71 м (2H, H-2, H-3), 4.06–4.20 м (4H, $2OCH_2$).

Синтез соединения (1) с чистотой 99% («в одном сосуде»). А) К 0.12 моль NaH добавляли 20 мл ДМФА, охлаждали до 0°C и прибавляли раствор 20 мл (0.12 моль) диэтилсукцината и 12.2 мл (0.132 моль) изомасляного альдегида в 25 мл ДМФА. Перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 3 ч. Прибавляли 10.4 мл (0.138 моль) бромистого этила, перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 2 ч. Добавляли 0.138 моль NaH в 25 мл ДМФА. Прибавляли раствор 12.8 мл (0.138 моль) изомасляного альдегида в 13 мл ДМФА. Перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 3 ч. Прибавляли 10.4 мл (0.138 моль) бромистого этила, перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой и экстрагировали МТБЭ. Объединенную органическую фазу промывали насыщенным раствором NaCl, сушили $MgSO_4$. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Получили 27.97 г смеси соединений (16а–е), выход — 83%. После перегонки в вакууме (5 мм рт. ст.) получили 17.98 г вещества (16) с $T_{кип}$ = 128–158°C, выход — 53%. По данным ХМС, соотношение соединений (16а–е) в смеси составило 33:29:8:6:2:3.

Б) В стальной автоклав емкостью 0.5 л помещали раствор 17.98 г (0.064 моль) соединения (16) в 100 мл этилового спирта (96%) и суспензию никеля Ренея, приготовленную из 3.00 г сплава Ренея, в 20 мл этилового спирта (96%). Гидрирование проводили при давлении водорода 100 атм, T = 180°C и времени реакции 24 ч. Растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 17.22 г масла, которое перегоняли в вакууме, отбирали фракцию с $T_{кип}$ = 123–133°C (3 мм рт. ст.), получили 7.31 г соединения (1) с чистотой 93%. Полученную фракцию перегоняли в вакууме повторно, отбирали фракцию с $T_{кип}$ = 122–128°C (3 мм рт. ст.), получили 5.64 г соединения (1) с чистотой >99% по ХМС, выход — 31%.

Синтез соединения (1) с чистотой 75% («в одном сосуде»). А) Процесс проводили «в одном сосуде» аналогично предыдущему синтезу, но смешивали реагенты при комнатной температуре. Из 42 мл (0.25 моль) диэтилсукцината получили 30.39 г смеси соединений (16а–е), выход — 43%. По данным ХМС, соотношение соединений (16а–е) в смеси составило 16.7:15:6.8:6.5:4:1.

Б) В стальной автоклав емкостью 0.5 л помещали раствор 29.39 г (0.104 моль) соединений (16а–е) в 60 мл этилового спирта (96%) и суспензию никеля Ренея, приготовленную из 5.00 г сплава Ренея [11] в 20 мл этилового спирта (96%). Гидрирование проводили при давлении водорода 100 атм, T = 180°C и времени реакции 20 ч. Отгоняли растворитель, получили 23.98 г масла, которое перегоняли в вакууме, отбирали фракцию с $T_{кип}$ = 120–140°C (3 мм рт. ст.), получили 13.35 г соединения (1) с чистотой 60%. Полученную фракцию перегоняли в вакууме повторно, отбирали фракцию с $T_{кип}$ = 100–120°C (1 мм рт. ст.), получили 6.62 г соединения (1) с чистотой 75% по ХМС, выход — 22%.

Приготовление катализаторов и проведение полимеризации пропилена. Приготовление катализаторов проводили согласно Примеру 1 патента [12] путем трехкратной обработки магнийсодержащего носителя приблизительного состава $n MgCl_2 \times m Mg(OC_2H_5)_2$

избытком $TiCl_4$ в присутствии соединения (1) с чистотой 75–99% при мольных отношениях Ti/Mg = 30 и соединение (1)/Mg = 0.15. После промывки полученного твердого катализатора гептаном получали суспензию катализатора в гептане с содержанием титана в катализаторе 2–3 мас% и содержанием соединения (1) 11–14 мас%.

