

УДК 541.971.3:542.932.173

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАТЕЗИСА 1,7-ОКТАДИЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2\text{—Me}_4\text{Sn}$

© 2015 г. В. И. Быков, О. Б. Чернова¹, Б. А. Беляев, Т. А. Бутенко, Е. Ш. Финкельштейн

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

¹Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

E-mail: bykov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19.11.2014 г.

Установлено, что реакция метатезиса 1,7-октадиена (ОД) протекает по двум направлениям в сторону образования продукта роста цепи – 1,7,13-тетрадекатриена и внутримолекулярной циклизации в циклогексен. Показано, что при низкой (9%) конверсии ОД содержание циклогексена составляет 72%, а 1,7,13-тетрадекатриена – 28%. По мере протекания реакции содержание циклогексена увеличивается и при конверсии 99% становится равным 97%, т.е. практически весь образовавшийся 1,7,13-тетрадекатриен замыкается в циклогексен. При относительно невысоких конверсиях ОД (9–55 %) стереосостав 1,7,13-тетрадекатриена не отличается от стереосостава продуктов гомо- и сомататезиса линейных структур ($Z/E = (25-18)/(75-82)$). С увеличением конверсии резко падает содержание 1,7,13-тетрадекатриена от 8.0 до 0.9%. Это объясняется большей склонностью к циклизации Z-стереоизомера.

Ключевые слова: метатезис олефинов, гетерогенный катализ, стереохимия, 1,7-октадиен.

DOI: 10.7868/S0028242115040024

Каталитический метатезис олефинов – одна из интереснейших и перспективных реакций для современной нефтехимии и тонкого органического синтеза. Эта реакция обладает высоким синтетическим и технологическим потенциалом, и на ее основе реализовано несколько промышленных процессов [1]. В 1964 г. сотрудники фирмы Phillips Petroleum Company Banks & Bailey, пропуская пропилен над $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$, в мягких условиях (150°C) с высокой селективностью получили этилен и бутен-2 [2]. Позднее на основе этой реакции был реализован промышленный “триолефин”-процесс [1]. Нобелевская премия 2005 г. в области химии была присуждена за развитие метатезисного метода в органическом синтезе.

Особый интерес связан с использованием метатезиса для синтеза биологически активных природных соединений. В ИНХС РАН предложена новая гибкая малостадийная стратегия синтеза широкого ассортимента феромонов (экологически чистых инсектицидов) и других природных соединений на основе сомататезиса нефтехимического сырья (α -олефины, циклоолефины, циклооктадиен, этилен) [3–5] и разработанных нами гетерогенных каталитических систем на основе галогенидов молибдена [6–8].

Половые феромоны насекомых отряда чешуекрылых представляют собой длинноцепные ненасыщенные соединения в виде смесей *цис*- и

транс-стереоизомеров определенного состава, поэтому изучение стереохимических закономерностей метатезиса олефинов представляет как практический, так и теоретический интерес.

Ранее нами было показано, что при сомататезисе циклопентена (ЦП) с α -олефинами во всем интервале конверсий ЦП содержание Z-изомеров 1, Δ -диенов ниже, чем для циклооктена (ЦО), циклогептена (ЦГ) и циклононена (ЦН). Это объясняется тем, что в случае ЦП в значительной степени протекает обратная реакция замыкания продуктов сомататезиса в исходный ЦП, и равновесная конверсия не превышает 77%. В значительно меньшей мере обратная реакция протекает для ЦГ. Равновесная конверсия в этом случае составляет 94%, а для ЦО и ЦН обратная реакция метатезисной циклизации практически не протекает и равновесные конверсии достигают значений 99% и выше. Для подтверждения того, что обратная реакция метатезисного замыкания линейных олефинов в циклоолефин влияет на стереосостав, в данной работе изучены стереохимические особенности метатезиса ОД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метатезис ОД проводили в термостатируемом стеклянном реакторе с магнитной мешалкой, снабженном капельной воронкой, обратным холодильником и газовой бюреткой для измерения

Зависимость хемо- и стереоселективности метатезиса от конверсии ОД

Конверсия 1,7-октадиена C ₈ : ₂ , мас. %	Содержание циклогексена C ₆ : ₁ , мас. %	Содержание 1,7,13-тетрадекатриена C ₁₄ : ₃ , мас. %	Содержание 1,Z-7,13-тетрадекатриена Z-7 C ₁₄ : ₃ , мас. %
9	72	28	25
21	73	27	22
55	79	21	18
90	91	9	8
99	97	3	0.9

