

АННОТИРОВАННЫЙ ОТЧЕТ(*)
о результатах НИР по гранту за 2022/23 год

Конкурс 2022 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
изопрена 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

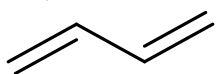
5. Ожидаемые результаты в соответствии с заявленным планом работы :

1) Новые данные о теломеризации изопрена с азот- и кислород
содержащими нуклеофилами в присутствии комплекса $[(acac)Pd(PPh_3)_2]BF_4$;

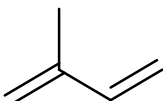
2) Закономерности, отражающие влияние состава каталитической
системы на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с
фосфорсодержащими лигандами на производительность и селективность
протекания реакции теломеризации изопрена с нуклеофилами.

6. Основные полученные научные результаты:

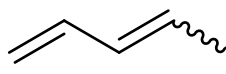
На протяжении десятилетий химическая промышленность использует
вещества, такие как этилен, пропилен, ароматические соединения и др.,
получаемые из полезных ископаемых (нефти) путем крекинга. При этом
образуется большое количество соединений C4- и C5-типа, которые
подвергаются повторному крекингу для получения этилена. Однако, при более
детальном рассмотрении в них обнаруживаются соединения с хорошим
потенциалом, например, 1,3-диены (рисунок 1). Данные соединения при
помощи гомогенных катализаторов на основе комплексов переходных
металлов могут быть превращены в вещества, востребованные в тонком
органическом синтезе. Этого можно достичь путем введения различных
функциональных групп (аминовые, спиртовые и др.) в структуру обсуждаемых
молекул [1,2].



Бутадиен



Изопрен



Пиперилен



Циклопентадиен

Рисунок 1 — Нефтехимические C4- и C5-диены

В отличие от бутадиена, изопрен является несимметричной молекулой.
Поэтому, контроль региоселективности в теломеризации изопрена имеет
решающее значение (рисунок 2).

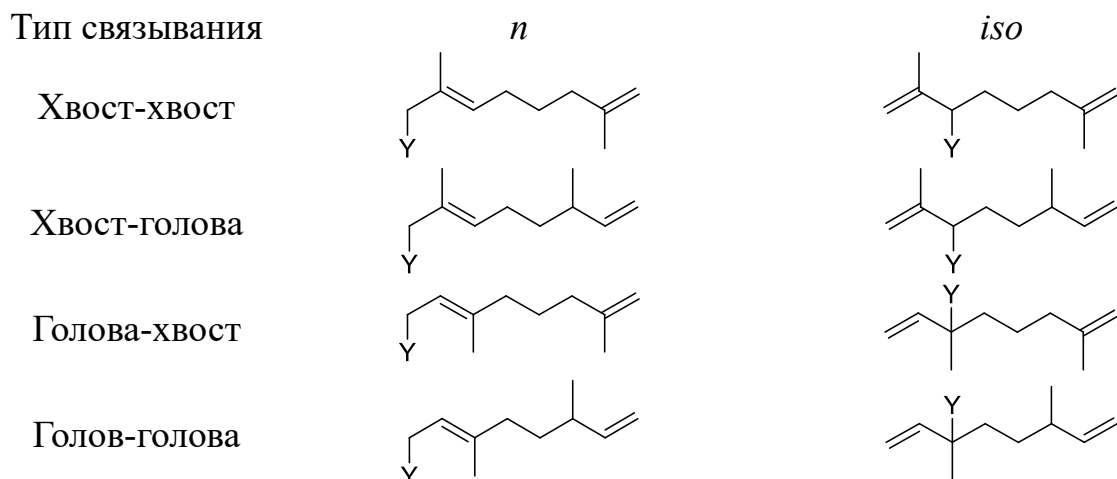


Рисунок 2 — Продукты реакции теломеризации изопрена с нуклеофилом

Для замещенных изопреновых звеньев термин «голова» часто используется для «метильно-разветвленной» части молекулы, а «хвост» - для оставшегося ненасыщенного звена C2 (рисунок 3).

