

УДК 541.971.3:542.932.173

СОМЕТАТЕЗИС ЦИКЛОДОДЕЦЕНА С 1-ГЕКСЕНОМ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2\text{--Me}_4\text{Sn}$

© 2016 г. В. И. Быков, Б. А. Беляев, Т. А. Бутенко, Е. Ш. Финкельштейн

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

E-mail: bykov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 17.11.2014 г.

Изучена стереохимия сометатезиса циклододецена (ЦДД) с гексеном-1 в присутствии гетерогенной каталитической системы $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2\text{--Me}_4\text{Sn}$. Установлено, что ЦДД представляет собой смесь *цис*- (*Z*) и *транс*- (*E*) стереоизомеров с соотношением 30/70 соответственно. Показано, что реакционная способность *E*-стереоизомера ЦДД в реакции сометатезиса выше, чем *Z*-стереоизомера. Так, при конверсии ЦДД 92% соотношение $E/Z = 6 : 94$, т.е. содержание *E*-стереоизомера уменьшается с 70 до 7%, а содержание *Z*-стереоизомера соответственно возрастает с 30 до 93%.

Ключевые слова: стереохимия, сометатезис, циклододецен, гетерогенный катализ.

DOI: 10.7868/S0028242115040036

Циклододецен (ЦДД) является одним из самых доступных нефтехимических циклоолефинов. В промышленном масштабе ЦДД получают парциальным гидрированием циклододекатриена, который с высокой селективностью образуется при циклотримеризации бутадиена в присутствии Ni-содержащих катализаторов [1].

Ранее нами изучены хемо- и стереоселективность сометатезиса циклоолефинов C_5 , $\text{C}_7\text{--C}_{10}$ с α -олефинами в присутствии гетерогенной каталитической системы $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2\text{--Me}_4\text{Sn}$ [2–4] и на этой основе разработана новая малостадийная стратегия синтеза широкого ассортимента феромонов и других природных соединений [5–7].

Сометатезис ЦДД с 1-гексеном интересен не только с теоретической, но и с практической точки зрения, так как одним из целевых продуктов является 1,13-октадекадиен, из которого легко получить 1,13-октадеценол, а также соответствующий альдегид и ацетат – компоненты феромонов насекомых-вредителей отряда чешуекрылых.

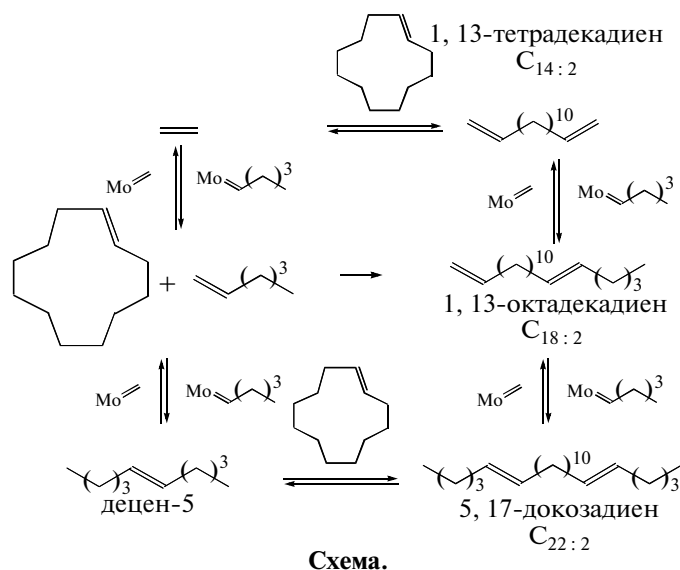
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сометатезис ЦДД с 1-гексеном проводили в термостатируемом стеклянном реакторе с магнитной мешалкой, снабженном капельной воронкой, обратным холодильником и газовой бю-

реткой для измерения объема выделяющегося в процессе реакции этилена. В реактор загружали навеску катализатора и 1-гексен, а в капельную воронку – определенное количество ЦДД 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 пламенно-ионизационным детектором (кварцевая капиллярная колонка 50 м × 0.2 мм), стационарные фазы – СКТФП или SE-30, газ носитель – H_2 . Анализы проводили в условиях линейного программирования температуры ($12^\circ\text{C}/\text{мин}$) от 35 до 220°C . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker MSL-300 в CDCl_3 относительно Me_4Si . 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 LiAlH_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сометатезис циклододецена с гексеном-1 протекает по общей для циклоолефинов схеме



Реакция роста цепи протекает с участием ЦДД, а обрыв цепи – с участием гексена-1. С этими процессами конкурирует реакция гомометатезиса гексена-1, приводящая к децену-5 и этилену. Исходный ЦДД, по данным ПМР (рис. 1), представляет собой смесь *транс*- и *цис*-стереоизомеров. По интегральным интенсивностям разрешенных мультиплетов *транс* (E)-протонов (хим. сдвиг 5.36–5.4 м.д.) и *цис* (Z)-протонов (хим. сдвиг 5.3–5.35 м.д.) было установлено соотношение изомеров циклододецена E/Z = 70/30. Этот стереосостав совпадает с данными капиллярной ГЖХ.

