

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



РУЛЕВ Юрий Александрович

**НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СИНТЕЗА
ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в лаборатории асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель: **Белоконь Юрий Николаевич**
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории
асимметрического катализа ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты: **Кузнецова Тамара Степановна**
доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник химического факультета Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Московский
государственный университет им. М.В.Ломоносова»

Злотин Сергей Григорьевич
доктор химических наук, профессор, зав.
лабораторией тонкого органического синтеза им. И.Н.
Назарова Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Уфимский Институт
химии РАН (УфИХ РАН)

Защита диссертации состоится 18 мая 2017 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при ИНЭОС РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан « » апреля 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002. 250.01
кандидат химических наук



В.А. Ольшевская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Существование человечества зависит от использования им природных ископаемых как источников энергии. По данным за 2010 год, всего 15% этой энергии приходилось на возобновляемые источники, остальные 85% вырабатывались за счет сжигания нефти, газа и угля. Побочным продуктом их сжигания является диоксид углерода, парниковый газ, негативно влияющий на климат нашей планеты, что делает проблему утилизации CO_2 всё более острой. В настоящее время перерабатывается около 100 млн. тонн диоксида углерода, что составляет меньше полупроцента от всего объёма выбросов.

Одним из вариантов утилизации CO_2 является его использование в качестве источника углерода для химических реакций. В основном это синтез различных производных карбоновых кислот, лактонов, поликарбонатов и циклических карбонатов. Последний класс соединений особенно интересен – циклические карбонаты применяются как электролиты для литий-ионных батарей, как «зелёные» аналоги апротонных растворителей, а также в качестве промежуточных соединений для синтеза биоразлагаемых полимеров.

Присоединение CO_2 к эпоксидам катализируется кислотами Льюиса или Бренстеда. При этом в подавляющем большинстве случаев скорость реакции резко возрастает в присутствии нуклеофильных добавок – со-катализаторов, таких как амины, галогенид-анионы и т.п. Сегодня в распоряжении химиков имеется значительное количество каталитических систем, используемых в синтезе циклических карбонатов. Тем не менее, большинство описанных в литературе катализаторов имеет существенные недостатки, среди которых выделяются низкая устойчивость или активность, необходимость использования со-катализатора, высокая стоимость. Почти все каталитические системы, используемые в настоящее время для синтеза циклических карбонатов, можно отнести к одной из двух больших группы: в первую входят металлокатализаторы, то есть соли или комплексы металлов, вторую составляют органокатализаторы, в качестве которых чаще всего используются фосфониевые и аммониевые соли, а также спирты и фенолы.

Цель работы – поиск и разработка принципиально новых дешёвых и «зелёных» каталитических систем для синтеза циклических карбонатов. Для её достижения предполагалось решить следующие задачи:

1. исследование каталитической активности мономолекулярной бифункциональной системы, относящейся к хорошо известному семейству красителей карбокатионного типа, где функцию кислоты Льюиса должен выполнять карбокатионный центр, а нуклеофильной компоненты – противоион. Главным достоинством этих потенциальных катализаторов является их доступность;

2. раскрытие каталитического потенциала стереохимически инертных комплексов кобальта(III) в реакциях CO_2 с эпоксидами. Эти комплексы представляют собой мономолекулярные бифункциональные катализаторы, действующие, по аналогии с ранее исследованными реакциями образования связи C-C, как «замаскированные» кислоты Бренстеда;

3. разработка принципиально нового способа гетерогенизации каталитических систем путем получения твердых двухкомпонентных ион-органических композитов. Один компонент представляет собой хиральные salenовые комплексы металлов, содержащие два заряженных заместителя в лиганде. Второй – ахиральное органическое соединение, содержащее несколько групп, несущих противоположный заряд. При этом компоненты связаны только электростатически, образуя нерастворимый продукт.

Научная новизна и практическая значимость работы

Предложены новые каталитические системы синтеза циклических карбонатов из CO_2 и эпоксидов на основе следующих систем:

1. сверхстабильных триарилметильных карбокатионов (красителей трифенил метильного ряда) и различных полиолов. Найдена и интерпретирована обратная зависимость активности каталитической системы от силы льюисовской кислотности карбокатионов. Установлено, что карбокатионный центр в таких системах координируется с кислородным атомом группы OH, тем самым увеличивая кислотность гидроксильного протона, что приводит к более сильной активации эпоксида за счет взаимодействия с этой гидроксильной группой в ходе реакции и увеличению эффективности каталитической системы. Полученные результаты открывают возможность использования легкодоступных сверхстабильных карбокатионов в качестве органокатализаторов.

2. положительно заряженных стереохимически инертных комплексов кобальта, так называемых «замаскированных» кислот Бренстеда. При этом выявлено влияние природы нуклеофильного противоиона на активность каталитической системы. В ряду галогенов самым активным ожидаемо оказался иодид-ион, так как он является и

хорошим нуклеофилом, и хорошей уходящей группой. Исследована стабильность каталитических систем в синтезе циклических карбонатов и предложен механизм реакции.

3. саленовых комплексов алюминия с четвертичными аммониевыми солями, напрямую соединёнными с саленовым фрагментом. Изучена их каталитическая активность, и обнаружено, что при использовании в качестве субстрата циклогексеноксида образуется соответствующий поликарбонат. Насколько известно, это первый пример бифункциональных комплексов алюминия, позволяющих получать подобные поликарбонаты.

Разработан принципиально новый способ гетерогенизации каталитических систем путем получения ион-органических композитов, представляющих собой дву-заряженные хиральные саленовые комплексы металлов и связывающие их различные ахиральные поли-противоионы. Показана высокая каталитическая способность таких систем в синтезе циклических карбонатов и возможность их повторного использования.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на российских и международных научных форумах: два доклада на зимних школах-конференциях молодых учёных по органической химии WSOC (Красновидово, Россия, 2015, 2016), и доклад на 17th Tetrahedron Symposium (Sitges, Spain, 2016).

Публикации

Результаты работы изложены в 2 статьях, опубликованных в научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также в тезисах 3 докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и списка литературы. Материал диссертации изложен на 122 страницах, содержит 26 таблиц, 49 рисунков и 27 схем. Список литературы включает 110 наименований.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., проф. А.С. Перегудову за помощь в проведении ЯМР-исследований, проф. М. Норту и к.х.н. С. Ву за плодотворное сотрудничество, всему коллективу группы эффективного катализа № 117 за предоставление оборудования для работы при высоком давлении, сотрудникам автоклавной ИНЭОС РАН В.С. Колесову, П.С. Старостину, М.М. Шишкину и Р.Ю. Завьялову за помощь и консультации при проведении исследований при высоком давлении, д.х.н. Малееву В.И. и всем сотрудникам лаборатории Асимметрического катализа № 116 за дружескую поддержку при выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность научного исследования и определены цели диссертационной работы.

