

**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 № 1.3.2 Проведение научных исследований целевыми аспирантами.

**Проект:** Кинетика каталитической циклоолигомеризации циклооктадиена-1,5, и кинетические исследования формирования катионных комплексов никеля (I) в \"безлигандных\" каталитических системах

**Руководитель проекта:** Бочарова Виктория Владимировна

**№ ПЗ02 от 06 мая 2010 г. и Дополнению от 14 февраля 2011 г.**

## АННОТАЦИЯ

Несмотря на более чем полувековой возраст каталитических систем типа Циглера-Натта, их изучение по-прежнему достаточно актуально. Связано это, прежде всего с тем, что именно они позволяют достичь максимальных активностей в проведении различных трудноосуществимых реакций. Одним из весьма сложных в химическом смысле процессов является полимеризация циклических олефинов. Прежде всего это связано с тем, что внутрицикловая двойная связь является весьма пассивной в активации реакций С-С сочетания большинством известных активаторов- катионными, анионными, радикальными. Реакционная способность циклоолефина ограничивается в связи с тем, что внутренние двойные связи малоактивны по отношению к инициаторам различной природы. В связи с этим, наиболее приемлемыми катализаторами как для линейной полимеризации, так и для циклосочетаний циклоолефинов по-видимому должны быть каталитические системы катионного типа.

При рассмотрении процессов полимеризации олефинов, следует учесть еще один немаловажный аспект, помимо линейных полимеров сочетание циклоолефинов дает возможность получения полициклических полимерных углеводородов, которые другими способами получить весьма затруднительно. Последние находят все более широкое применение в связи со своими уникальными физико-химическими свойствами.

Проблемной реакцией до сегодняшнего дня является реакция циклосочетания циклоолефинов по схеме [2+2] присоединения. Для большинства циклоолефинов продукты их циклосочетания получают классическими последовательными синтезами, путем фотохимических превращений, либо с использованием кислотного катализа. Об актуальности осуществления реакций этого типа может свидетельствовать то, что мировой литературе в период с 1954 года и до наших дней активно ведутся исследования методов получения полициклических олефинов, являющихся продуктами формального [2+2] присоединения циклоолефинов или циклодиенов и содержащих циклобутановое кольцо. Впервые реакция [2+2] присоединения 1,5-циклооктадиена с использованием металлокомплексного катализаторов описана в 2008 году Сараевым и сотрудниками. Это очень интересный факт, так как циклооктадиен-1,5 и его гомологи на протяжении 50 лет являются модельными соединениями для изучения каталитических систем Циглеровского типа и химии металлокомплексов как таковой. Более того, именно циклооктадиеновые комплексы переходных металлов, например, никеля, являются крупнотоннажными коммерческими продуктами и используются исследователями всего мира как исходные реагенты для формирования каталитических систем и синтеза комплексов с другими лигандами.

В рамках проекта “Кинетика каталитической циклоолигомеризации циклооктадиена-1,5, и кинетические исследования формирования катионных комплексов никеля (I) в «безлигандных» каталитических системах” проведен детальный анализ литературных данных по превращению циклоолефинов на каталитических системах различных типов. Показано, что оптимальным вариантом исследований для решения поставленных задач является целенаправленный синтез катионных систем, содержащие связь металл-углерод. Показано, что одним из перспективных путей развитием каталитических систем аддитивной полимеризации циклоолефинов является разработка “безлигандных” каталитических систем, в идеале содержащих только переходный металл и мономер, или продукты превращения мономера. С целью реализации оптимально варианта исследований в рамках экспериментальной части I этапа проекта проведены исследования окисления Ni(0) до катионных комплексов никеля (I), изучена стабилизация и трансформации образующихся в системе катионных металлокомплексов никеля.

