

АННОТИРОВАННЫЙ ОТЧЕТ^(*)

о результатах НИР по гранту за 2021/22 год

Конкурс 2021 года на соискание грантов
для поддержки научно-исследовательской работы
аспирантов и молодых сотрудников ИГУ.

Направление : Химия и химические науки

Шифр гранта: 091-21-307

1. Наименование НИР по гранту: Каталитическая теломеризация мирцена в присутствии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия

2. Структурное подразделение (кафедра, лаборатория)

Научно-исследовательский институт нефте- и углехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет»

3. Исполнитель НИР: Абрамов Зорикто Данилович

4. Координаты исполнителя НИР

Тел: +79149186387

E-mail: murasakibara_atsushi@bk.ru

5. Ожидаемые результаты в соответствии с заявленным планом работы :

1. Новые данные о теломеризации мирцена с азотсодержащими нуклеофилами в присутствии комплекса $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$;
2. Закономерности, отражающие влияние состава каталитической системы на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорсодержащими лигандами на производительность и селективность протекания реакции теломеризации мирцена с нуклеофилами.

6. Основные полученные научные результаты:

На сегодняшний день огромный интерес у исследователей вызывают процессы «зеленой химии», в частности, процессы в которых используют в качестве исходных субстратов легко возобновляемые вещества природного происхождения [1].

По своей природе мирцен, относящийся к классу терпенов, является замещенным 1,3-диеном, поэтому способен вступать в реакции теломеризации и гидрофункционализации (Рисунок 1). Катализируемая палладием теломеризация 1,3-диенов с N-нуклеофилами представляет перспективное направление для таких химических превращений, характеризуемое 100% атомной экономностью. В отличие от исследований теломеризации бутадиена и изопрена, в литературе встречается лишь две работы по теломеризации мирцена с аминами и спиртами [2,3]. Ранее [4] нами было показано, что каталитические системы на основе

катионных ацетилацетонатных комплексов палладия являются перспективными для теломеризации бутадиена с метанолом. В данной работе обсуждаются результаты исследований каталитических свойств этих систем в реакции теломеризации мирцена с диэтиламином и пирролидином.

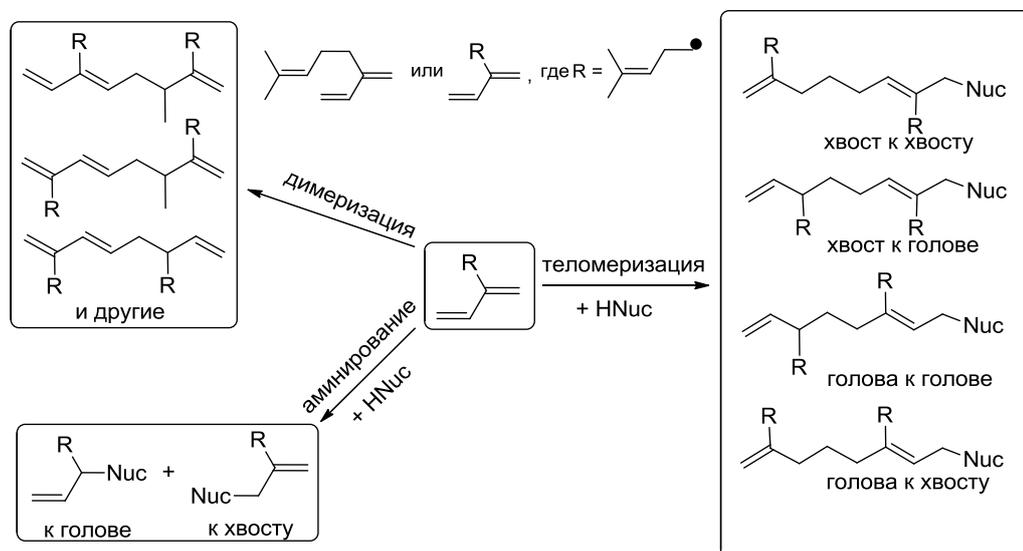


Рисунок 1 – Схема различных вариантов протекания реакции мирцена с нуклеофилом (HNuc) под действием палладиевых катализаторов