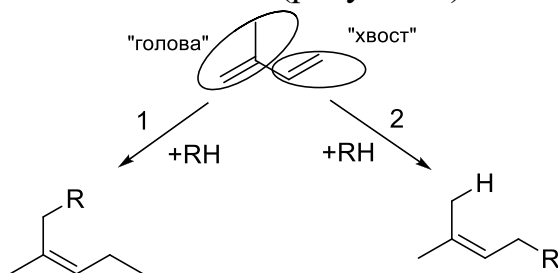
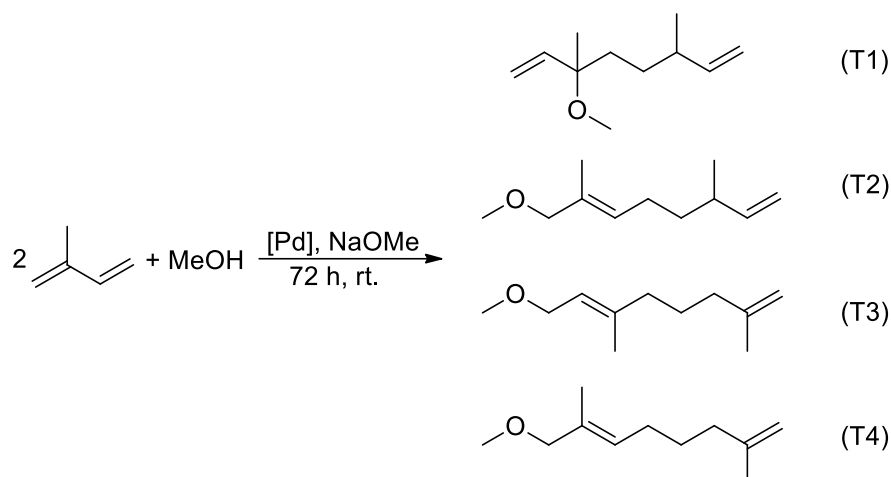


Рисунок 3 — Функционализация изопрена по типам «к голове» и «к хвосту» (1 – 1,4-присоединение к «голове», 2 – 1,4-присоединение к «хвосту»)

Изопрен является структурной субъединицей терпенов. Таким образом для синтеза терпеноидов можно использовать теломеризацию изопрена с различными нуклеофилами (рисунок 3). В химической промышленности малотоннажные синтезы терпенов из изопрена являются известными [3].

Катализируемая палладием теломеризация 1,3-диенов с Н-нуклеофилами представляет перспективное направление для таких химических превращений, характеризующееся 100% атомной экономностью. 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 изопрена с диэтиламином и метанолом. Эксперименты проводились в присутствии комплекса $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$.

На первом этапе была проведена теломеризация изопрена с метанолом схема 1.



Анализ литературных данных [5] показал, что для протекания процесса теломеризации изопрена с метанолом необходимо наличие избытка NaOMe в реакционной смеси (часто при молярных отношениях NaOMe/Pd > 100). В его отсутствии протекают процессы ди- и олигомеризации изопрена [5]. Было установлено, что для протекания реакции теломеризации изопрена с метанолом в присутствии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия нет необходимости в добавлении избытка сокатализатора по отношению к палладию. Для достижения высоких значений конверсии в продукты теломеризации достаточно отношения NaOMe/Pd ≥ 1 (таблица 1).

Таблица 1 — Влияние отношения NaOMe:Pd на конверсию изопрена в продукты теломеризации

NaOMe:Pd ^a	Конверсия изопрена ^б , %	Состав продуктов реакции, %			Соотношение изомеров ^е , %			
		Д ^в	Т ^з	О ^д	T1	T2	T3	T4
0	0,2	50	50	—	68,7	31,3	0	0
1	90,5	9,4	84,6	6,0	6,1	69,3	12,2	11,8
5	91,6	9,6	84,2	6,2	6,1	69,7	12,0	12,2
10	90,8	9,5	84,4	6,1	6,0	69,5	12,5	12,0

^a Условия реакции: n(Pd)= 6,25·10⁻⁶ моль; V_Σ=1,64 мл; 25°C, 72 ч

[Pd]₀: [Изопрен]₀: [NaOMe]₀: [MeOH]₀=1:1400:5:3000;

^б Конверсия изопрена = [2·Д+2·Т+3·О]/[Изопрен]₀·100%,

^в Д – продукты димеризации, ^з Т – продукты теломеризации,

^д О – продукты олигомеризации,

^е 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).