В **литературном обзоре** проведен анализ данных по теме диссертации. Рассмотрены металлокатализаторы (а именно комплексы цинка, кобальта и алюминия) и органокатализаторы (четвертичные фосфониевые, аммониевые и имидазолиевые соли, спирты и фенолы), используемые для синтеза циклических карбонатов, в том числе энантиомерно чистых. Особое внимание уделено исследованиям механизма реакций и роли нуклеофильной компоненты. Проанализированы перспективы создания новых каталитических систем для синтеза циклических карбонатов.

Глава **Обсуждение результатов** состоит из трёх разделов.

1. Катализ системами карбокатион/полиол

В этом разделе представлены результаты экспериментов по использованию сверхстабильных карбокатионов **1-3** (Рис. 1) как катализаторов для синтеза циклических карбонатов. Можно ожидать, что в случае использования для катализа непосредственно соединений **1-3** механизм присоединения CO_2 к эпоксидам будет следующим: карбокатионный центр активирует эпоксид, который затем раскрывается вследствие атаки галогенид-аниона, далее идет присоединение молекулы диоксида углерода к промежуточному алкоголяту, элиминирование галогенид-аниона, образование циклического карбоната и регенерация катализатора (Схема 1).

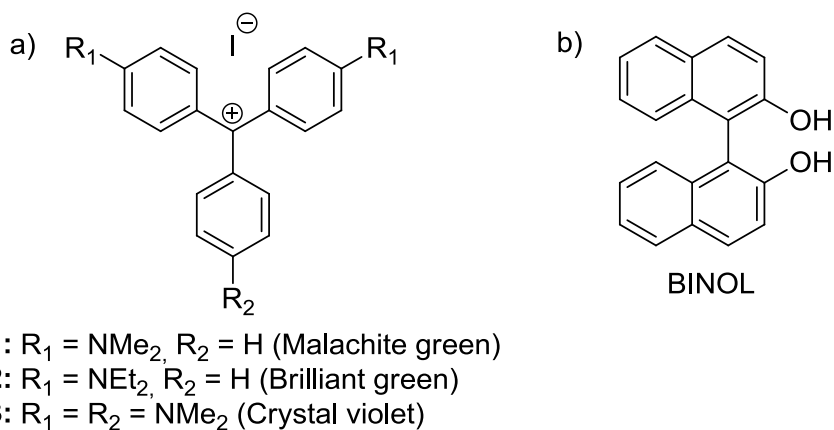


Рисунок 1. а) Карбокатионы **1-3**, применявшиеся в качестве катализаторов реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам. б) Структура BINOL.

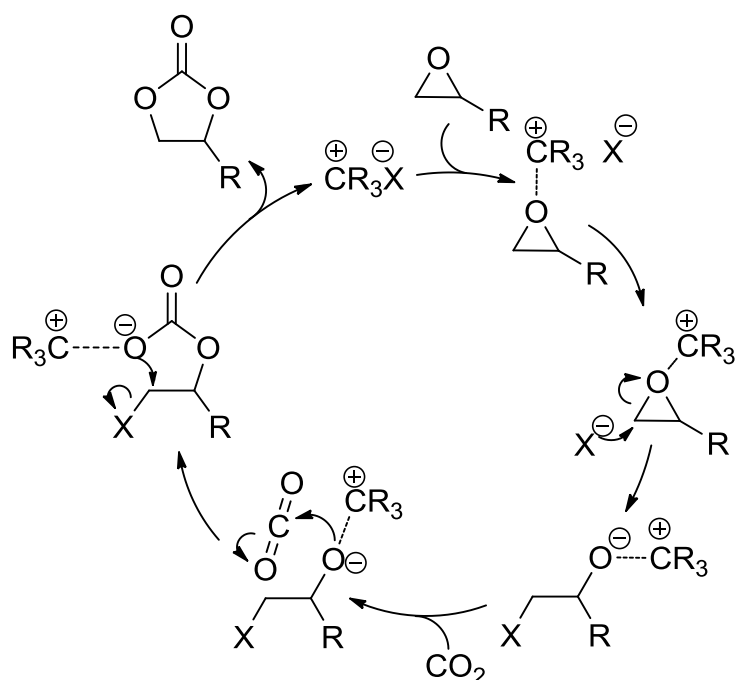


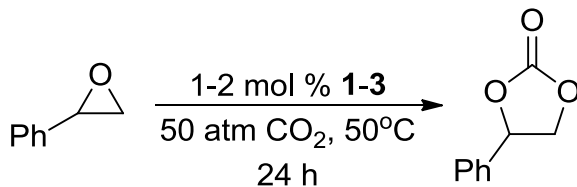
Схема 1. Предполагаемый механизм катализа карбокатионами реакции получения циклических карбонатов.

Наиболее эффективным катализатором оказался карбокатионный краситель «кристаллический фиолетовый» - **3**. Его использование в количестве 2 мол % в реакции с окисью стирола привело к получению соответствующего карбоната с выходом 45% (Табл. 1).

Интересно, что Льюисовская кислотность карбокатионов увеличивается в ряду **3**<**2**<**1** (Табл. 1, оп. 1-4), то есть обратна наблюдаемой каталитической активности систем. Предположительно, активность системы определяется степенью диссоциации карбокатиона с нуклеофилом-противоионом (Схема 1). Вероятно, в растворе эта ионная пара максимально диссоциирована в случае катализатора **3**, наиболее слабой кислоты Льюиса. Косвенным подтверждением зависимости каталитической

активности от степени диссоциации ионных пар может служить факт лишь незначительного снижения конверсии эпоксида при уменьшении загрузки катализатора **3** в два раза (Табл. 1, оп. 3 и 4).

Таблица 1. Сравнение каталитической активности катализаторов **1-3**.^a



№ опыта	Катализатор	Конверсия (Селективность) ^b
1	1	8 (>99)
2	2	28 (>99)
3	3	45 (>99)
4 ^c	3	32 (>99)
5 ^d	3	100 (>99)

^a Условия реакции: окись стирола, без растворителя, 50 атм. CO₂, 50°C, 24 ч., загрузка катализаторов 2 мол%, если не указано иное. ^b Конверсии определялись по ¹H ЯМР, сигналы катализатора использовались как стандарт. ^c Загрузка катализатора 1 мол %. ^d К катализатору добавлен один эквивалент BINOL.

Была выдвинута гипотеза, что повысить активность системы можно обеспечив разделением «тесных» ионных пар за счёт сольватации анионов путём добавления в систему доноров водородных связей, в качестве которых могут быть использованы различные полиолы. Гипотеза полностью подтвердилась, и система **3**:BINOL в соотношении 1:1 продемонстрировала очень высокую активность: в стандартных условиях наблюдалась полная конверсия окиси стирола в циклический карбонат (Табл. 1, оп. 5).