Полимеризацию пропилена проводили в стальном автоклаве емкостью 1 л в среде 300 мл гептана при температуре 70°C, постоянном давлении пропилена 0.6 МПа, в присутствии 2 об% водорода в газовой фазе реактора, 4 мл раствора триэтилалюминия в гептане (0.3 М) и дополнительного стереорегулирующего электронодонорного агента — циклогексилметилдиметоксисилана (ЦГМДМС) при мольном отношении Al/ЦГМДМС = 20. Время полимеризации — 1 ч. По окончании полимеризации содержимое реактора выгружали, полученный порошок полимера сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Затем определяли удельную активность катализатора (выход полимера, $кг \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$), относительное количество ксилол-растворимой фракции (XS) согласно ASTM D-5492 и рассчитывали индекс изотактичности (ИИ), ИИ =100 – XS. Полидисперсность полипропилена (ширину молекулярно-массового распределения полипропилена, равную отношению средневесовой молекулярной массы M_w к среднечисленной молекулярной массе M_n) определяли при температуре 160°C методом высокотемпературной гельпроникающей хроматографии. Более детальное описание методик приготовления катализаторов и проведения полимеризации приведено в патенте [12] (Пример 1).

Обсуждение результатов

Синтез диэтил-2,3-диизобутилсукцината. Так как нами было обнаружено, что путем, указанным в патенте [3], не удается синтезировать триэфир (3), необходимый для получения соединения (1), мы попытались его синтезировать другими способами, ранее не описанными в литературе. По первому варианту (схема 3) были получены изобутилмалонат (5) и этиловый эфир 2-бром-изокапроновой кислоты (7) [из лейцина (6)]. Однако оказалось, что реакция между ними в условиях, аналогичных условиям работы [13], не протекает.

По другому варианту, взаимодействием соединения (7) с малоновым эфиром оказалось возможным получить триэфир (9) [изомер соединения (2)] и затем проалкилировать его изобутилбромидом с образованием диизобутил-замещенного триэфира (3) (схема 4). Полученный диизобутил-замещенный триэфир (3) гидролизовали (KOH/этиловый спирт) с последующим декарбоксилированием неустойчивой 1,1-дикарбоновой кислоты (H_2SO_4, нагревание), что должно приводить к образованию дизамещенных янтарных кислот (8а,б). После этерифицирования смеси кислот этанолом в кислой среде в качестве основного продукта получили диэтил-2-изобутилсукцинат (11), а содержание соединения (1) составило не более 5%. Таким образом, в данных условиях происходит не только декарбоксилирование, но и потеря изобутильного заместителя, что не позволяет использовать предложенную схему для эффективного синтеза соединения (1).

Таким образом, мы показали, что последовательность реакций, предложенная в патенте [3], не позволяет получить соединение (1) или отличается низкой воспроизводимостью. После этого нами был предложен другой, оригинальный, подход к синтезу диэтил-2,3-диизобутилсукцината (1).

Известно, что конденсация по Штоббе диэтилсукцината (12) с альдегидами (или кетонами) приводит к образованию моноэфиров (13), процесс может быть проведен двукратно с получением бисэтилиденовых производных янтарной кислоты (14) (схема 5) [14]. Однако для изобутилового альдегида такая двойная конденсация не описана в литературе. Для получения

