

АННОТИРОВАННЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении Государственного контракта № П1488 от 03 сентября 2009 г. и Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 1/П1488, Дополнению от 28 июля 2010 г. № 2, Дополнению от 21 марта 2011 г. № 3

Исполнитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Иркутский государственный университет»

Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.

Проект: Разработка высокоэффективных не имеющих аналогов каталитических систем превращения ненасыщенных углеводородов на основе комплексов палладия и никеля без участия алкилирующих агентов

Объектом исследования являются каталитические системы на основе комплексов Ni и Pd в сочетании с BF_3OEt_2 .

Цель работы - создание высокоэффективных каталитических систем на основе катионных комплексов палладия и никеля в сочетании с эфиром трифторида бора для ряда крупнотоннажных востребованных процессов: аддитивной гомо- и сополимеризации норборнена и его производных, теломеризации бутадиена и изопрена с диэтиламинол, способных успешно конкурировать с лучшими мировыми образцами.

Актуальность исследования определяется необходимостью создания для крупнотоннажных востребованных производств на примере процессов теломеризации бутадиена и изопрена, полимеризации норборнена и его производных новых энерго- и материалосберегающих, экологически чистых технологий, в основе которых могут быть использованы предлагаемые нами высокоэффективные каталитические системы на основе комплексов никеля и палладия в сочетании с эфиром трифторида бора. 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 пластиковых 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.Корее. 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

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

Методы исследования: спектроскопия (ИКС, ЯМР); газо-жидкостная хроматография; хромато-масс-спектрометрия.

Основные результаты исследований:

- Анализ научной и патентной литературы за период 1998-2008 гг. по процессам поли- и теломеризации ненасыщенных углеводородов с использованием каталитических систем на основе комплексов палладия и никеля.
- Закономерности реакции теломеризации бутадиена с диэтиламином в присутствии каталитических систем состава $[(\text{acac})\text{PdL}_1\text{L}_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$;
- Закономерности реакции теломеризации изопрена с диэтиламином в присутствии каталитических систем состава $[(\text{acac})\text{PdL}_1\text{L}_2]\text{BF}_4$;
- Способ теломеризации бутадиена с диэтиламином в присутствии каталитических систем состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$ (где $\text{L}=\text{PPh}_3$, $p\text{-Tol}_3$ или $(\text{L})_2 = \text{dppp}$, dppb , dppf);
- Способ теломеризации изопрена с диэтиламином в присутствии каталитических систем состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$ (где $\text{L}=\text{PPh}_3$, $p\text{-Tol}_3$ или $(\text{L})_2 = \text{dppp}$, dppb , dppf) и $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4 + n\text{PPh}_3$;
- Способ полимеризации норборнена с помощью каталитических систем на основе комплексов $\text{Ni}(0)/\text{HA}/\text{BF}_3\text{OEt}_2$, в которых комплексы $\text{Ni}(0)$ предварительно формируются *in situ* при взаимодействии $\text{Ni}(\text{acac})_2/n\text{PPh}_3/3\text{AlEt}_3$;
- Способ получения олигомеров норборнена с концевой винильной группой и степенью полимеризации от 6 до 29 в присутствии каталитических систем на основе комплексов $\text{Ni}(0)$, формируемого *in situ* состава $\text{Ni}(\text{acac})_2+2\text{PPh}_3+3\text{AlEt}_3+10\text{MeOH}+100\text{BF}_3\text{OEt}_2$;
- Способ синтеза новых катионных комплексов палладия типа $[(\text{acac})\text{PdL}_1\text{L}_2]\text{BF}_4$ (где L_1, L_2 – третичные фосфины, вторичные амины);
- Данные о составе и строении катионных комплексов палладия состава $[(\text{acac})\text{PdL}_1\text{L}_2]\text{BF}_4$, где $\text{L}_1=\text{PPh}_3, \text{P}(i\text{-Pr})_3$; $\text{L}_2=\text{HNEt}_2, \text{HNBu}_2, \text{PPh}_3, \text{PBu}_3, \text{P}(i\text{-Pr})_3$;
- Способ полимеризации норборнена и его производных с помощью каталитических систем состава $[(\text{acac})\text{PdL}_1\text{L}_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$ (где L_1, L_2 – третичные фосфины, вторичные амины).