По результатам проделанных экспериментов получены данные, позволяющие сделать следующие выводы:

1. Показано, что в каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2 + 5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  происходит окисления комплекса никеля (0) до катионного комплекса никеля(I).
2. Впервые продемонстрирована принципиальная возможность стабилизации катионных комплексов никеля(I) только олефиновыми лигандами, без использования каких либо других соединений.
3. Изучена трансформация комплексов никеля(I) во времени, проведен совокупный анализ данных магнитно-резонансной и колебательной спектроскопии. Показано, что данные полностью коррелируют и дополняют друг друга.
4. Доказано двумя независимыми методами – ИК и ЭПР спектроскопии, что в координационной сфере катионного комплекса никеля(I) происходит активации координированной молекулы циклооктадиена-1,5.
5. Полученные данные позволяют утверждать, что систему  $\text{Ni}(\text{COD})_2/5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  можно рассматривать как перспективную в реакциях каталитического превращения циклооктадиена-1,5.
6. Показано, что в каталитической системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2 + 5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  происходит окисления комплекса никеля (0) до катионного комплекса никеля(I).
7. Впервые продемонстрирована принципиальная возможность стабилизации катионных комплексов никеля(I) только олефиновыми лигандами, без использования каких либо других соединений.
8. Изучена трансформация комплексов никеля(I) во времени, проведен совокупный анализ данных магнитно-резонансной и колебательной спектроскопии. Показано, что данные полностью коррелируют и дополняют друг друга.
9. Доказано двумя независимыми методами – ИК и ЭПР спектроскопии, что в координационной сфере катионного комплекса никеля(I) происходит активации координированной молекулы циклооктадиена-1,5.
10. Полученные данные позволяют утверждать, что систему  $\text{Ni}(\text{COD})_2/5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  можно рассматривать как перспективную в реакциях каталитического превращения циклооктадиена-1,5.

В основе синтетического способа получения полициклических олефинов лежат реакции циклоприсоединения, протекающие с образованием нового цикла из двух реагирующих молекул или двух фрагментов одной молекулы, сопровождающиеся общим уменьшением кратности связей. Полициклические олефины являются ценными продуктами органического синтеза, используются в производстве лекарственных и биологически-активных препаратов, реагентов для молекулярной биологии, высокомолекулярных циклосодержащих полиолефинов, являются стартовыми реагентами в ряде тонких органических синтезов.

Особый интерес вызывают реакции с участием циклических сравнительно малореакционных несопряженных диеновых углеводородов, к которым относится, например, цис-цис-1,5-циклооктадиен (COD), нашедший широкое применение в качестве  $\pi$ -лиганда в координационной химии.

С целью выяснения механизма и кинетики превращения цис-цис-1,5-циклооктадиена в работе второго этапа изучены реакции каталитической циклоизомеризации и [2+2]циклодимеризации COD на системе  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , а также образующиеся в системе комплексы никеля.

Эксперименты, связанные с синтезом, катализом, выделением продуктов проводили с использованием приемов Шленк – технологии на вакуумно - аргонной линии. Для анализа и идентификации полученных продуктов были использованы современные методы хроматографического разделения и спектрального анализа – препаративная хроматография, газожидкостная хроматография, спектроскопия ЯМР высокого разрешения, включая методы 2D ЯМР спектроскопии, масс спектрометрия, колебательная спектроскопия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.

Методами хромато-масс спектрометрии, препаративной хроматографии в сочетании с ЯМР- и ИК-спектроскопией идентифицированы тетрациклический циклобутановый димер COD тетрацикло[8,5,2,6,0]-гексадекаен-2, который ранее в литературе описан не был синтезирован нами впервые.

В работе изучено влияние условий формирования каталитической системы Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> на ее активность и выход продуктов реакции. Анализ данных позволяет заключить, что каталитическая система Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub>, приготовленная в смеси толуол – COD, превосходит по активности и селективности все известные катализаторы циклоизомеризации COD.

Если после полного исчерпания COD в систему ввести новую порцию COD, наблюдается возобновление реакции, что характерно для «живых» каталитических реакций. Показано, что соотношение продуктов превращения COD в последующих циклах остается неизменным, что может свидетельствовать об отсутствии изменений в активном центре.