Схема 3

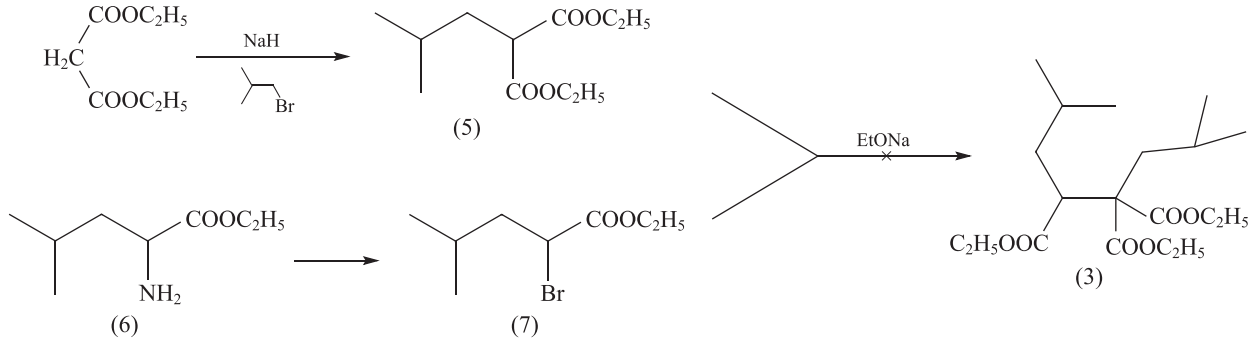
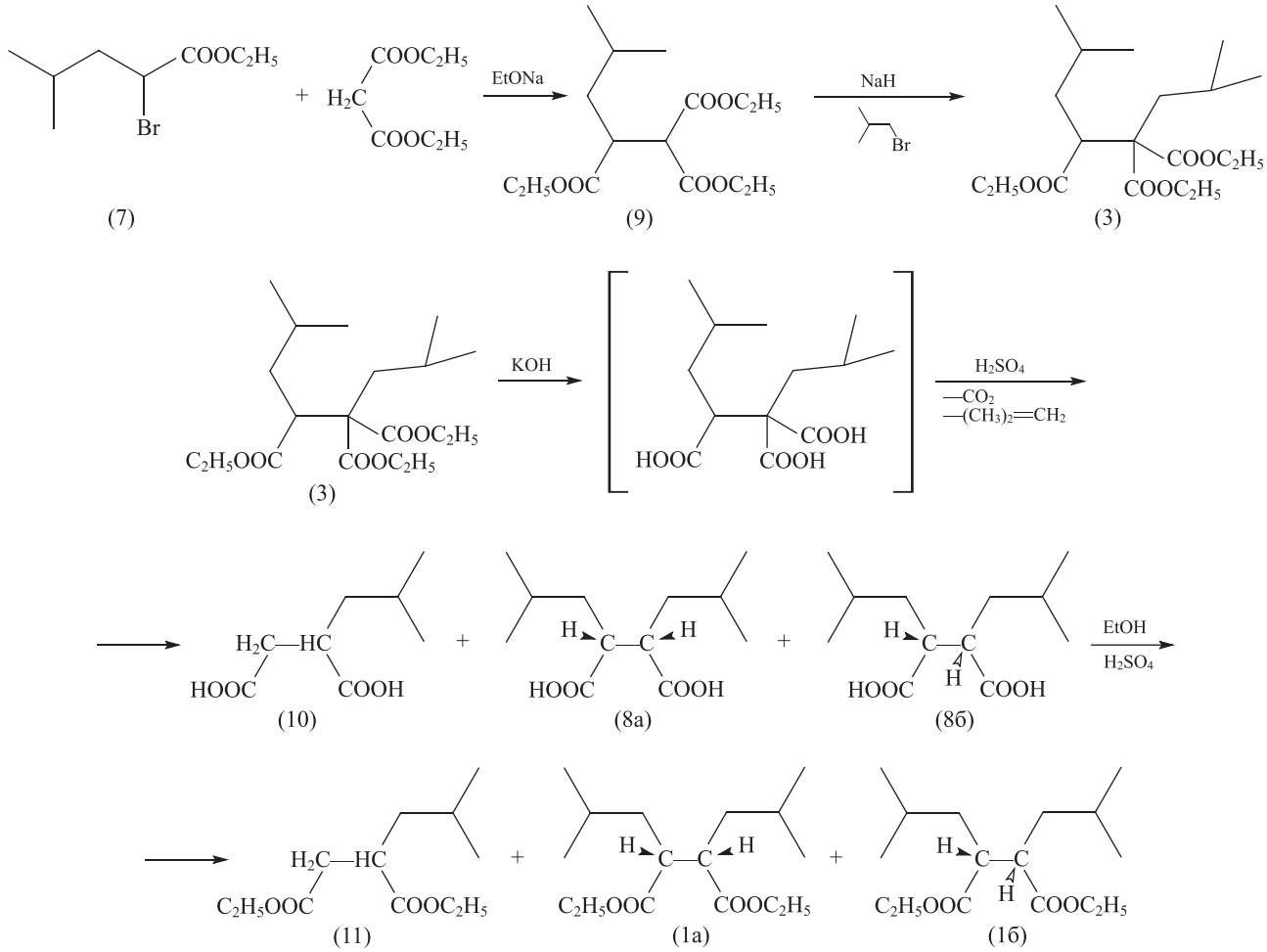