В таблице приведен состав основных продуктов сомататезиса. Видно, что с увеличением кон-

версии ЦДД содержание 1,13-октадекадиена падает с 71 до 55%, а содержание 1,13-тетрадекадиена практически не изменяется. Реакция протекает достаточно быстро, и через 30 мин конверсия составляет 75% (рис. 2).

Интересно, что реакционная способность E-стереоизомера ЦДД в реакции сомататезиса выше, чем Z-стереоизомера. Так, исходное отношение стереоизомеров ЦДД составляет E/Z = 70 : 30, а при 92% конверсии ЦДД оно составляет E/Z = 6 : 94. Содержание E-стереоизомера уменьшается с 70 до 7%, а содержание Z-стереоизомера, наоборот, возрастает с 30 до 93%.

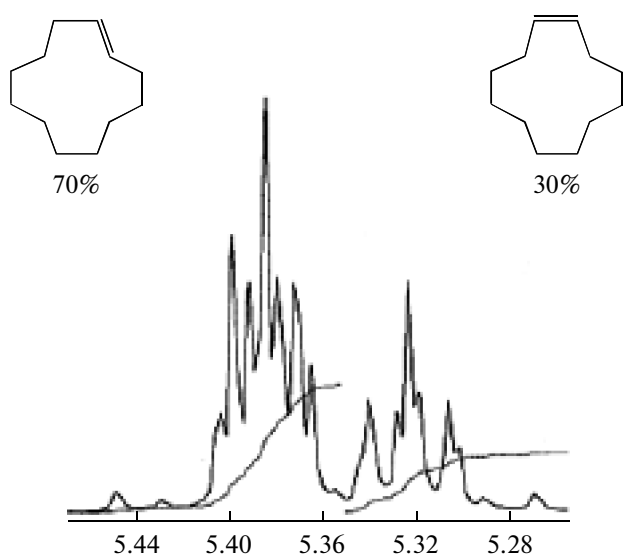


Рис. 1. Фрагмент ЯМР ^1H -спектра исходного циклододецена.

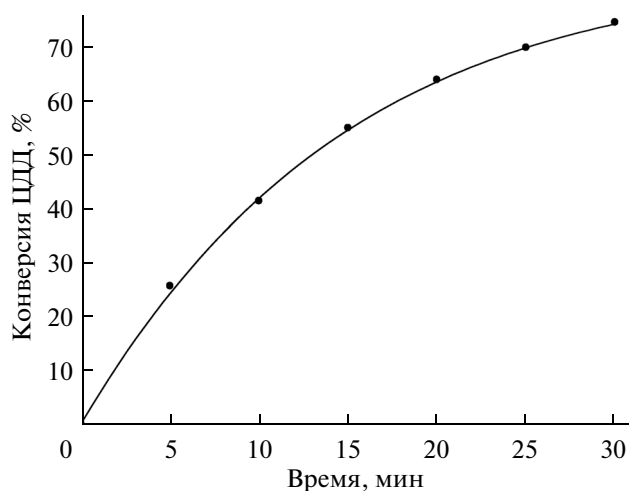


Рис. 2. Зависимость конверсии циклододецена от времени реакции.

Содержание продуктов сометатезиса при различной конверсии циклододецена

Конверсия ЦДД, %	Содержание продуктов сометатезиса, мас. %		
	C _{18:2}	C _{14:2}	C _{22:2} и другие
40	71	14	15
58	66	14	20
81	58	14	28
92	55	13	32

Что касается стереосостава 1,13-октадекадиена, то уже через 5 мин наблюдается термодинамически равновесный стереосостав Z/E = 16/84.

Таким образом, установлено, что ЦДД также как и Z-циклодецен, не проявляет *цис* (Z)-регулирующего действия, характерного для циклопентена, циклогептена, циклооктена и циклононена.

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 Mo-содержащих катализаторов метатезиса олефинов”, выполненного в рамках программы фундаментальных исследо-

ваний “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов” ОХНМ-1 (координатор акад. О.М. Нефедов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фельдблюм В.Ш.* Синтез и применение непредельных циклических углеводородов М.: Химия. 1982. 208 с.
2. *Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 6. с. 463.
3. *Быков В.И., Хмарин Е.М., Беляев Б.А., Келбакиани Л.В., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 2. С. 127.
4. *Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 3. С. 368.
5. *Bykov V.I., Redkin D.V., Finkelshtein E.Sh.* // NATO SCIENCE SERIES: II: Mathematics, Physics and Chemistry, Kluwer Academic Publishers, 2002, v. 56: Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry: State of the Art and Visions for the New Century. P. 263.
6. *Bykov V.I., Goletiani A.R., Butenko T.A., Egunova E.V., Finkelshtein E.Sh.* // NATO SCIENCE SERIES: II: Mathematics, Physics and Chemistry, Kluwer Academic Publishers. 2002. V. 56: Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry: State of the Art and Visions for the New Century. P. 275.
7. *Bykov V.I., Finkelshtein E.Sh.* // *J. Mol. Catal.*, 1998. V. 133. P. 17.