Для исследования влияния температуры на конверсию изопрена в продукты теломеризации (таблица 2) было выбрано молярное отношение NaOMe:Pd=5. Установлено, что при увеличении температуры с 25 до 90°C наблюдается увеличение конверсии изопрена в продукты реакции. Однако при увеличении температуры от 70 до 110°C наблюдалось образование металлического зеркала палладия на стенках реактора и снижение селективности по теломерам. Таким образом, рекомендуемая температура для проведения реакции теломеризации изопрена с метанолом 25 и 50 °C.

Таблица 2 — Влияние температуры на конверсию изопрена в продукты теломеризации

№ ^a	T, °C	Конверсия изопрена ^b , %	TON ^c	Состав продуктов реакции, %			Соотношение изомеров ^{жс} , %			
				Д ^c	Т ^d	О ^e	T1	T2	T3	T4
1	25	1,8	25	79,8	20,2	0,0	9,0	68,9	14,5	7,6
2	50	15,0	210	22,9	77,1	0	8,1	67,7	8,9	15,3
3	70	46,7	653	29,3	64,9	5,8	6,3	59,1	8,0	26,7
4	90	54,1	758	32,6	58,5	8,9	5,3	53,9	7,9	32,9
5	110	18,9	265	44,9	50,3	4,8	6,1	48,9	7,9	37,0

^a Условия реакции: $n(\text{Pd}) = 6,25 \cdot 10^{-6}$ моль; $V_{\Sigma} = 1,64$ мл; 3 ч.

$[\text{Pd}]_0 : [\text{Изопрен}]_0 : [\text{NaOMe}]_0 : [\text{MeOH}]_0 = 1 : 1400 : 5 : 3000$;

^b Конверсия изопрена = $[2 \cdot \text{Д} + 2 \cdot \text{Т} + 3 \cdot \text{О}] / [\text{Изопрен}]_0 \cdot 100\%$,

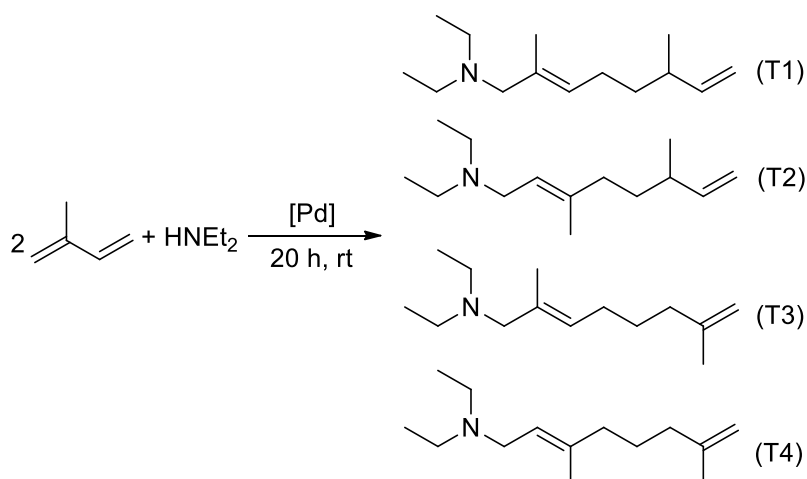
^c $\text{TON} = [2 \cdot \text{Д} + 2 \cdot \text{Т} + 3 \cdot \text{О}] / [\text{Pd}]_0 \cdot 100\%$, ^c Д – продукты димеризации,

^d Т – продукты теломеризации, ^e О – продукты олигомеризации,

^e 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).

На втором этапе была проведена реакция теломеризации изопрена с диэтиламино. На схеме 2 представлены основные продукты реакции теломеризации.