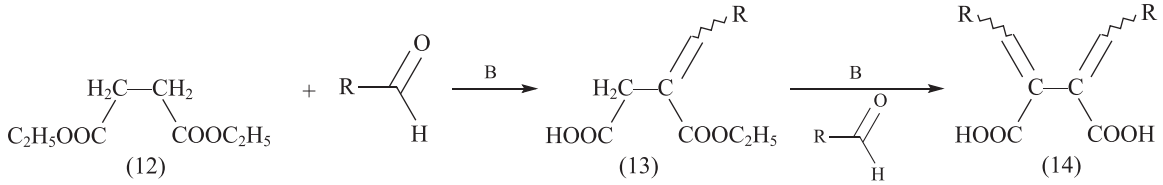
Схема 4



соединения (1) продукт типа (14) необходимо перевести в сложный диэфир и затем гидрировать сопряженные двойные связи, что также может представлять непростую задачу ввиду того, что каждая из связей является трехзамещенной. Конденсацию изобутилового альдегида с диэтилсукцинатом можно проводить в присутствии *трет*-бутилата калия в *трет*-бутаноле, получая смесь моноэтилиденовых моноэфиров (13) [15]. Также известно, что последовательный процесс «в одном сосуде», включающий конденсацию ацетона с диэтилсукцинатом под действием *трет*-бутилата калия в ДМФА, алкилирование монозамещенного моноэфира, конденсацию ацетона с моноэтилиденовым производным сукцината под действием *трет*-бутилата калия в ДМФА и алкилирование полученного моноэфира, приводит к бисэтилиденовому диэфиру соединения (14) [16].

Для получения соединения (16) были использованы модифицированные условия патента [17] (*трет*-бутилат калия, ДМФА, 20°C). Мы заменили основание (*трет*-бутилат калия) на более удобный в работе NaH, уменьшили температуру смешения реагентов до 0°C и провели процесс двойной конденсации постадийно с обработкой после каждой стадии, что позволило добиться получения продукта (16) с более высокой чистотой.

Схема 5



При проведении конденсации путем смешения компонентов (изомасляного альдегида с диэтилсукцинатом) при температуре 0°C и дальнейшем нагревании при 60°C, после обработки этилбромидом была выделена смесь монозамещенных сукцинатов (15а–в) в соотношении 54:28:17 по данным ХМС с общим выходом 88% (схема 6). Следует отметить, что в случае проведения реакции в ДФМА преобладающим является изомер (15а), тогда как при использовании в качестве растворителя *трет*-бутанола преобладающим был *E*-изомер (15б) (82%), а содержание соединения (15а) составляло лишь 11% [15]. После второй стадии конденсации была выделена смесь дизамещенных сукцинатов (16а–е), выход составил 62% после перегонки в вакууме. По данным ХМС, основными компонентами смеси являются соединения (16а) и (16б), их соотношение составляет 45:29. Содержание соединений (15а–в) не превышает 5%, что является критически важным, поскольку отделение от примеси продукта монозамещения на последующих стадиях оказалось затруднительным.

Гидрирование диенов типа (16), содержащих сложноэфирные функциональные группы, в литературе не описано. Гидрирование итаконатов типа (15б,в) чаще всего проводили в гомогенных условиях, на катализаторах, содержащих комплексные соединения Rh [15, 18], либо на катализаторе Pd на угле [19]. Нам не удалось прогидрировать смесь соединений (16а–е) в условиях работы [19] [катализатор — Pd/C (10%), P = 2.7 атм, T = 20°C, t = 6 ч]. Успешным оказалось использование в качестве катализатора гидрирования никеля Ренея в довольно жестких условиях (P = 100 атм, T = 180°C, t = 24 ч). В результате был получен целевой диэтил-2,3-диизобутилсукцинат (1) в виде пары диастереомерных соединений (1а,б), содержащий в качестве примеси диэтил-2-изобутилсукцинат (11) (схема 7). По данным ХМС, соотношение соединений (1а):(1б):(11) составило 41:36:9. После двукратной вакуумной перегонки получили соединение (1) с выходом 61% и чистотой 96%, не содержащее примесей монозамещенного сукцината (11). Общий выход на три стадии составил 32%.

Была изучена возможность проведения конденсации диэтилсукцината с изобутиралем «в одном сосуде» без выделения промежуточных продуктов (15а–в). Аналогично ранее описанному подходу, проводили смешивание компонентов конденсации при температуре 0°C и дальнейшем нагревании при 60°C, затем алкилировали этилбромидом. После этого реакционную массу охлаждали до температуры 0°C, прибавляли 1.15 эквивалента NaH и 1.15 эквивалента изобутилового альдегида, далее нагревали при температуре 60°C. Получающийся в ходе реакции *in situ* моноэфир 2,3-бисизобутилиденсукцината взаимодействием с 1.15 эквивалента этилбромида превращали