Для изучения деталей взаимодействия красителя и полиола был проведен ряд ЯМР экспериментов, с использованием катализатора **2** и BINOLa (Рис. 2). При добавлении катализатора **2** к раствору BINOLa в спектрах ЯМР смеси наблюдался (по сравнению с индивидуальными соединениями) слабopольный сдвиг сигналов гидроксильных протонов BINOL, а также смещение сигналов CH₂ протонов диэтиламиногруппы и *орто*-протонов при аминогруппе красителя. В спектрах ¹³C ЯМР сигнал карбокатиона смещался в сильное поле. Эти изменения вызваны взаимодействием льюисовского кислотного центра карбокатиона **2** с неподелённой парой гидроксильного атома кислорода, что приводит к более высокой активности системы за счёт увеличения брэнстедовской кислотности гидроксильного протона.

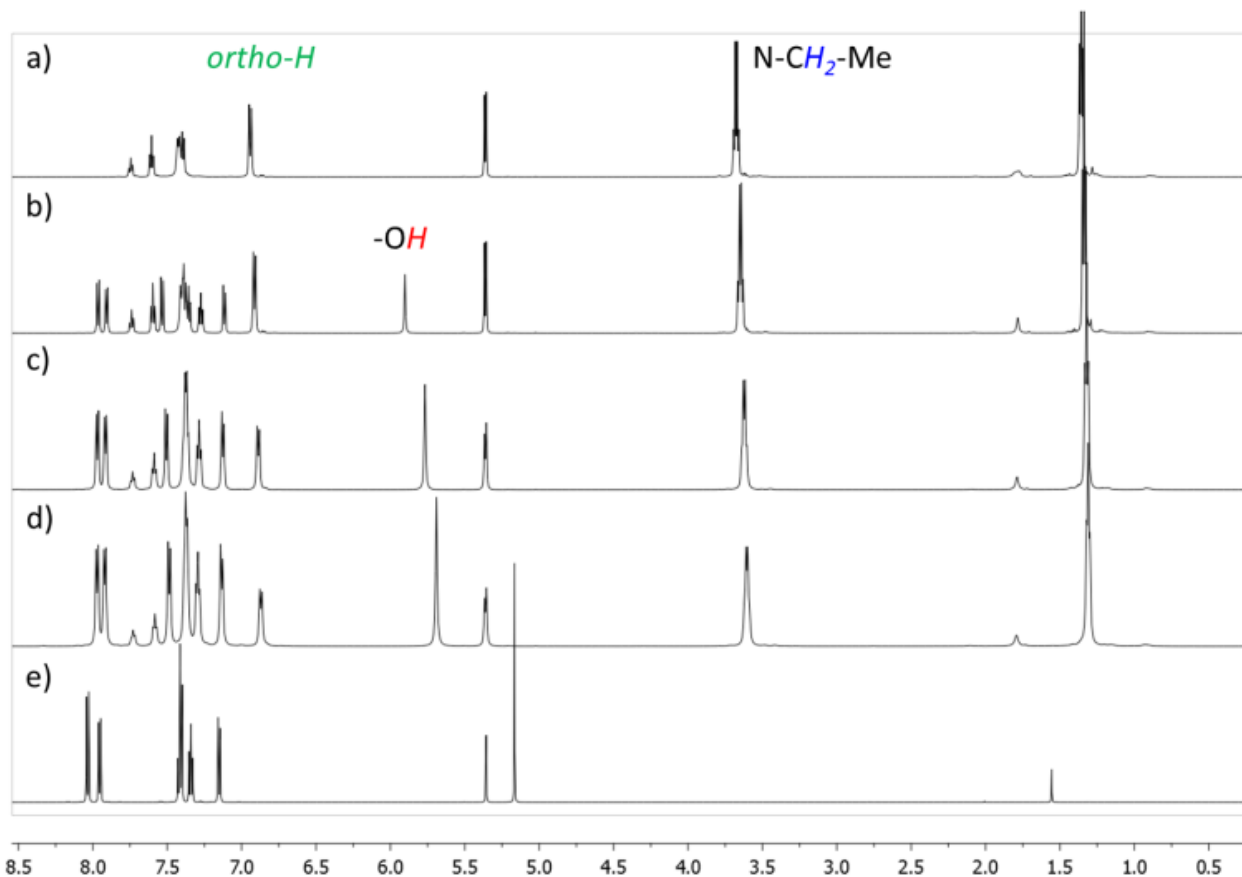
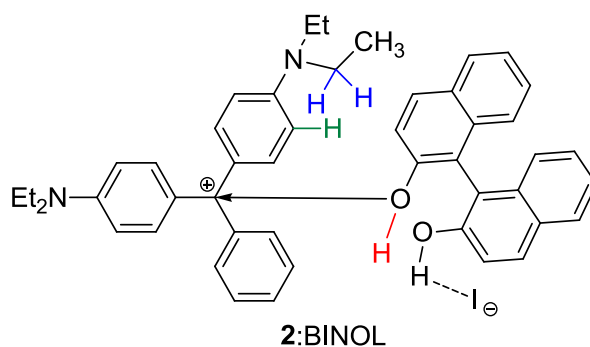


Рисунок 2. ^1H ЯМР спектры системы **2:BINOL**. а) только катализатор **2**, б) **2:BINOL** = 1:1, в) **2:BINOL** = 1:2, г) **2:BINOL** = 1:3, д) только BINOL.

Для определения оптимального соотношения между красителем и полиолом обеспечивающего максимальную активность каталитической системы были построены зависимости Жоба (Joba) систем **2:BINOL** и **3:BINOL** (Рис. 3). Наибольшую активность система **2:BINOL** проявляла при соотношении компонентов от 2:1 до 1:1. Похожая зависимость была получена и для каталитической системы **3:BINOL**: оптимальное соотношение компонентов 1:1.

