

АННОТАЦИЯ

на отчет о поисковой научно-исследовательской работе по проблеме
«Разработка новых высокоэффективных каталитических систем селективной димеризации винилароматических углеводородов, теломеризации бутадиена с вторичными аминами и аддитивной полимеризации производных норборнена на основе катионных комплексов палладия»,

в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы научно-исследовательские работы по лоту «Проведение научных исследований целевыми аспирантами по следующим областям: - создание и обработка композиционных и керамических материалов; - создание и обработка кристаллических материалов; - создание и обработка полимеров и эластомеров; - создание мембран и каталитических систем; - металлургические технологии; - строительные технологии» шифр «2010-1.3.2-210-004»

Государственный контракт № 14.740.11.0486 от 01 октября 2010 г. с Дополнением от 29 июня 2011 г. № 1

Объектом исследования являются каталитические системы на основе комплексов Pd в сочетании с VF_3OEt_2 .

Цель работы – создание новых высокотехнологичных каталитических систем на основе катионных комплексов палладия состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$ (где L - PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, $\text{P}(\text{p-Tol})_3$, HNBu_2 , MeCN) и эфирата трифторида бора для реакций селективной димеризации винилароматических углеводородов, теломеризации бутадиена с вторичными аминами и аддитивной полимеризации производных норборнена, способных выдержать конкуренцию с лучшими мировыми образцами.

Актуальность исследования определяется необходимостью создания высокоэффективных, энерго- и материалосберегающих, экологически чистых технологий превращения ненасыщенных углеводородов. В частности, в присутствии катализаторов на основе комплексов палладия при использовании доступного и дешевого сырья (этилен, пропилен, бутадиен, изопрен, стирол и другие) реализован ряд крупнотоннажных производств, в том числе димеризация пропилена, олигомеризация этилена, теломеризация бутадиена и изопрена, полимеризация норборнена и его производных. И это далеко не полный перечень.

Процессы аддитивной полимеризации норборнена, его производных и их сополимеризации с олефинами интенсивно исследуются с начала 90-х гг. прошлого века. Число публикаций по этой теме неуклонно возрастает с каждым годом. Это обусловлено

уникальными свойствами получаемых продуктов – полинорборненов: изотропия диэлектрической константы, низкое влагопоглощение, высокая прозрачность в том числе в УФ области, адгезия к металлам, хорошие термомеханические свойства. Практическое применение данная группа полимеров находит, прежде всего, в высокотехнологических областях – в качестве субстратов для пластических дисплеев, покрытий оптических носителей информации, производстве линз, фоторезисторов, диэлектрических покрытий специального назначения, в фотолитографии. Разработки каталитических систем для данного процесса ведутся, главным образом, в развитых странах: США, Германии, Японии, Ю.Корея.

Процессы каталитической теломеризации диеновых углеводородов, открытые в 1967 г., в настоящее время привлекают не только пристальное внимание исследователей, но и крупные химические компании. Это обусловлено, прежде всего, возможностью получать широкий ассортимент востребованных продуктов и полупродуктов для химической промышленности в одну стадию, используя доступное сырье: бутадиен, изопрен, вторичные амины, метанол, воду. Широкие возможности данной реакции объясняют ее применение как в крупно- так и малотоннажных производствах пластификаторов, сополимеров, амфифильных сурфоктанов и эмульгаторов, ароматизаторов, интермедиатов в производстве лекарственных средств.

Продукты селективной димеризации винилароматических углеводородов, в частности стирола и его производных, широко востребованы как мономеры для синтетических полимеров, интермедиаты для тонкого органического синтеза, теплоносители, изоляторные масла, компоненты красок

Работа выполняется в рамках Научно-образовательного центра «Органический синтез и катализ», созданного на базе ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет» и Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Цель I этапа НИР - составление аналитического обзора методик и результатов исследований процессов ди-, поли- и теломеризации ненасыщенных углеводородов за период 1999-2009 гг. в присутствии палладиевых катализаторов, подготовка плана экспериментальных исследований, проведение подготовительных работ для выполнения экспериментальных исследований, проведение тестовых экспериментов.