Схема 6

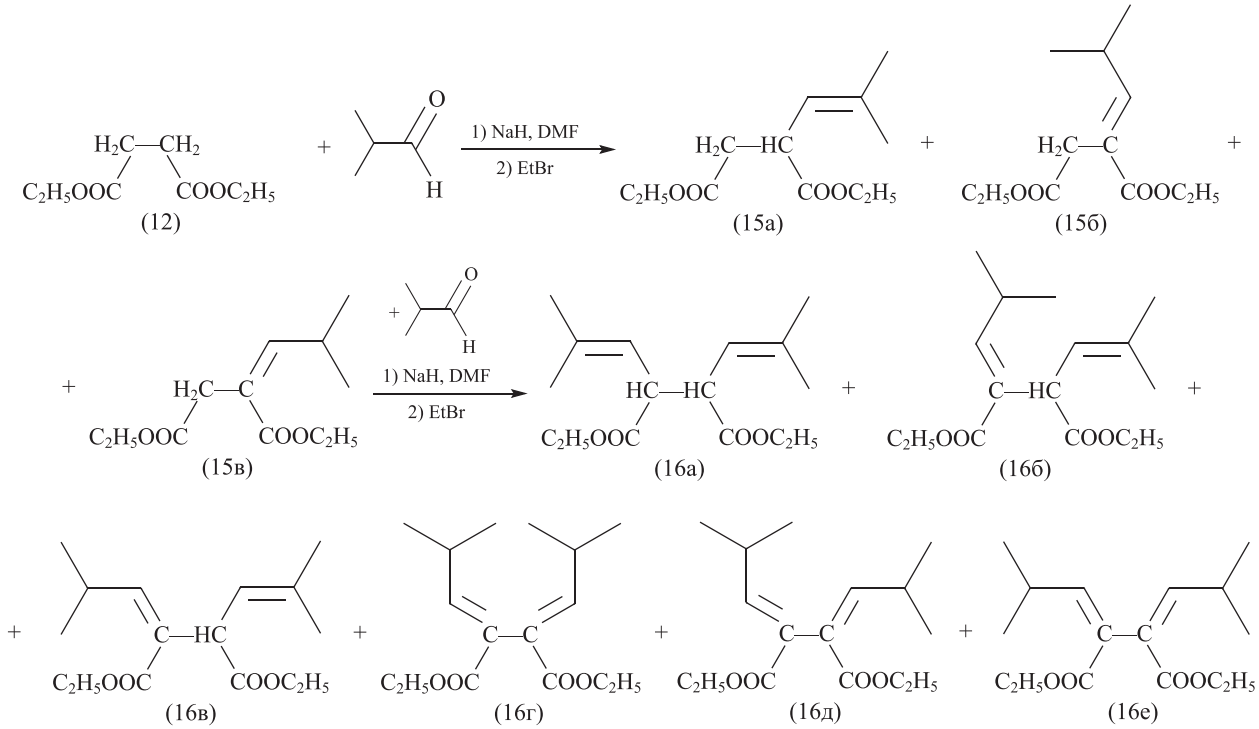
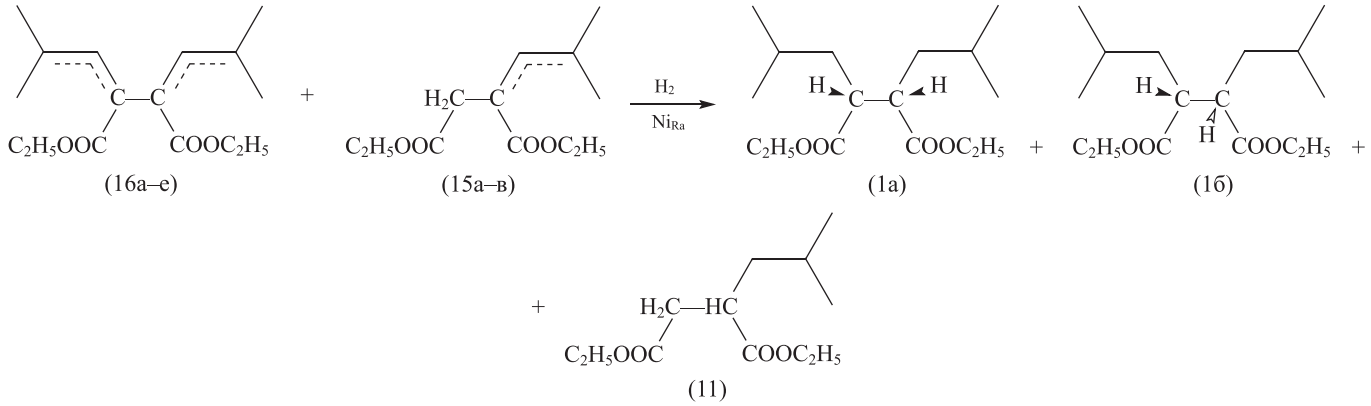