Было показано, что для достижения высоких значений конверсии субстратов в целевые продукты в процессе теломеризации мирцена с диэтиламином в присутствии каталитических систем состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4/n\text{PPh}_3/m\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ рекомендуется использовать не менее 2 частей фосфинового лиганда по отношению к палладиевому комплексу (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние отношения $\text{PPh}_3:\text{Pd}$ на конверсию мирцена в продукты теломеризации

$\text{PPh}_3:\text{Pd}^*$	Конверсия мирцена, %	Выход теломеров, %	Селективность, %		
			А	Д	Т _Σ
4	98,7	77,7	5,1	16,2	78,7
3	86,1	69,3	3,6	15,9	80,5
2	86,6	69,5	1,6	18,1	80,3
1	17,8	10,8	0,6	38,8	60,6

*Условия реакции: $n[(\text{acac})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4 = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль; начальное молярное отношение: мирцен: NHEt_2 :Pd = 2000:1000:1, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$:Pd=50; 1 мл ДМФА; $T = 90^\circ\text{C}$; время реакции 4 ч. А – продукты гидроаминирования, Д – продукты димеризации, Т – продукты теломеризации.

Поэтому для исследования влияния добавок $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ на конверсию мирцена в продукты теломеризации (таблица 2) была выбрана каталитическая система на основе комплекса $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$. Установлено, что при увеличении молярного отношения сокатализатора к комплексу Pd с 5 до 65 наблюдается резкое увеличение конверсии мирцена в продукты теломеризации.

Таблица 2 – Зависимость конверсии мирцена в продукты теломеризации от отношения $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 : \text{Pd}$

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 : \text{Pd}^*$	Выход теломеров, %	Селективность, %		
		А	Д	Т _Σ
5	5,6	0,4	31,5	68,1
25	46,5	0,7	20,4	78,9
50	69,2	1,3	18,3	80,4
65	73,5	1,7	19,2	79,1
110	70,0	2,1	22,3	75,6
125	64,0	2,2	26,6	71,2

*Условия реакции: $n([\text{асас}]\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{BF}_4) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль; Молярное отношение: мирцен: NHEt_2 :Pd = 2000:1000:1; 1 мл ДМФА; $T = 90^\circ\text{C}$; время реакции = 4 ч. А – продукты гидроаминирования, Д – продукты димеризации, Т – продукты теломеризации

Помимо диэтиламина в реакции теломеризации мирцена в качестве нуклеофила был использован пирролидин (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты реакции теломеризации мирцена с пирролидином на каталитической системе $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4 / n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Растворитель	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 : \text{Pd}$	Конверсия, %	Селективность по теломерам, %
ДМФА	0	34	28,1
ДМФА	43	61	54,4
ДМФА	65	57	32,8
—	65	66	92,7

Условия реакции: $n([\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль; Молярное отношение: мирцен:пирролидин:Pd = 2000:1000:1, $T = 90^\circ\text{C}$; время реакции = 4 ч

Как видно из данных таблицы 3, при добавлении в реакционную смесь $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в качестве сокатализатора конверсия мирцена существенно возрастает. При проведении реакции без растворителя (в среде субстратов) активность каталитической системы практически не изменяется, но наблюдается существенный рост селективности по теломерам.

При проведении анализа реакционной смеси методом хромато-масс спектрометрии было выявлено, что диметилформамид взаимодействует с пирролидином, образуя N-формилпирролидин (рисунок 2), а в качестве побочного продукта образуется диметиламин, который также идентифицируется в реакционной смеси. Диметиламин являясь вторичным амином способен вступать в реакцию теломеризации с мирценом, тем самым образуя четыре изомерных продукта, масс-спектр одного из них представлен на рисунке 3.