Схема 2



Анализ литературных данных [1,2] показал, что проблема хемо- и региоселективности реакции теломеризации изопрена с диэтиламино является актуальной на сегодняшний день. В качестве факторов, влияющих на селективность, можно отметить три основных: температура реакции, природа растворителя и фосфорорганического лиганда при палладии в составе каталитического предшественника. Однако подавляющее количество публикаций посвящено проблеме влиянию природы фосфорорганического лиганда на хемо- и региоселективность и конверсию изопрена в продукты реакции. Поэтому далее были проведены эксперименты по влиянию природы растворителя (таблица 3).

Таблица 3 — Влияние природы растворителя на конверсию и селективность реакции теломеризации изопрена с диэтиламино

№ ^a	Растворитель	Конверсия изопрена ^б , %	Состав продуктов реакции, %		Соотношение изомеров ^д , %			
			A ^е	T ^е	T1	T2	T3	T4
1	MeOH ^е	80,8	20,5	79,5	47,7	44,1	6,3	1,9
2	MeOH ^{жс}	76,9	30,0	70,0	46,1	45,4	6,6	2,0
3	MeOH	89,7	1,3	98,7	63,2	20,5	10,9	5,4
4	EtOH	84,5	11,3	88,7	47,1	27,0	16,0	10,0
5	<i>n</i> -PrOH	62,1	4,9	95,1	46,9	19,2	20,1	13,8
6	<i>i</i> -PrOH	3,3	0,0	99,9	62,6	0,0	37,4	0,0
7	<i>n</i> -BuOH	5,1	0,0	99,9	64,0	0,0	36,0	0,0
8	<i>t</i> -BuOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

^a Условия реакции: n(Pd) = 2.5·10⁻⁵ моль, [Pd]₀: [Изопрен]₀: [NH₄Et]₀ = 1:200:200, V(p-ль) = 2 мл, V_Σ = 3 мл, T = 25°C, 24 ч.

^б Конверсия изопрена = (A+2·T)/[Изопрен]₀·100%,
^е A – продукты гидроаминирования, ^е T – продукты теломеризации,
^д 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).
^е [Pd]₀: [AcOH]₀ = 20, ^{жс} [Pd]₀: [BF₃·OEt₂]₀ = 20.

Как видно из данных таблицы с ростом объема углеводородного заместителя (R-) в молекуле спирта R-OH наблюдается падение конверсии изопрена (таблица 3 строки 3-8). Низкие значения конверсии изопрена в продукты реакции (таблица 3 строки 6-8) возможно связаны с плохой растворимостью комплекса [(acac)Pd(PPh₃)₂]BF₄ в *i*-PrOH, *n*-BuOH и *t*-BuOH.

Интересные результаты были получены при добавлении в реакционную смесь как Бренстедовских (уксусная кислота), так и Льюисовских (эфират трифторидабора) кислот, что приводило к возрастанию выхода продуктов гидроаминирования изопрена. При этом в составе теломеров наблюдается повышение содержания теломера 2 (T2) с 20,5% до 45% (таблица 3 строки 1-3). Поэтому далее была проведена серия экспериментов, направленных на исследование влияния количества добавляемой кислоты на хемо- и региоселективность реакции, на примере добавок уксусной кислоты (таблица 4).

Таблица 4 — Влияние добавок уксусной кислоты на селективность продуктов реакции теломеризации изопрена с диэтиламином

№ ^a	Pd:AcOH	Конверсия изопрена ^b , %	Состав продуктов реакции, %		Соотношение изомеров ^d , %			
			A ^c	T ^c	T1	T2	T3	T4
1	0	88,2	4,3	95,7	61,7	22,4	12,2	3,7
2	5	83,2	7,4	92,6	53,3	35,8	9,2	1,7
3	10	87,4	15,0	85,0	50,6	39,1	8,5	1,8
4	20	84,7	18,5	81,5	47,5	43,0	7,9	1,6
5	40	83,7	22,6	77,4	44,6	47,3	7,2	0,9
6	80	74,5	51,3	48,7	41,8	48,8	9,4	0,0
7	120	67,0	49,1	50,9	40,4	50,9	8,7	0,0
8	160	46,8	41,6	58,4	39,9	49,4	10,7	0,0
9	200	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

^a Условия реакции: $n(\text{Pd}) = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль, $[\text{Pd}]_0: [\text{Изопрен}]_0: [\text{NH}_4\text{Et}_2]_0 = 1:200:200$, растворитель = MeOH, $V_{\Sigma} = 3$ мл, $T = 25^\circ\text{C}$, 24 ч.
^b Конверсия изопрена = $(A + 2 \cdot T) / [\text{изопрен}]_0 \cdot 100\%$,
^c A – продукты гидроаминирования, ^c T – продукты теломеризации,
^d 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).