Надежная идентификация всех продуктов реакции методами спектроскопии и масс-спектрометрии позволила создать внутрилабораторный стандарт для экспрессного определения продуктов превращения циклооктадиена-1,5 в каталитической системе на основе Ni(COD)<sub>2</sub> и BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub>. Использование простого и надежного метода ГЖХ позволяет проводить кинетические исследования реакций.

С целью выяснения природы активности системы Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> проведены исследования методами ЭПР- и ИК-спектроскопии формирующихся в системе комплексов никеля в атмосфере аргона и этилена. Попытки использования метода ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C не привели к успеху вследствие ярко выраженного парамагнетизма системы.

В работе роль активатора выполняет апротонная кислота BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub>. С целью оценки влияния протонных кислот (потенциально возможных неконтролируемых примесей в BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub>) на активизацию Ni(COD)<sub>2</sub> исследовано превращение COD на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/HBF<sub>3</sub>OEt. Получены зависимости скорости превращения COD на двух системах Ni(COD)<sub>2</sub>/HBF<sub>3</sub>OEt и Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> от мольного соотношения В:Ni в сопоставимых условиях. Согласно данным активность системы с кислотой Бренстеда на три порядка ниже, чем с кислотой Льюиса. Следовательно, неконтролируемые примеси – протонные кислоты в BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> не имеют принципиального значения для формирования никелькомплексного катализатора.

С целью оптимизации условий каталитической циклоизомеризации циклооктадиена-1,5 на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> было изучено влияние температуры на скорость реакции. По данным кинетических исследований установлено, что оптимальная температура для функционирования каталитической системы лежит в области 40 0С. При повышении температуры в реакторе наблюдается снижение активности системы и при достижении 60 0С каталитическая система практически полностью дезактивируется. Вероятнее всего этот факт связан с термической деструкцией активных центров в каталитической системе. Дополнительным подтверждением этого предположения является то, что нам не удалось зарегистрировать методом ЭПР формирования парамагнитных комплексов никеля в каталитической системе при температуре 60 0С. Определен температурного коэффициента (g) в области температур 20 – 40 0С.

Сопоставляя полученные в ходе выполнения проекта данные с описанными в мировой литературе, можно утверждать, что результаты соответствуют мировому научному уровню, а по некоторым позициям являются уникальными.

А именно:

1. Показано, что в каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub> + 5BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> происходит окисления комплекса никеля (0) до катионного комплекса никеля(I).

2. Впервые показана возможность стабилизации ионов Ni(I) в каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> молекулами субстрата без участия традиционных элементарорганических лигандов.

3. Изучена трансформация комплексов никеля(I) во времени, проведен совокупный анализ данных магнитно-резонансной и колебательной спектроскопии. Показано, что данные полностью коррелируют и дополняют друг друга.

4. Доказано двумя независимыми методами – ИК- и ЭПР-спектроскопии, что в координационной сфере катионного комплекса никеля(I) происходит активации координированной молекулы циклооктадиена-1,5.

5. Показано, что активность системы Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> в реакции циклоизомеризации и [2+2]циклодимеризации 1,5-циклооктадиена неразрывно связана с катионными комплексами Ni(I), формирующимися в этой системе.

6. Предложена модель механизма активации циклического олефина в координационной сфере катионного комплекса никеля, включающая в себя стадии формирования карбокатионного и металлоциклического комплексов.

7. Синтезирован и охарактеризован новый органический продукт тетрацикло[8,5,2,6,0]-гексадекаен-2.

8. Разработан принципиально новый подход к созданию «безлигандных» каталитических систем превращения непредельных углеводородов на базе катионных комплексов Ni(I).

В ходе выполнения работ по проекту получены фундаментальные знания о свойствах каталитической системы Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub>, которые позволят целенаправленно создавать “атом - экономные” катализаторы для получения полимеров на основе циклоолефинов, например полинорборнена и полинорборнадиена. Как известно, в настоящее время ведется активный поиск эффективных каталитических систем для получения этих продуктов. Дальнейшее развитие наших исследований мы видим именно в этом направлении. Полученные во время работ по проекту данные представляют собой весомый фундаментальный научный задел для решения обозначенной проблемы.