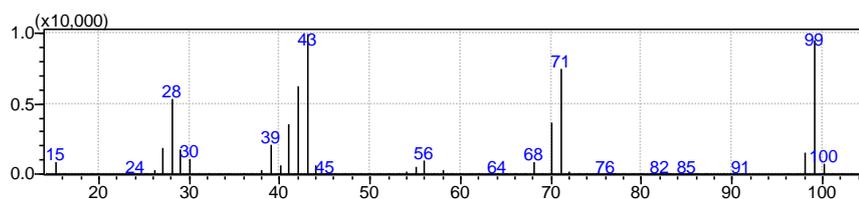
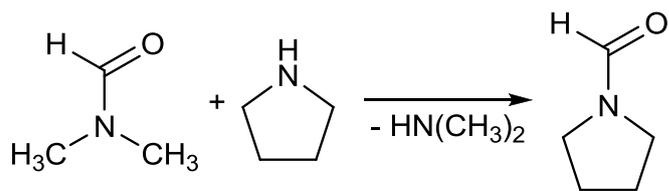


Рисунок 2 – Схема взаимодействия ДМФА с пирролидином и масс-спектр N-формилпирролидина.

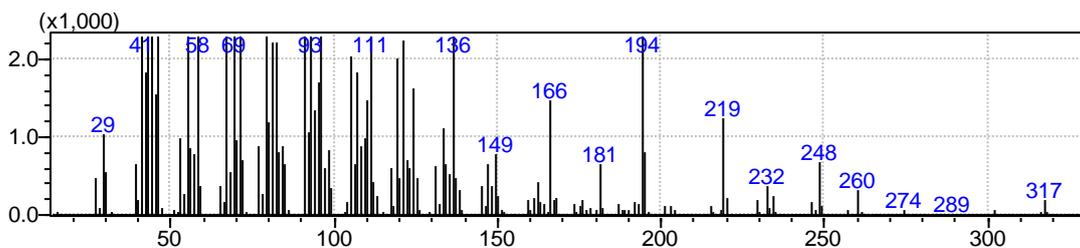


Рисунок 3 – Масс-спектры полученных продуктов: а) теломер, образованный по типу «голова к хвосту» (ТЗ)

Таким образом, на самом деле протекают две параллельные реакции теломеризации мирцена, одна с пирролидином, а вторая с диэтиламином. Это объясняет низкие значения селективности по продуктам теломеризации мирцена с пирролидином, которые представлены в таблице 3. Чтобы оценить влияние природы лигандного окружения при палладии на активность и селективность каталитической системы двух параллельных реакций были проведены эксперименты в присутствии систем на основе комплексов палладия с различными фосфорорганическими лигандами. Данные представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Влияние состава каталитических систем $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4/n\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ на состав продуктов в реакции теломеризации мирцена с пирролидином и диметиламином.

№ комплекса ^a	L =	Конверсия ^b мирцена, %	Состав продуктов реакции, %				Соотношение ^{жс} изомеров, %			
			A ^e	D ^c	T		T1	T2	T3	T4
1	PPh ₃	61,0	1,1	11,2	Ta _Σ ^d	33,3	26,8	37,5	8,0	27,7
					TΠ _Σ ^e	54,4	19,2	16,9	46,3	17,5
2	PCy ₃	55,9	1,4	13,0	Ta _Σ	30,3	38,0	26,2	6,5	29,2
					TΠ _Σ	55,3	24,3	25,0	31,4	19,3
3	P(NMe ₂) ₃	39,1	2,0	10,7	Ta _Σ	28,0	53,0	15,0	4,1	28,0
					TΠ _Σ	59,3	22,3	36,1	20,5	21,1
4	TFP	30,6	0,9	12,9	Ta _Σ	21,6	15,1	52,9	14,0	18,0
					TΠ _Σ	64,6	30,3	7,3	55,0	7,5
5	ТОМРР	92,8	1,0	19,9	Ta _Σ	26,9	21,6	30,8	9,1	38,5
					TΠ _Σ	52,2	39,1	13,2	44,7	3,0

^aУсловия реакции: $n(\text{Pd}) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль; $[\text{Мирцен}]_0 : [\text{Пирролидин}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 2000 : 1000 : 1$; $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 / [\text{Pd}]_0 = 43$, $V(\text{ДМФА}) = 1$ мл, время реакции 4 ч, 90 °С.