Было установлено, что при увеличении мольного отношения AcOH:Pd от 0 до 80 происходит увеличение продуктов реакции гидроаминирования изопрена с диэтиламином от 4,3% до 51,3% (строчки 1-6 таблица 4). При этом наблюдается изменение селективности среди изомеров продуктов теломеризации: снижение процентного содержания теломера 1 с 62% до 40% и увеличение теломера 2 с 22% до 50%. Такие значения селективности, скорее всего, можно объяснить изменением *pH* реакционной смеси. Таким образом, можно сделать вывод, что чем больше *pH* реакционной смеси, тем выше процентное содержание продуктов реакции гидроаминирования изопрена и теломера 2 (T2). Нулевую каталитическую активность при отношении AcOH:Pd = 200, можно объяснить тем, что в реакционной смеси вероятно отсутствует свободный диэтилдамин, который должен вступать в реакцию теломеризации с изопреном, т.к. он образовал четвертичную аммонийную соль с уксусной кислотой (рисунок 4), которая не активна в катализе.

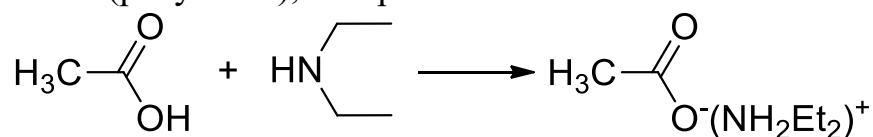


Рисунок 4 – Образование четвертичной аммонийной соли в результате взаимодействия диэтиламина и уксусной кислоты

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

- Синтез, структура и каталитические свойства катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в теломеризации 1,3-диенов / З.Д. Абрамов, Д.С. Суслов, М.В. Быков, А.В. Сучкова// VI Школа конференция молодых «Неорганические соединения и

функциональные материалы» ICFM-2022; Новосибирск, 27-30 сентября 2022 г. – С. 31

http://niic.nsc.ru/images/ICFM-2022/Abstracts_ICFM_2022_final.pdf

- Каталитическая теломеризация изопрена в присутствии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия / З.Д. Абрамов, К.Н. Ершукова, А.В. Сучкова, М.В. Пахомова// Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева: материалы международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева; Тюмень, 24-26 ноября 2022 г. – Тюмень : Изд-во : Тюменский индустриальный университет, 2023. – Т. 1 – С. 27-30

Литература

1. Regioselectivity control in Pd-catalyzed telomerization of isoprene enabled by solvent and ligand selection/J. Colavida, J.A. Lleberia, A. Salom-Catala, A. Gual, A. Collado, E. Zangrando, J.M. Ricart, C. Godard, C. Claver, J.J. Carbo, S. castillon //ACS Catalysis. – 2020. — T. 10. — №. 19. — C. 11458-11465.
2. Solvent-free telomerization of isoprene with alcohols catalyzed by palladium (II) carbene complexes/ M.A. Topchiy, A.A. Ageshina, S.A. Rzhevskiy, L.I. Minaeva, A.F. Asachenko //Russian Chemical Bulletin. — 2022. — T. 71. — №. 5. — C. 940-945.
3. Herrmann N. et al. Homogeneously catalyzed 1, 3-diene functionalization—A success story from laboratory to miniplant scale //ChemCatChem. – 2018. – T. 10. – №. 23. – C. 5342-5365.
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.
5. Zakharkin, L. I. Dimerization of isoprene in methanol using palladium complexes [Текст] / L. I. Zakharkin, S. A. Babich //Russian Chemical Bulletin.— 1976.— T. 25. — №. 9.— C. 1967-1968.