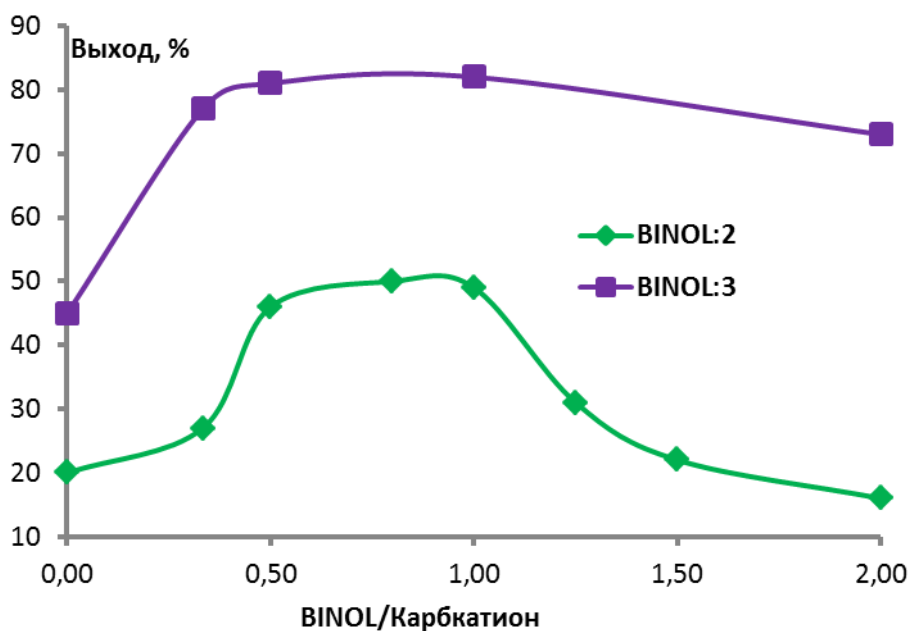
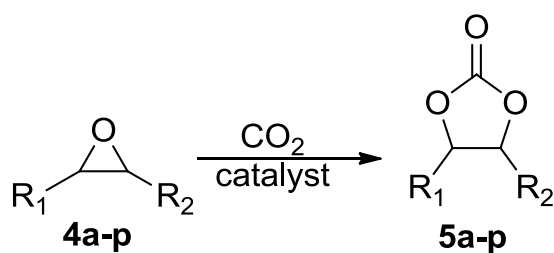


Рисунок 3. Зависимости Жоба для систем 2:BINOL и 3:BINOL для реакции циклоприсоединения CO₂ к окиси стирола. Условия реакции: окись стирола, 2 мол % BINOL+ карбокатион, 50°C, 50 атм. CO₂, 24 ч.

Самая эффективная каталитическая система 3:BINOL (1:1) была использована для синтеза ряда циклических карбонатов (Табл. 2). Высокие выходы карбонатов **5a**, **5c**, **5i** достигались с использованием 1 мол % каждого компонента. В случае менее активных алифатических и ароматических эпоксидов **4g**, **4j** и **4k** загрузка была увеличена до 2 мол %. Помимо карбонатов с длинными алкильными цепями, циклические производные **5l** и **5m** были получены с хорошими и умеренными выходами при увеличении загрузки катализаторов до 5 мол %.



a: R₁ = Me, R₂ = H; **b:** R₁ = Et, R₂ = H; **c:** R₁ = CH₂Cl, R₂ = H; **d:** R₁ = CH₂OH, R₂ = H; **e:** R₁ = CH₂OPh, R₂ = H; **f:** R₁ = Bu, R₂ = H; **g:** R₁ = Oct, R₂ = H; **h:** R₁ = Dec, R₂ = H; **i:** R₁ = Ph, R₂ = H; **j:** R₁ = 4-ClC₆H₄, R₂ = H; **k:** R₁ = 4-BrC₆H₄, R₂ = H; **l:** R₁ = R₂ = (CH₂)₄; **m:** R₁ = R₂ = (CH₂)₃; **p:** R₁ = Ph, R₂ = COPh

Рисунок 4. Циклические карбонаты, полученные в рамках диссертационного исследования

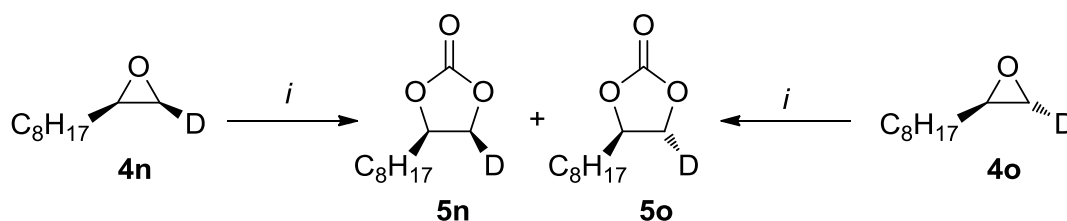
Таблица 2. Синтез циклических карбонатов с использованием системы **3**:BINOL.^a

№ опыта	3 +BINOL, мол %	Циклический карбонат	Выход, % ^b (Конверсия, %)	Селективность, %
1	1+1	5i	72 (82)	>99
3	2+2	5j	54 (100)	>99
5	2+2	5k	70 (100)	>99
6	1+1	5c	70 (100)	>99
7	1+1	5a	65 (100)	>99
9	2+2	5g	60 (78)	>99
10	2+2	5f	56 (100)	>99
11	2+2	5h	79 (100)	>99
12	2+2	5e	71 (100)	>99
13	2+2	5d	61 (100)	>99
15	5+5	5l	10 (20)	>99
16	5+5	5m	31 (70)	>99

^a Условия реакции: **3** (1-2 мол %), BINOL (1-2 мол%), 50 атм. CO₂, 50°C, 24 ч.

^b Циклические карбонаты были выделены колоночной хроматографией.

Таблица 3. Результаты экспериментов по синтезу циклических карбонатов **5n** и **5o**.^a



i) **3** (6 mol%), BINOL (6 mol%), 5 MPa CO₂, 50°C, 24 h

№ опыта	Эпоксид	Концентрация каталитической системы, мол %	5n:5o
1	4o	2	11:89
2	4o	6	22:78
3	4n	6	73:27

^a Условия реакции: BINOL (2-6 мол%), **3** (2-6 мол%), 50°C, 50 атм. CO₂, 24 ч.

Для изучения механизма реакции совместно с нашими коллегами из группы М. Норта (University of York) были проведены эксперименты по циклоприсоединению CO₂ к хиральным дейтерозамещенным эпоксидам **4n** и **4o** (Табл. 3). Оказалось, что в обоих случаях конечные продукты были получены с сохранением конфигурации, что означает двойную инверсию у терминального атома углерода, согласно механизму, представленному на схеме 1. Однако при увеличении загрузки катализаторов наблюдалась незначительная эимеризация. При оценке

стабильности каталитической системы **3**:BINOL было обнаружено, что на протяжении пяти циклов активность системы остается практически неизменной.

Таким образом, получены и успешно испытаны в качестве катализаторов системы карбокатион:полиол, где карбокатионы выступают в качестве активатора гидроксильных групп полиола, повышая их брэнстедовскую кислотность. Эти катализаторы дешёвы, устойчивы и могут использоваться многократно (как минимум 5 раз) без потери активности.