^bКонверсия мирцена = $([A] + 2 \cdot [D] + 2 \cdot [T_{\Sigma}]) / [\text{Мирцен}]_0$.

^eA – продукты аминирования,

^cD – продукты димеризации,

^dTa_Σ – продукты теломеризации с диметиламином,

^eTΠ_Σ – продукты теломеризации с пирролидином,

^{жс}T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно. Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Согласно представленным в таблице 4 данным наивысшей активностью обладают каталитические системы на основе комплекса с лигандом ТОМРР (5, таблица 4). Наибольшую селективность (до 64,6%) в реакции теломеризации мирцена с пирролидином проявил комплекс 4. Также высокую селективность в продукты теломеризации мирцена с пирролидином проявил комплекс 3, однако суммарная конверсия не превышает 40%. Таким образом, для того чтобы получать только лишь продукты теломеризации мирцена с пирролидином необходимо проводить эксперименты без использования ДМФА. Поэтому далее были проведены эксперименты по теломеризации мирцена с пирролидином без ДМФА. Данные представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Влияние состава каталитических систем $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 / n \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ на состав продуктов в реакции теломеризации мирцена с пирролидином.

№ комплекса ^a	L	Конверсия ^b мирцена, %	Селективность, %			Соотношение ^e изомеров, %			
			A ^c	D ^c	T _Σ ^d	T1	T2	T3	T4
1	PPh ₃	66,0	5,4	1,9	92,7	6,6	3,4	84,9	5,1
2	PCy ₃	32,7	7,0	7,4	85,6	15,1	7,0	71,0	7,0
3	P(NMe ₂) ₃	36,2	8,4	6,7	84,9	21,5	31,7	20,9	25,9
4	TFP	4,0	7,2	46,0	46,7	23,0	6,8	62,3	8,0
5	ТОМРР	64,6	11,3	2,4	86,4	26,2	7,0	43,7	23,1

^aУсловия реакции: $n(\text{Pd}) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль;

$[\text{Мирцен}]_0 : [\text{Пирролидин}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 2000 : 1000 : 1$, $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 / [\text{Pd}]_0 = 65$, время реакции 4 ч, 90 °С.

^bКонверсия мирцена = $([A] + 2 \cdot [D] + 2 \cdot [T_\Sigma]) / [\text{Мирцен}]_0$,

^cA – продукты аминирования,

^cD – продукты димеризации,

^dT_Σ – продукты теломеризации мирцена с пирролидином, $[T_\Sigma] = [T1] + [T2] + [T3] + [T4]$.

^eT1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно. Нумерация проведена в соответствии с порядком выхода на хроматограмме (т.е. по времени удерживания).

Из данных таблицы видно, что при проведении реакции без растворителя активность каталитических систем снижается. Отсутствие взаимосвязи в значениях конверсии мирцена в таблицах 4 и 5 может быть вызвано различной растворимостью катионных комплексов палладия в мирцене.

7. Предполагаемое использование результатов, в том числе в учебном процессе
Полученные результаты могут быть использованы при модернизации курса «Химии металлоорганических соединений», читаемом на 4-м курсе бакалавриата химического факультета

8. Перечень публикаций(**) по результатам работы (статьи, доклады) с приложением оттисков или рукописей, направленных в печать

Каталитическая теломеризация мирцена в присутствии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия/ З.Д. Абрамов, М.В. Быков, М.В. Пахомова, Д.С. Суслов // Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева, посвященная 90-летию профессора Р.З. Магарила; Тюмень, 25-27 ноября 2021 г. — Тюмень : Изд-во «Тюменский индустриальный университет», 2022 — С. 15-17./ <https://elibrary.ru/item.asp?id=48180347>

Исполнитель НИР по гранту _____ /Абрамов З.Д.
(подпись)