Схема 7



в диэфиры (16а–е). После экстракционной обработки диэфиры (16а–е) перегоняли в вакууме, получили смесь соединений (16а–е) с выходом 53%. По данным ХМС, соотношение соединений (16а–е) в смеси составляло 33:29:8:6:2:3. После гидрирования смеси соединений (16а–е) в условиях, аналогичных описанным ранее (никель Ренея, $P = 100$ атм, $T = 180°C$, $t = 24$ ч), и двухкратной вакуумной перегонки получили диэтил-2,3-диизобутилсукцинат (1) с чистотой по ХМС >99% (выход — 31%). Мы также провели аналогичный процесс «в одном сосуде», отличающийся тем, что смешение компонентов на первой и второй стадиях конденсации проводили при температуре 20°C, дальнейшая процедура выполнена без изменений. При этом была получена смесь соединений (16а–е) с выходом 43%. По данным ХМС, соотношение соединений (16а–е) в смеси составило 16.7:15:6.8:6.5:4:1. Гидрирование этого продукта привело к получению соединения (1) с чистотой по ХМС 75% (выход — 22%).

Таким образом, при проведении конденсации «в одном сосуде» возможно получение продукта (1) с разной степенью чистоты в зависимости от условий проведения реакции. Для получения целевого продукта с чистотой не хуже, чем при постадийном процессе, необходимо строгое соблюдение температурных условий (смешивание при 0°C). Проведение постадийного процесса позволило получить продукт (1) с большим выходом (61% против 31 и 22%). Что касается различий в чистоте продуктов (96% при постадийном проведении и 99% при проведении реакции «в одном сосуде» при температуре смешения 0°C), то скорее всего оно обусловлено отбором разного количества фракций продукта при вакуумной перегонке.

Согласно данным ХМС, диэтил-2,3-диизобутилсукцинат (1) состоит из двух форм (1а) и (1б) (*анти*- и *син*-) в соотношении 1:1. В спектре ЯМР ^{1}H соединения (1) наблюдается удвоенный набор сигналов протонов, говорящий о присутствии двух форм соединения — (1а) и (1б). Так, наблюдаются сигналы, характерные для метильных групп в изобутильных заместителях (дублеты при 0.84 и 0.87 м. д.), сигналы неэквивалентных этильных фрагментов в сложноэфирных группах $COOC_2H_5$ (триплеты при 1.22 и 1.24 м. д. и квартеты в области 4.06–4.20 м. д.). Теоретически при наличии двух форм соединения (1а) и (1б) наиболее сильное различие могло наблюдаться для сигналов протонов H-2 и H-3 этих форм. Однако в данном случае сигнал этих протонов выглядит в виде неразрешенного мультиплета в области 2.60–2.71 м. д., что не позволяет провести отнесение форм соединения (1). Спектр ЯМР ^{1}H соединения (1) соответствует спектру, опубликованному в литературе [3].

Катализаторы полимеризации пропилена. Полученное соединение (1) чистотой 75, 96 и 99% было использовано для приготовления титан-магниевых катализаторов ТМК-1, ТМК-2 и ТМК-3 по методике [12]. Эти катализаторы были испытаны в полимеризации пропилена. Результаты испытаний и свойства полученного полипропилена приведены в таблице. Для сравнения в таблице также приведены литературные данные по полимеризации пропилена в близких условиях, на катализаторах ТМК-4 и ТМК-5, содержащих диэтил-2,3-диизопропилсукцинат в качестве стереорегулирующего соединения [4, 5].

Все полученные катализаторы характеризуются высокой активностью (выходом полипропилена), позволяют получать полипропилен с высоким содержанием изотактической фракции (>95 мас%) и широким молекулярно-массовым распределением: величина полидисперсности M_w/M_n составляет 5.3–5.5. Активность катализаторов ТМК-1, ТМК-2 и ТМК-3, полученных в настоящей работе, при сопо-

Результаты испытаний катализаторов, приготовленных с использованием диэтил-2,3-диизобутилсукцината (1), в экспериментах по полимеризации пропилена

Образец катализатора	Чистота соединения (1), %	Выход полипропилена, $кг \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$	Индекс изотактичности полипропилена, мас%	Полидисперсность полипропилена M_w/M_n
ТМК-1	75	9.0	95.6	5.5
ТМК-2	96	10.3	97.2	5.3
ТМК-3	>99	9.4	97.1	5.5
ТМК-4*	—	6.3	94.4	9.3
ТМК-5**	—	3.6	98.9	4.1

* Данные работы [4].
** Данные работы [5].