2. Катализ стереохимически инертными комплексами кобальта(III)

Ранее в лаборатории асимметрического катализа ИНЭОС РАН были изучены стереохимически инертные комплексы кобальта(III) **6** (Рис. 5), которые представляют собой ионное соединение – положительно заряженный металлокомплекс и противоанион. Комплексы координационно насыщенные и стереохимически инертные, поэтому ион металла в комплексе не может непосредственно участвовать в активации субстратов, но зато достаточно эффективно активирует NH₂ группу лиганда, увеличивая ее кислотность Брэнстеда, по аналогии с системами карбокатион:полиол. Следовательно, эти комплексы можно рассматривать как потенциальную мономолекулярную бифункциональную систему: кислота Брэнстеда–нуклеофильный компонент (противоанион) и можно ожидать от них проявления каталитической активности в изучаемой реакции. В зависимости от противоаниона эффективность такой системы при катализе может сильно варьироваться.

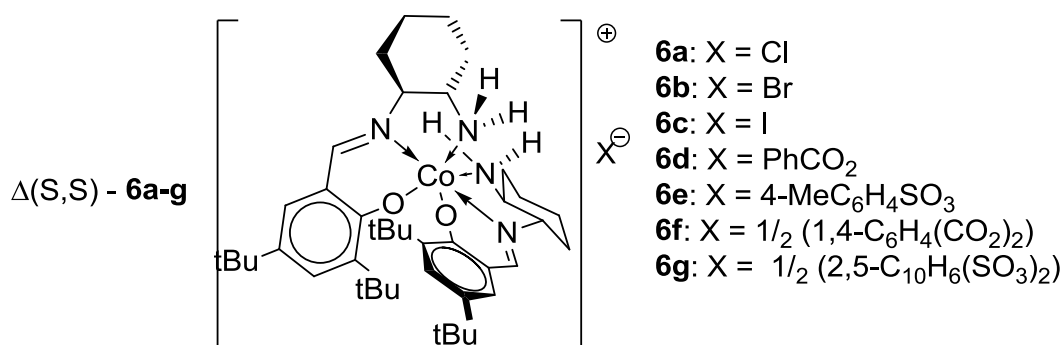
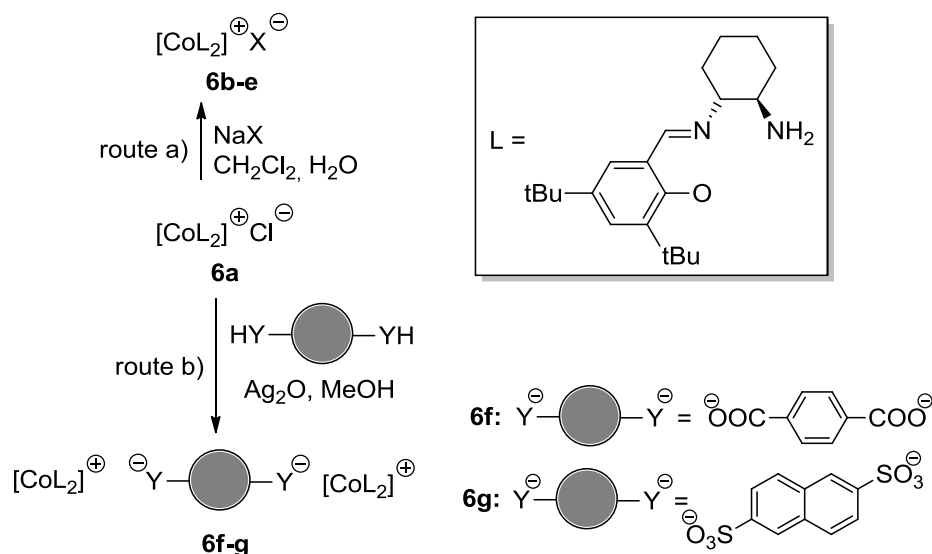


Рисунок 5. Стереохимически инертные комплексы кобальта(III), применявшиеся для катализа при синтезе циклических карбонатов.

Замену противоионов проводили двумя путями (Схема 2): первый применявшийся для получения комплексов **6b-e**, заключался в обработке комплекса **6a** избытком соответствующей натриевой соли в двухфазной системе CH₂Cl₂/H₂O; второй, применявшийся для внедрения двухзарядных противоионов (комплексы **6f** и

6g), предусматривал использование оксида серебра и соответствующей кислоты в метаноле. Оба способа приводили к конечным продуктам с высокими выходами.



Каталитическую активность полученных систем оценивали с использованием реакции циклоприсоединения CO_2 к окиси стирола в качестве модельной (Табл. 4.) Как и ожидалось, в ряду галогенид-ионов активность увеличивалась по мере роста нуклеофильности противоиона ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, Табл. 4, оп. 1-3). Каталитическая активность комплексов с сульфо- и карбоксилат-анионами оказались низкой (Табл. 4, оп. 4-6), но вот комплекс **6g** с 2,6-нафтилбиссульфонатом в качестве противоиона оказался в два раза более активным, чем комплекс **6e** с толуолсульфонатом.

Таблица 4. Присоединение CO_2 к окиси стирола, катализируемое комплексами **6a-g**.^a

№ опыта	Катализатор	Конверсия, %	ТОФ, ч ⁻¹
1	6a	15	0.31
2	6b	34	0.71
3	6c	95	1.98
4	6d	2	0.04
5	6e	7	0.15
6	6f	3	0.06
7	6g	15	0.31

^a Условия реакции: окись стирола, 2 мол % катализатора, 50°C, 50 атм. CO_2 , 24 ч.

Предполагаемый механизм катализа реакции изображён на схеме 3. Первая стадия каталитического цикла – это обратимое образование водородных связей между молекулой комплекса и эпоксидом. Противоион и эпоксид объединены в супрамолекулярную структуру, в которой последний оказывается активированным

для нуклеофильной атаки, а получающийся после раскрытия эпоксидного кольца ионизированный галогенгидрин стабилизируется водородными связями. Следующая стадия включает координацию молекулы диоксида углерода за счёт водородных связей с образованием соответствующего интермедиата. Наконец, происходит атака алколят-анионом галогенгидрина молекулы CO_2 , активированной водородными связями с комплексом, и образование ациклического производного. Далее следует внутримолекулярная циклизация с уходом нуклеофильной компоненты X^- под действием отрицательно заряженной карбоксильной группы (back biting) и регенерация катализатора.