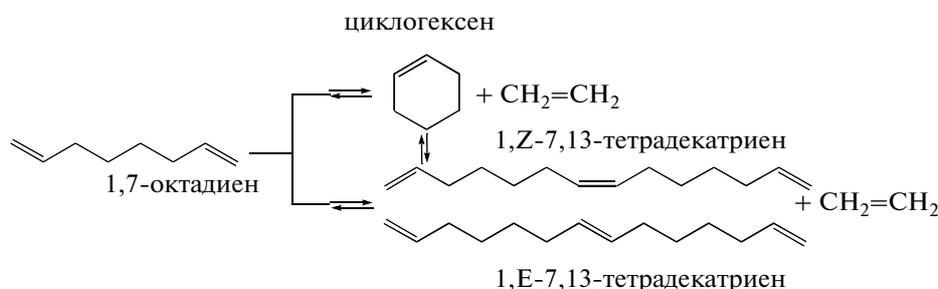
объема выделяющегося в процессе реакции этилена. В реактор загружали навеску катализатора, а в капельную воронку – определенное количество ОД и сокатализатора (тетраметилолова). Реакцию проводили при непрерывном отводе образующегося этилена.

Контроль за чистотой исходных реагентов, а также за ходом реакций осуществляли с помощью ГЖХ с использованием хроматографа ЛХМ-8МД с ПИД (кварцевая капиллярная колонка 50 м × 0.2 мм), стационарные фазы – СКТФП или SE-30, газ-носитель – Н₂. Анализы проводили в условиях линейного программирования температуры (12°С/мин) от 35°С до температуры 210°С. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре Bruker MSL-300 в CDCl₃ относительно Me₄Si. Масс-спектры (ЭУ) регистрировали на приборе Finigan MAT 95 XL 70

(70 эВ). Все реакции, а также подготовку исходных соединений и растворителей, осуществляли в атмосфере аргона особой чистоты с использованием в качестве осушителя LiAlH₄.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучены особенности стереохимии метатезиса 1,7-октадиена (ОД) в присутствии гетерогенной каталитической системы MoCl₅/SiO₂-Me₄Sn. Показано, что реакция протекает в соответствии со схемой по двум направлениям в сторону образования продуктов роста цепи – Z- и E- стереоизомеров 1,7,13-тетрадекатриена и в направлении образования циклогексена за счет внутримолекулярной циклизации исходного ОД и продуктов метатезиса:



Циклогексен термодинамически очень стабильная структура, поэтому из двух направлений преимущественно осуществляется процесс замыкания в циклогексен.

Из табл. 1 видно, что при конверсии 1,7-ОД в 9% содержание циклогексена составляет 72%, а тетрадекатриена – 28%. По мере протекания реакции содержание циклогексена увеличивается и при конверсии 99% оно становится равным 97%, т.е. практически весь образовавшийся тетрадекатриен замыкается в циклогексен. При невысоких конверсиях 1,7-ОД (9–55%) стереосостав 1,7,13-тетрадекатриена, имеющего два возможных стереоизомера, не отличается от стереосостава продуктов гомо-

и соматетезиса линейных структур. С увеличением конверсии резко падает содержание 1,Z-7,13-тетрадекатриена. Это объясняется большей склонностью к циклизации Z-стереоизомера.

Термодинамически равновесные концентрации стереоизомеров линейных структур, имеющих одну внутреннюю двойную связь, составляют E : Z ≈ 84 : 16. Для стереоизомеров 1,7,13-тетрадекатриена эта величина существенно отличается. Так, при конверсии 1,7-ОД в 90% содержание Z-тетрадекатриена составляет 8%, а при конверсии ОД 99% – менее 1%. Такое отличие, очевидно, объясняется спецификой процесса (см. схему реакции), в котором наряду с равновесием между изомерами суще-

стствует реакция избирательного замыкания Z-изомера в циклогексен.

Таким образом, полученные результаты по метатезису 1,7-ОД подтверждают предположение о возможности преимущественного замыкания Z-стереоизомеров в циклоолефины, в том числе в ЦП.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку РФФИ (проект № 14-03-00455) и Отделению химии и наук о материалах РАН за поддержку проекта “Стереохимия, кинетика и механизмы формирования, дезактивации и реактивации активных центров Мо-содержащих катализаторов метатезиса олефинов”, выполненного в рамках программы фундаментальных исследований “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов” ОХНМ-1 (координатор акад. О.М. Нефедов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K.J., Mol J.C.* Olefin metathesis and metathesis polymerization. Academic press, L. 1997. 472 p.
2. *Banks R.L., Bailey G.C.* // Ind. and Eng. Chemistry. Product Research and Development. 1964. V. 3. № 3. P. 170.
3. *Bykov V.I., Finkelshtein E.Sh.* // J. Mol. Catal. 1998. V. 133. P. 17.
4. *Bykov V.I., Butenko T.A., Petrova E.B and Finkelshtein E.Sh.* // Tetrahedron. 1999. V. 55. P. 8249.
5. *Быков В.И., Бутенко Т.А., Келбакиани Л.В., Финкельштейн Е.Ш.* // ДАН/ 1996. Т. 349. № 2. С. 198.
6. *Быков В.И., Хмарин Е.М., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 1. С. 15.
7. *Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 639.
8. *Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 3. С. 368.