* Аннотированные отчеты будут размещены на сайте ИГУ

** Учитываются только публикации со ссылкой на финансовую поддержку ИГУ

Литература

1. Behr, A. Aus der Natur für die Chemie/ A.Behr, A. J. Vorholt, L. Johnen //Nachrichten aus der Chemie. — 2009. — Vol. 57. — P. 757-761.
2. Heterogeneous palladium-catalyzed telomerization of myrcene with glycerol derivatives in supercritical carbon dioxide: a facile route to new building blocks / J. M. Lopes, Z. Petrovski, R. Bogel-Łukasikb, E. Bogel-Łukasik // Green Chem. — 2011. — Vol. 13, N. 8. — P. 2013.
3. Behr, A. Telomerization of Myrcene and Catalyst Separation by Thermomorphic Solvent Systems / A. Behr, L. Johnen, A.J. Vorholt // ChemCatChem. — 2010. — Vol. 2, N. 10. — P. 1271–1277.
4. Cationic palladium (II)–acetylacetonate complexes containing phosphine and aminophosphine ligands and their catalytic activities in telomerization of 1, 3-butadiene with methanol/ D.S. Suslov, M.V. Bykov, Z.D. Abramov, I.A. Ushakov, T.N. Borodina , V.I. Smirnov, G.V. Ratovskii, V.S. Tkach //Journal of Organometallic Chemistry. — 2020. — Vol. 923. — P. 121413.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Материалы
Международной научно-практической конференции
им. Д. И. Менделеева,
посвященной 90-летию профессора Р. З. Магарила

*Том 1. Химия и химические технологии.
Биотехнология и продовольственная безопасность.
Энергетика, электротехника и приборостроение*

Тюмень
ТИУ
2022

УДК 378.091.2

ББК 74.58

М 341

Ответственный редактор:

кандидат технических наук, доцент А. Н. Халин

Редакционная коллегия:

А. А. Кулемина (зам. ответственного редактора),
У. С. Путилова, Н. С. Яковлев, А. М. Глазунов, В. Г. Попов,
В. Ю. Неверов, Г. А. Хмара, Ф. А. Лосев

М 341

Материалы Международной научно-практической конференции им. Д. И. Менделеева, посвященной 90-летию профессора Р. З. Магарила. Том 1. Химия и химические технологии. Биотехнология и продовольственная безопасность. Энергетика, электротехника и приборостроение: / отв. ред. А. Н. Халин. – Тюмень: ТИУ, 2022. – 460 с. – Текст: непосредственный.

ISBN 978-5-9961-2817-4 (общ.)

ISBN 978-5-9961-2818-1 (Том 1)

В сборнике представлены статьи и доклады, выполненные на Международной научно-практической конференции молодых исследователей им. Д. И. Менделеева, проходившей в Тюменском индустриальном университете в 2021 году. В них изложены результаты исследовательских работ по широкому кругу вопросов.

В первом томе представлены материалы конференции по направлениям химия и химические технологии, биотехнология и продовольственная безопасность, энергетика, электротехника и приборостроение.

Издание предназначено для научных, социально-гуманитарных и инженерно-технических работников, а также аспирантов и студентов, технических и гуманитарных вузов.

УДК 378.091.2

ББК 74.58

ISBN 978-5-9961-2817-4 (общ.)

ISBN 978-5-9961-2818-1 (Том 1)

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский индустриальный университет», 2022

Было показано, что для протекания процесса теломеризации мирцена с диэтиламино в присутствии каталитических систем состава $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4/n\text{PPh}_3/m\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ рекомендуется использовать не менее 2 частей фосфинового лиганда по отношению к палладиевому комплексу (таблица 1).