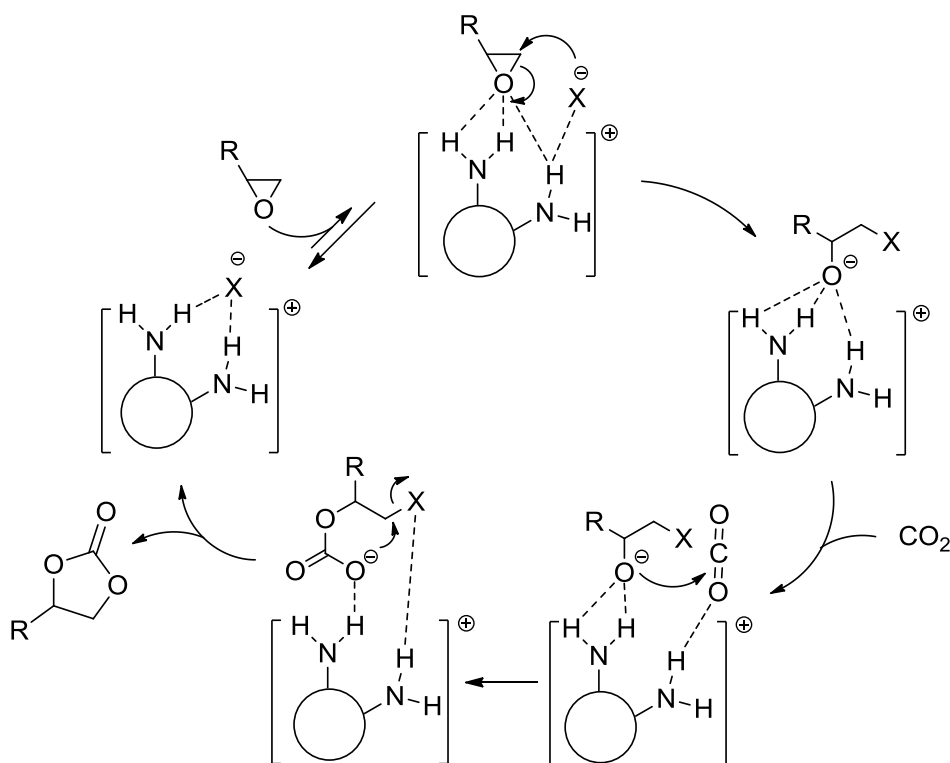


Схема 3. Предполагаемый механизм реакции получения циклических карбонатов, катализируемой комплексами **6a-g**.

Лимитирующей стадией каскада превращений, вероятно, является раскрытие эпоксидного кольца анионом, что объясняет влияние нуклеофильности противоиона на активность каталитической системы. С другой стороны, высокая основность аниона ингибирует реакцию за счёт образования сильных водородных связей с металлокомплексом. Это объясняет бóльшую активность комплекса **6c** по сравнению с его аналогом **6a**. Этот факт также подтвержден ЯМР-исследованиями смесей катализаторов **6a** и **6c** с избытком пропиленоксида.

Самый эффективный катализатор **6c** был использован для синтеза широкого ряда циклических карбонатов (Табл. 5). Терминальные эпоксиды с высоким выходом

образовывали соответствующие карбонаты (Табл. 5, оп. 1-7) без протекания каких-либо побочных реакций, а циклогексеноксид **4l** был сравнительно неактивен, давая продукт **5l** с выходом 16%. Несмотря на использование энантиомерно чистого хирального катализатора, кинетического расщепления эпоксидов не наблюдалось. Единственным исключением была окись халкона **4p**, для которой удалось провести кинетическое расщепление и *ee* эпоксида **4p** достигла 55% при 60% конверсии. Это может быть объяснено появлением в молекуле эпоксида **4p** дополнительного центра (кетогруппы), с которым возможно образование водородных связей.

Таблица 5. Синтез различных циклических карбонатов при катализе комплексом **6c**.^a

№ опыта	Время, ч	Эпоксид	Выход, % (Конверсия, % ^b)	Селективность, % ^c
1	3	4a	(78)	>99
2	6	4a	69 (100)	>99
3 ^d	24	4a	(75)	>99
4	24	4c	89 (100)	>99
5	24	4e	76 ^f (100)	>99
6	24	4i	85 (96)	>99
7	24	4j	74 (92)	>99
8	24	4l	(16)	>99
9 ^e	24	4p	(60)	80

^a Условия реакции: 2 мол % **6c**, 50 °С, 50 атм. CO₂, 24 ч. Выходы продуктов даны после колоночной хроматографии, если не указано иное. ^b Конверсии определялись по ¹H ЯМР. ^c Селективность реакции определялась отсутствием других продуктов реакции, включая полимеры и диолы. ^d При 10 атм. CO₂ и комнатной температуре. ^e В 0.1 мл толуола, используя 10 мол % катализатора. ^f Условия реакции: 1 мол % **6c**, 50 °С, 50 атм. CO₂, 3 ч.

Стабильность комплекса **6c** была изучена при его многократном использовании в реакции циклоприсоединения диоксида углерода к окиси пропилена при 50 °С и 50 атм. CO₂. Оказалось, что после каждого добавления свежей порции пропиленоксида катализатор **6c** остаётся активным на протяжении пяти циклов.

Таким образом, координационно насыщенные стереохимически инертные катионные комплексы кобальта(III), в которых кислота Льюиса активирует кислоту Бренстеда, были впервые успешно применены для синтеза циклических карбонатов. Эти комплексы легко синтезируются, они стабильны и могут повторно использоваться не менее пяти раз без потери активности.

3. Гетерогенный катализ ионными композитами на основе хиральных металлокомплексов

Для реализации идеи синтеза полиионных композитов требовалось получить саленовые лиганды с ковалентно связанными четвертичными аммониевыми группами. На схеме 4 приведен синтез таких положительно заряженных лигандов **8a-b**.

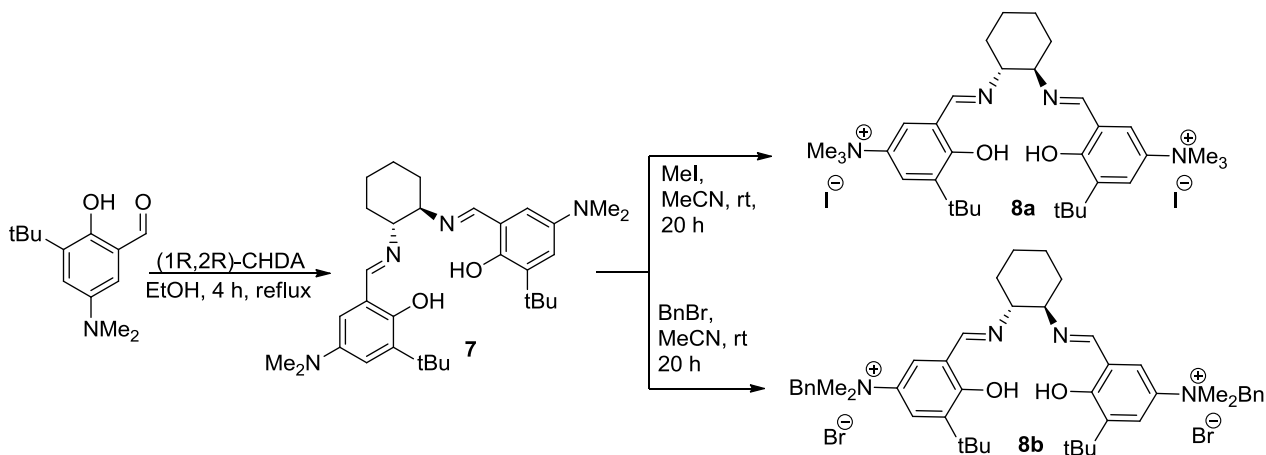


Схема 4. Синтез саленовых лигандов **8a-b**.