Методы исследования - анализ научной и патентной литературы; спектроскопия (ИКС, ЯМР); газо-жидкостная хроматография.

Основные результаты I этапа исследований:

- Обобщение и анализ литературных данных по известным механизмам и каталитическим системам селективной димеризации винилароматических

углеводородов, теломеризации бутадиена с вторичными аминами и аддитивной полимеризации производных норборнена.

- Методики синтеза катионных комплексов палладия состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$ (где L - PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, $\text{P}(\text{p-Tol})_3$, HNBu_2 , MeCN).
- Методики синтеза метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата.
- Данные об активности (TOF), стабильности (TON) и селективности каталитических систем в реакции теломеризации бутадиена с вторичными аминами: диэтиламином, дибутиламином, диоксиламином, морфолином на основе каталитической системы: $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4/15\text{BF}_3\text{OEt}_2$

Цель II этапа НИИР – проведение экспериментальных исследований, включающих:

- получение экспериментальных данных об активности (TOF), стабильности (TON), селективности каталитических систем $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 / n \text{BF}_3\text{OEt}_2$ в реакции теломеризации бутадиена с диэтиламином (где L - PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, $\text{P}(\text{p-Tol})_3$, HNBu_2 , MeCN);
- получение экспериментальных данных об активности (TOF) и селективности каталитических систем $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 / n \text{BF}_3\text{OEt}_2$ в реакции полимеризации дициклопентадиена (где L - PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, $\text{P}(\text{p-Tol})_3$, HNBu_2 , MeCN);
- получение экспериментальных данных об активности (TOF) и селективности каталитических систем $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 / n \text{BF}_3\text{OEt}_2$ в реакции полимеризации метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата (где L - PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, $\text{P}(\text{p-Tol})_3$, HNBu_2 , MeCN).

Методы исследования - Спектроскопия (ЯМР); Газо-жидкостная хроматография.

Основные результаты II этапа исследований:

- а) Способ селективной теломеризации бутадиена с вторичными аминами в присутствии комплексов палладия состава $[(\text{acac})\text{PdL}_2]\text{BF}_4$ (где L – PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$; $\text{P}(\text{p-Tol})_3$);
- б) Способ аддитивной полимеризации дициклопентадиена в присутствии каталитических систем состава $[(\text{acac})\text{PdL}_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$ (где L – PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$; $\text{P}(\text{p-Tol})_3$; MeCN ; HNBu_2);
- в) Способ аддитивной полимеризации метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата в присутствии каталитических систем состава $[(\text{acac})\text{PdL}_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$ (где L – PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$; $\text{P}(\text{p-Tol})_3$);
- г) Зависимость влияния параметров процесса на активность (TOF), стабильность (TON), селективность каталитических систем в реакции теломеризации бутадиена с диэтиламином на основе катионных комплексов палладия состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$. Установлено, что эффективными катализаторами теломеризации бутадиена с диэтиламином являются катионные комплексы палладия состава $[(\text{acac})\text{PdL}_2]\text{BF}_4$ (где L – PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$; $\text{P}(\text{p-Tol})_3$).

Показано, что продуктом теломеризации является исключительно N,N-диэтил-2,7-октадиениламин. Изучено влияние температуры реакции на активность катализатора, оптимальная температура реакции -70°C . Максимальная активность сопоставима с лучшими мировыми аналогами и составляет 920 моль(C_4H_6)/моль(Pd)*ч ($[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$; бутадиен:Pd = 3000; Et_2NH :Pd = 1500; $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль Pd; 70°C ; 3 часа);

д) Зависимость влияния параметров процесса на активность (TOF) каталитических систем в реакции аддитивной полимеризации производных норборнена на основе катионных комплексов палладия состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$. Изучено влияние отношения В/Pd, температуры реакции, природы прекурсора на активность каталитической системы $[(\text{acac})\text{PdL}_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$ (где L – PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, $\text{P}(\text{p-Tol})_3$; MeCN; HNBu_2) в реакции аддитивной полимеризации дициклопентадиена и метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата. Показано, что наибольшую активность в полимеризации метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата и дициклопентадиена проявляют комплексы с фосфиновыми лигандами. Установлено оптимальное отношение сокатализатора к комплексу палладия (В/Pd=20-40). Структура полимеров изучена методами ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Полученные значения активности каталитических систем состава $[(\text{acac})\text{PdL}_2]\text{BF}_4 / n \text{BF}_3\text{OEt}_2$ (где L – PPh_3 , $\text{P}(\text{p-Tol})_3$) находятся на одном уровне с лучшими известными катализаторами полимеризации метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата;