- Зависимость активности каталитических систем состава $[(\text{асас})\text{PdL}_1\text{L}_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$ от химического состава комплексов палладия, параметров реакции, природы субстрата в реакции аддитивной полимеризации норборнена и его производных. Показана возможность сополимеризации 5-алкилнорборненов с норборненом в присутствии каталитических систем состава $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4/25\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$. Установлено, что активность каталитических систем состава $[(\text{асас})\text{PdL}_1\text{L}_2]\text{BF}_4/25\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (где $\text{L}_1 = \text{PPh}_3, \text{Cy}, \text{P}(\text{i-Pr})_3$; $\text{L}_2 = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{i-Pr})_3, \text{Cy}$) в полимеризации 5-октилнорборнена составляет 133-278 $\text{кг}_{\text{ОктНБ}}/\text{мольPd}\cdot\text{час}$ в зависимости от состава палладиевого комплекса. Изучена полимеризация 5-фенилнорборнена в присутствии каталитических систем состава $[(\text{асас})\text{PdL}_1\text{L}_2]\text{BF}_4/25\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (где $\text{L}_1 = \text{PPh}_3, \text{Cy}, \text{P}(\text{i-Pr})_3$; $\text{L}_2 = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{i-Pr})_3, \text{Cy}$).
- Зависимость микроструктуры полинорборнена от лигандного окружения палладия. Установлено, что микроструктура полимера, получаемого в присутствии системы $\text{Pd}(\text{асас})_2+ 25\text{BF}_3\text{OEt}_2$ представляет собой композицию rr и mr триад с низкой диизотактичностью с экзо,экзо-конфигурацией полимерного звена. Показано, что в присутствии каталитической системы $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4/25\text{BF}_3\text{OEt}_2$ образуются полимеры со смешанной эндо,эндо-, эндо,экзо-, и экзо,экзо - конфигурацией полимерного звена, при этом увеличение температуры реакции от 40°C до 60°C приводит к росту доли экзо,экзо-конфигураций в полимерной цепи.
- Способ полимеризации норборнена с помощью каталитических систем состава $\text{Ni}(0)/\text{HA}/\text{BF}_3\text{OEt}_2$
- Зависимость активности каталитических систем на основе комплексов $\text{Ni}(0)$ и $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ в полимеризации норборнена от природы фосфорорганических лигандов и протонодонорных соединений. Установлено, что добавление к каталитической системе $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4+400\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ контролируемых количеств воды в интервале молярных отношений от 2 до 104 приводит к значительному росту активности каталитической системы (~ 27 раз) и уменьшению характеристической вязкости полимеров. При использовании каталитической системы $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2/6\text{H}_2\text{O}/200\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ активность в полимеризации норборнена возрастает в 3 раза по сравнению с системой $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4/9\text{H}_2\text{O}/400\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$. Среди изученных протонодоноров (H_2O , асасН , $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$, MeOH) метанол как активатор является наиболее эффективным. Структура полинорборненов изучена методами ^1H , ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии.

- Гипотеза природы действия каталитических систем состава Ni(0)/протонодонор/ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в реакции полимеризации норборнена.
- Данные о тестовых испытаниях каталитических систем на основе катионного комплекса палладия состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, в т.ч. в сочетании с эфиром трифторида бора в реакции теломеризации бутадиена с диэтиламином.

Результаты проекта применены для модернизации научно-образовательных курсов «Катализ», «Катализ комплексами переходных металлов». Результаты НИР использованы при выполнении двух магистерских диссертации по профилю «Физическая химия» и двух квалификационных работы бакалавра по направлению «Химия».

За период выполнения проекта опубликованы 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 1 тезисов докладов, 2 патента РФ, 1 монография, 1 учебное пособие, зарегистрирована 1 заявка на изобретение.

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.

Руководитель проекта,

Кандидат химических наук

_____ Д.С. Суслов