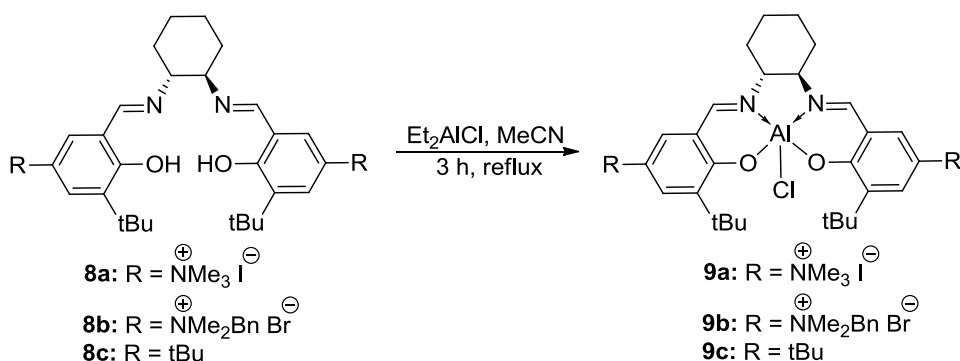


Схема 5. Синтез саленовых комплексов алюминия **9a-c**.

Из 5-*N,N*-диметил-3-*tert*-бутилсалицилового альдегида и (*R,R*)-циклогександиамина с высоким выходом был получен саленовый лиганд **7**, который алкилировался бензилбромидом или метилиодидом в мягких условиях, давая саленовые лиганды **8a** и **8b** с выходом 95 и 78% соответственно.

Первой задачей было получить из лигандов **8a,b** бифункциональные саленовые комплексы алюминия и исследовать их каталитическую активность. Такие катализаторы должны обладать рядом преимуществ по сравнению с уже описанными системами. Во-первых, за счёт напрямую связанных с саленовым фрагментом четвертичных аммониевых групп возрастает их стабильность. Во-вторых, отрицательный индукционный эффект аммониевых групп повышает Льюисову кислотность иона металла. Синтез саленовых комплексов алюминия **9a,b** и

монофункционального (требующего использования со-катализатора для проведения реакции) комплекса **9c** приведён на схеме 5.

Таблица 6. Оптимизация условий реакции синтеза циклических карбонатов из окиси стирола и CO₂, катализируемой комплексами **9a-c**.

№ опыта	Катализатор	Загрузка катализатора, мол %	Время, ч	Давление, атм	t, °C	Конверсия, %
1	9a	0.2	24	1	25	8
2	9a	1	24	1	25	16
3	9a	2.5	24	1	25	47
4	9a	2.5	24	10	25	70
5	9a	2.5	24	10	35	100
6	9b	2.5	3	1	25	14
7	9b	2.5	6	1	25	43
8	9b	2.5	24	1	25	83
9	9b	2.5	24	10	25	100
10	9c	2.5	24	1	25	5
11 ^a	9c	2.5	24	1	25	80

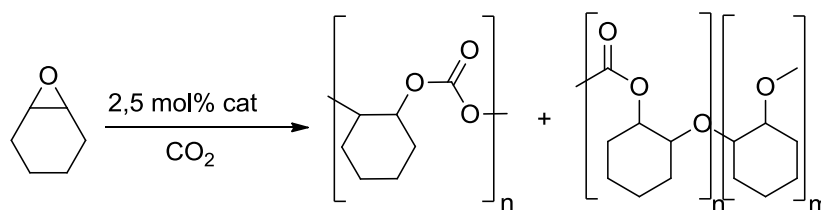
^a При использовании 5 мол % ТВАІ в качестве со-катализатора.

Оптимизацию условий реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам при катализе комплексами **9** проводили используя как субстрат окись стирола (Табл. 6). Катализаторы **9a** и **9b** оказались активны даже при комнатной температуре и атмосферном давлении CO₂ (Табл. 6, оп. 1-3, 6-8). Увеличение и давления, и температуры реакции положительно сказалось на активности систем (Табл. 6, оп. 4, 5, 9). Оптимальные условия реакции для комплекса **9a**: 10 атм. CO₂, 35°C, 24 ч; для **9b**: 10 атм. CO₂, 25°C, 24 ч. Комплекс **9c** без добавления со-катализатора оказался неактивен (Табл. 6, оп. 10), однако после введения 5 мол % ТВАІ конверсия возросла до 80% (Табл. 6, оп. 11). Полученные результаты подтвердили гипотезу о том, что катализаторы **9a** и **9b** являются бифункциональными и что для проведения реакции с их использованием не требуется дополнительного добавления аммониевых солей.

После нахождения оптимальных условий реакции для каждого катализатора была изучена субстратная специфичность на широком ряде эпоксидов. Использование терминальных эпоксидов в реакциях циклоприсоединения CO₂ при катализе с комплексами **9a,b** приводило к соответствующим карбонатам с выходами от 52 до 95%.

Интересно, что реакция CO_2 с циклогексеноксидом катализируемая **9a,b** завершается образованием не циклического карбоната, а поликарбоната (Табл. 7).

Таблица 7. Присоединение CO_2 к циклогексеноксиду с участием комплексов **9a,b**.^a



№ опыта	Катализатор	Давление (атм)	Время (ч)	Конверсия (%)	Поликарбонат (%)	Полиэфир (%)
1	9a	10	24	6	6	-
2	9a	10	111	11	11	-
3	9b	10	24	8	8	-
4	9b	10	96	64	57	5
5 ^b	9b	35	96	92	85	7

^a Температура реакции для катализатора **9a** 35°C, для катализатора **9b** 25°C.

^b Конверсии определялись по ¹H ЯМР.

В случае комплекса **9a** конверсия была низкой, катализатор **9b** оказался более активным: выход полициклогексенкарбоната при 10 атм. CO_2 составил 64%, а при 35 атм. был почти количественным (92%). По данным MALDI-TOF и GPC полученный поликарбонат представлял собой смесь олигомеров (с n от 4 до 10) с наибольшей фракцией при n = 6. Насколько известно, это первый пример бифункциональных саленовых комплексов алюминия - катализаторов синтеза полициклогексенкарбоната.