ставимой стереоспецифичности превосходит активность катализаторов ТМК-4 и ТМК-5, приведенную в литературе (см. таблицу). Отметим, что применение катализатора ТМК-1, приготовленного с использованием соединения (1) чистотой 75%, приводит к образованию полипропилена с более низкой стереорегулярностью: индекс изотактичности составляет 95.6%. Катализаторы ТМК-2 и ТМК-3, приготовленные с образцами диэтил-2,3-диизобутилсукцината, имеющими чистоту >95%, позволяют получать полипропилен с более высокой изотактичностью (величины индекса изотактичности >97%). Эти катализаторы обладают высокой активностью, высокой стереоспецифичностью и позволяют получать полипропилен с широким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n = 5.3–5.5, см. таблицу).

Выводы

Разработан способ синтеза диэтил-2,3-диизобутилсукцината (1) с использованием недорогих коммерчески доступных реагентов и растворителей, а также обычного химического оборудования. Этот способ включает синтез бисэтилиденовых производных янтарной кислоты двукратной последовательной конденсацией диэтилсукцината с изобутиловым альдегидом и алкилированием промежуточно образующихся полуэфиров. Последующее гидрирование бисэтилиденовых производных на никеле Ренея в жестких условиях приводит к целевому диэтил-2,3-диизобутилсукцинату (1) в виде смеси *син*- и *анти*-стереоизомеров. С использованием этого подхода был синтезирован продукт (1) со степенью чистоты 75–99% и выходом 31–61%.

Показано, что введение полученного диэтил-2,3-диизобутилсукцината (1) в состав титан-магниевых катализаторов полимеризации пропилена позволяет приготовить катализаторы с высокой активностью и стереоспецифичностью и обеспечивает получение полипропилена с широким молекулярно-массовым распределением.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

И. В. Нечепуренко разрабатывал и выполнял схемы синтеза органических соединений, интерпретировал хроматограммы ХМС, ЯМР-спектры, писал рукопись; И. Я. Майнагашев синтезировал органические соединения; А. А. Барабанов синтезировал, исследовал и испытывал образцы катализаторов, писал рукопись; С. А. Сергеев синтезировал катализаторы; Г. Д. Букатов разрабатывал и оптимизировал методику приготовления катализаторов; В. А. Захаров ставил задачи по приготовлению катализаторов; М. А. Мацько ставил задачи по приготовлению катализаторов и проведению полимеризации, писал рукопись; К. П. Волчо ставил задачи и разрабатывал схемы синтеза органических соединений, писал рукопись; Н. Ф. Салахутдинов ставил задачи и разрабатывал схемы синтеза органических соединений.

Информация об авторах

Нечепуренко Иван Васильевич, к.х.н., н.с. НИОХ СО РАН,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0094-0188

Майнагашев Илья Яковлевич, вед. инж. НИОХ СО РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4910-1772

Барабанов Артем Александрович, к.х.н., с.н.с. ИК СО РАН,
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-1021-1798,
РИНЦ ID: 132133, ResearcherID: H-8141-2012,
Scopus ID: 8368275300

Сергеев Сергей Андреевич, к.х.н., вед. инж. ИК СО РАН, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-2840-5694,
РИНЦ ID: 11062, ResearcherID: C-8465-2014,
Scopus ID: 35461658300, 57207787408

Букатов Геннадий Дмитриевич, к.х.н., с.н.с. ИК СО РАН,
ORCID: http://orcid.org/0000-0001-7286-499X,
РИНЦ ID: 56915, ResearcherID: C-8472-2014,
Scopus ID: 6603562252

Захаров Владимир Александрович, д.х.н., проф., гл.н.с. ИК СО РАН,
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-2411-506X,
РИНЦ ID: 45134, ResearcherID: F-3795-2012,
Scopus ID: 35494058700, 57204529621, 57215694449

Мацько Михаил Александрович, к.х.н., зав. лаб. ИК СО РАН,
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-5340-9577,
РИНЦ ID: 107994, ResearcherID: C-8462-2014,
Scopus ID: 6603632493 , 57200564890 , 57217249984

Волчо Константин Петрович, д.х.н., проф. РАН, гл.н.с. НИОХ СО РАН,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4083-9324

Салахутдинов Нариман Фаридович, чл.-корр. РАН, д.х.н., зав. отделом НИОХ СО РАН,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8512-4309,
Scopus ID: 7003619588

Список литературы

[1] *Taniike T., Terano M.* The use of donors to increase the isotacticity of polypropylene // Adv. Polym. Sci. 2013. V. 257. P. 81–98.
https://doi.org/10.1007/12_2013_224

[2] Pat. WO 2000/063261 (publ. 2000). Components and catalysts for the polymerization of olefins.