Таблица 1

Влияние отношения $\text{PPh}_3:\text{Pd}$ на конверсию мирцена в продукты теломеризации

$\text{PPh}_3:\text{Pd}^*$	Конверсия мирцена, %	Выход теломеров, %	Селективность, %		
			А	Д	Т _Σ
4	98,7	77,7	5,1	16,2	78,7
3	86,1	69,3	3,6	15,9	80,5
2	86,6	69,5	1,6	18,1	80,3
1	17,8	10,8	0,6	38,8	60,6

*Условия реакции: $n([\text{асас})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4 = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль; Молярное отношение: мирцен: $\text{NHEt}_2:\text{Pd} = 2000:1000:1$; 1 мл ДМФА; $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2:\text{Pd}=50$; $T = 90^\circ\text{C}$; время реакции 4 ч. А – продукты гидроаминирования, Д – продукты димеризации, Т – продукты теломеризации.

Поэтому для исследования влияния добавок $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ на конверсию мирцена в продукты теломеризации (таблица 2) была выбрана каталитическая система на основе комплекса $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$. Установлено, что при увеличении молярного отношения сокатализатора к комплексу Pd с 5 до 65 наблюдается резкое увеличение конверсии мирцена в продукты теломеризации.

Таблица 2

Зависимость конверсии мирцена в продукты теломеризации от отношения $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2:\text{Pd}$

$\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2:\text{Pd}^*$	Выход теломеров, %	Селективность, %		
		А	Д	Т _Σ
5	5,6	0,4	31,5	68,1
25	46,5	0,7	20,4	78,9
50	69,2	1,3	18,3	80,4
65	73,5	1,7	19,2	79,1
110	70,0	2,1	22,3	75,6
125	64,0	2,2	26,6	71,2

*Условия реакции: $n([\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4 = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль; Молярное отношение: мирцен: $\text{NHEt}_2:\text{Pd} = 2000:1000:1$; 1 мл ДМФА; $T = 90^\circ\text{C}$; время реакции = 4 ч. А – продукты гидроаминирования, Д – продукты димеризации, Т – продукты теломеризации

Помимо диэтиламина в реакции теломеризации мирцена в качестве нуклеофила был использован пирролидин (таблица 3).

Таблица 3

Результаты реакции теломеризации мирцена с пирролидином на каталитической системе $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Растворитель	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2:\text{Pd}$	Конверсия, %	Селективность по теломерам, %
DMFA	0	34	28,1
DMFA	43	61	54,4
DMFA	65	57	32,8
—	65	66	92,7

Условия реакции: $n([\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль; Молярное отношение: мирцен:пирролидин:Pd = 2000:1000:1, $T = 90^\circ\text{C}$; время реакции = 4 ч

Как видно из данных таблицы 3, при добавлении $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в качестве сокатализатора в реакционную смесь – конверсия мирцена существенно возрастает. При проведении реакции без растворителя (в среде субстратов) активность каталитической системы практически не изменяется, но наблюдается существенный рост селективности по теломерам.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Иркутского государственного университета для молодых ученых №091-21-307 «Каталитическая теломеризация мирцена в присутствии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия».

Список использованных источников

1. Behr, A. Aus der Natur für die Chemie / A. Behr, A. J. Vorholt, L. Johnen. – Direct text // Nachrichten aus der Chemie. - 2009. - Vol. 57. - P. 757-761.
2. Heterogeneous palladium-catalyzed telomerization of myrcene with glycerol derivatives in supercritical carbon dioxide: a facile route to new building blocks / J. M. Lopes, Z. Petrovski, R. Bogel-Łukasikb, E. Bogel-Łukasik. – Direct text // Green Chem. - 2011. - Vol. 13, N. 8. - P. 2013.
3. Behr, A. Telomerization of Myrcene and Catalyst Separation by Thermomorphic Solvent Systems / A. Behr, L. Johnen, A. J. Vorholt. – Direct text // ChemCatChem. - 2010. - Vol. 2, N. 10. - P. 1271–1277.
4. Cationic palladium (II)–acetylacetonate complexes containing phosphine and aminophosphine ligands and their catalytic activities in telomerization of 1, 3-butadiene with methanol / D. S. Suslov, M. V. Bykov, Z. D. Abramov, I. A. Ushakov, T. N. Borodina, V. I. Smirnov, G. V. Rattovskii, V. S. Tkach. – Direct text // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 923. – P. 121413.