е) Экспериментально обоснованная гипотеза механизма полимеризации метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата в присутствии каталитических систем $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4 / \text{BF}_3\text{OEt}_2$.

Цель III этапа НИИР – проведение экспериментальных исследований, включающих:

– Получение экспериментальных данных об активности (TOF), стабильности (TON), селективности каталитических систем $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 / n \text{BF}_3\text{OEt}_2$ в реакции димеризации стирола (где L - PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, $\text{P}(\text{p-Tol})_3$, HNBu_2 , MeCN).

– Получение экспериментальных данных об активности (TOF), стабильности (TON), селективности каталитических систем $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 / n \text{BF}_3\text{OEt}_2$ в реакции димеризации 4-трет-бутилстирола (где L - PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, $\text{P}(\text{p-Tol})_3$, HNBu_2 , MeCN).

– Получение экспериментальных данных об активности (TOF), стабильности (TON), селективности каталитических систем $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 / n \text{BF}_3\text{OEt}_2$ в реакции димеризации p-метилстирола (где L - PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, $\text{P}(\text{p-Tol})_3$, HNBu_2 , MeCN).

Методы исследования - Спектроскопия (ЯМР); Газо-жидкостная хроматография.

Основные результаты III этапа исследований:

а) Способ селективной димеризации стирола в 1,3-дифенилбутен-1 в присутствии каталитических систем на основе комплексов палладия состава $[(\text{acac})\text{PdL}_2]\text{BF}_4$ (где L – PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$; $\text{P}(\text{p-Tol})_3$; NHBu_2 ; MeCN) и эфирата трифторида бора;

б) Способ селективной димеризации 4-метилстирола в присутствии катализаторов на основе комплекса палладия состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$;

б) Способ селективной димеризации 4-трет-бутилстирола в присутствии катализаторов на основе комплекса палладия состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$;

г) Зависимость влияния параметров процесса на активность (TOF), стабильность (TON), селективность каталитических систем в реакции олигомеризации винилароматических углеводородов на примере стирола, 4-метилстирола и 4-трет-бутилстирола на основе катионных комплексов палладия состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$ и эфирата трифторида бора. Установлено, что эффективными в селективной димеризации стирола в 1,3-дифенилбутен-1 являются катионные комплексы палладия состава $[(\text{acac})\text{PdL}_2]\text{BF}_4$ (где L – PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$; $\text{P}(\text{p-Tol})_3$; NHBu_2 ; MeCN) в сочетании с эфираком трифторида бора. Изучено влияние температуры реакции, отношения В/Pd, природы исходного катионного комплекса палладия на активность и стабильность катализатора. Показано, что в присутствии каталитических систем состава $[(\text{acac})\text{PdL}_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$ (где L – PPh_3 , $\text{P}(\text{i-Pr})_3$; $\text{P}(\text{p-Tol})_3$; NHBu_2 ; MeCN) протекает полимеризация 4-метилстирола и 4-трет-бутилстирола. Установлено, что в присутствии однокомпонентного катализатора состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ с селективностью 90% протекает димеризация 4-метилстирола и 4-трет-бутилстирола.

Результаты НИР использованы при выполнении одной магистерской диссертации по профилю «Физическая химия» и одной квалификационной работы бакалавра по направлению «Химия».

За период выполнения проекта опубликованы 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 2 тезисов докладов, зарегистрирована 1 заявка на изобретение (статьи и тезисы со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы).

Полученные результаты могут быть использованы в Московском, Санкт-Петербургском, Новосибирском, Иркутском, Дальневосточном государственных университетах, Иркутском институте химии СО РАН, институте катализа СО РАН, других институтах РАН.