[3] Pat. WO 2013/029767 (publ. 2013). Process for preparing di-substitued succinates.

[4] *Vittoria A., Meppelder A., Friederichs N., Busico V., Cipullo R.* Demystifying Ziegler-Natta catalysts: The origin of stereoselectivity // ACS Catal. 2017. V. 7. N 7. P. 4509–4518.
https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01232

[5] *Hamedani N. G., Arabi H., Poorsank F.* Towards the design of a mixture of diether and succinate as an internal donor in a $MgCl_2$-supported Ziegler–Natta catalyst // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 15758–15768.
https://doi.org/10.1039/d0nj02676j

[6] *Салахов И. И., Букатов Г. Д., Батыршин А. З., Мацько М. А., Барабанов А. А., Тавторкин А. Н., Темникова Е. В., Сахабутдинов А. Г.* Синтез полипропилена в жидком мономере в присутствии титан-магниевого катализатора: эффект различных внутренних доноров // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 6. С. 767–780.
https://doi.org/10.1134/S0044461819060094
[*Salakhov I. I., Bukatov G. D., Batyrshin A. Z., Matsko M. A., Barabanov A. A., Tavtorkin A. N., Temnikova E. V., Sakhabutdinov A. G.* Synthesis of polypropylene in the liquid monomer in the presence of a titanium–magnesium catalyst: Effect of various internal donors // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 6. P. 796−808.
https://doi.org/10.1134/S1070427219060090].

[7] *Long N. R., Rathke W.* Isolation and reactions of the lithium di-enolate of diethyl succinate // Synth. Commun. 1981. V. 11. N 9. P. 687–696.
https://doi.org/10.1080/00397918108063646

[8] *Champagne Ph. J., Renaud R. N.* Electrochemical oxidation of carboxylic acid anions in the presence of some mono- and di-substituted olefins // Canad. J. Chem. 1980. V. 58. N 11. P. 1101–1105.
https://doi.org/10.1139/v80-171

[9] Pat. CN 103145553 (publ. 2013). Synthesis and application of 2,3-hydrocarbyl substituted diester succinate.

[10] *Tan D. Q., Younai A., Pattawong O., Fettinger J. C., Cheong P. H.-Y., Shaw J. T.* Stereoselective synthesis of γ-lactams from imines and cyanosuccinic anhydrides // Org. Lett. 2013. V. 15. N 19. P. 5126–5129. Supl. Inform. S. 5.
https://doi.org/10.1021/ol402554n

[11] *Репинская И. Б., Шварцберг М. С.* Избранные методы синтеза органических соединений. Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 2000. С. 80.

[12] Пат. RU 2152404 (опубл. 2000). Способ получения катализатора, применяемого для полимеризации олефинов.

[13] *Zelinsky N.* Ueber die producte der einwirkung von cyankalium auf a-brompropionsaureester (einfache und bequeme darstellungsweise der beiden symmetrischen dimethylbernsteinsauren) // Ber. Dtsch Chem. Ges. 1888. Bd 21. S. 3160–3172.

[14] *Stobe H.* Die Fulgide // Justus Liebigs Ann. Chem. 1911. V. 380. P. 1–129. https://archive.org/details/JustusLiebigsAnnalenDerChemieVolume380

[15] *Burk M. J., Bienewald F., Harris M., Zanotti-Gerosa A.* Practical access to 2-alkylsuccinates through asymmetric catalytic hydrogenation of stobbe-derived

itaconates // Angew. Chem., Int. Ed. 1998. V. 37. N 13–14. P. 1931–1933. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980803)37:13/14<1931::AID-ANIE1931>3.0.CO;2-3

[16] Pat. US 2003/181743 (publ. 2003). Process for preparing alkylidene substituted succinic acid esters.

[17] Pat. WO 02/098837 (publ. 2002). Process for preparing alkylidene substituted succinic acid esters.

[18] *Poklukar G., Stephan M., Mohar B.* Modular 1,1′-ferrocenediyl-cored P-stereogenic diphosphines: «JDayPhos» series and its use in rhodium(I)-catalyzed hydrogenation // Adv. Synth. Catal. 2018. V. 360. P. 2566–2570. https://doi.org/10.1002/adsc.201800255

[19] *Ballini R., Bosica G., Fiorini D., Righi P*. Nitroalkanes and dimethyl maleate as source of 3-alkyl succinic anhydrides and (E)-3-alkylidene succinic anhydrides // Synthesis. 2002. N 5. P. 681–685. https://doi.org/10.1055/s-2002-23548