Следовало ожидать, что *бис*-положительно заряженные комплексы металлов будут образовывать нерастворимые каталитически активные композиты с полианионными соединениями. Для подтверждения этой концепции из лиганда **8a** был синтезирован и исследован ряд двухзаряженных катионных комплексов никеля(II), связанных как с моно-, так и *бис*-противоанионами (Схема 6, комплексы **10a-e**). Полученные композиты не были растворимы в большинстве органических растворителей и эпоксидов. Активность полученных гетерогенных катализаторов изучали на реакции циклоприсоединения CO_2 к окиси стирола (Табл. 8). Оказалось, что использование комплексов **10a-d** не приводит к высоким выходам продукта. Катализатор **10e** с 2,6-нафтил-*бис*-сульфонатом в качестве противоиона оказался наиболее эффективным, приводя к целевому продукту с выходом 22% (Табл. 8, оп. 5).

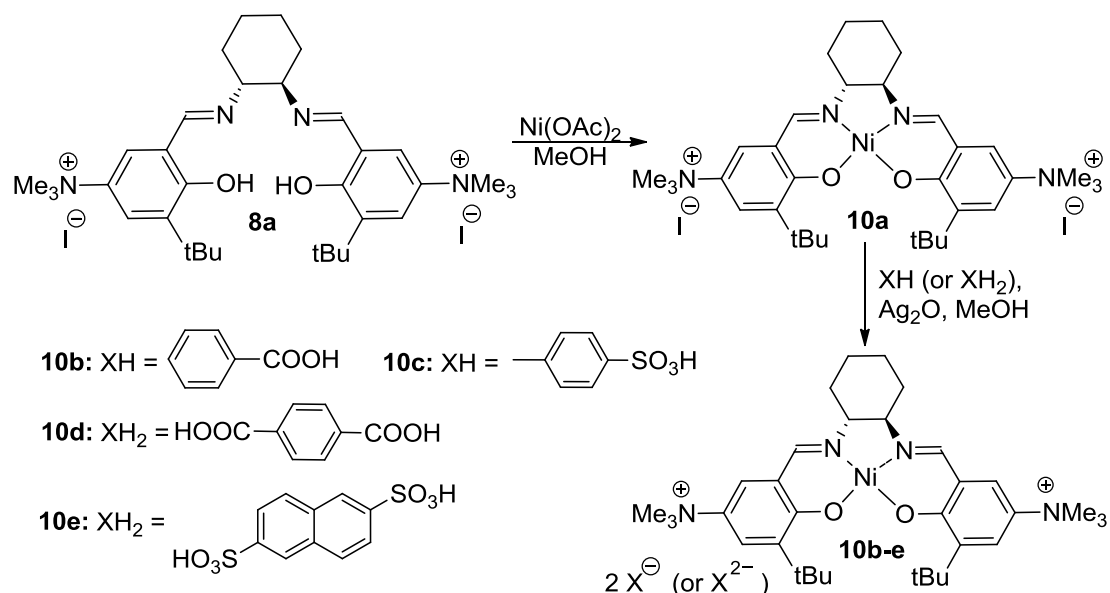


Схема 6. Синтез salenовых комплексов никеля **10a-e**.

Таблица 8. Синтез циклического карбоната из окиси стирола, катализируемого salenовыми комплексами Ni(II), **10a-c**.^a

№ опыта	Катализатор	Конверсия, % ^b	Селективность, %
1	10a	2,5	Не определена
2	10b	4	Не определена
3	10c	10	>99
4	10d	10	>99
5	10e	22	>99

^a Условия реакции: окись стирола, 2.5 мол % катализатора, 50 атм. CO₂, 50°C, 24 ч.

^b Конверсию определяли методом ¹H ЯМР.

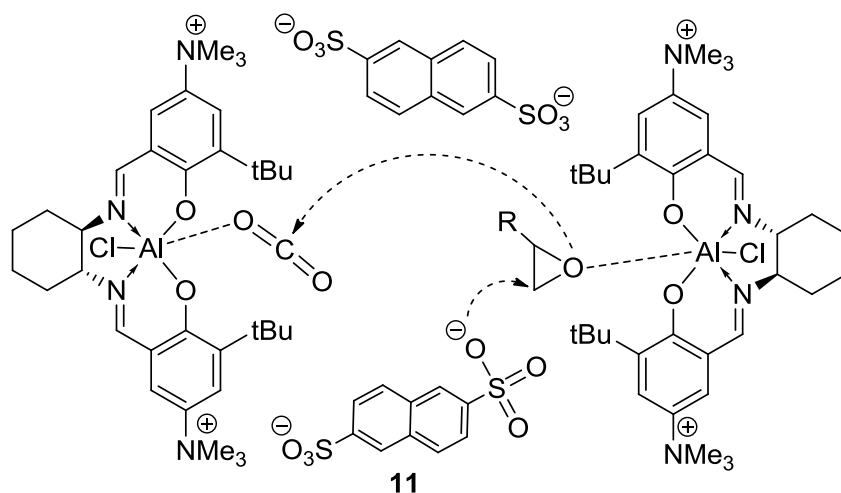


Рисунок 6. Предполагаемый механизм действия катализатора **11**.

Можно было ожидать, что активность этой гетерогенной системы возрастет при замене иона Ni(II) на ион Al(III) с тем же противоионом 2,6-нафтил-бис-сульфонатом (Рис. 6). На рисунке 6 изображён предполагаемый механизм действия

катализатора. За счёт фиксации центров льюисовской кислотности на определенном расстоянии может происходить синхронная активация ими как исходного эпоксида, так и молекулы CO₂, что должно благоприятствовать последующей нуклеофильной атаке сульфогруппы и присоединению диоксида углерода.

Таблица 9. Использование различных субстратов для синтеза циклических карбонатов из эпоксидов и CO₂ при катализе комплексом **11**.^a

№ опыта	Эпоксид	Конверсия, %
1	4i	90
2	4a	100
3	4c	100
4	4j	24
5 ^b	4i	20
6 ^c	4i	17

^a Условия реакции: 2,5 мол % **11**, 50°C, 50 атм. CO₂, 24 ч. ^b При использовании комплекса **11** из опыта № 1. ^c При использовании комплекса **11** из опыта № 5.

Полученный катализатор **11** был использован для синтеза ряда циклических карбонатов (Табл. 9), и в случае алифатических эпоксидов **4a** и **4c** наблюдалась количественная конверсия эпоксида (Табл. 9, оп. 2, 3). К сожалению, при попытке повторного использования системы **11** было зафиксировано резкое падение её активности (Табл. 9, оп. 5, 6). Если на первом каталитическом цикле удавалось получить 90% конверсии окиси стирола, то при попытке повторного использования катализатора конверсия не превышала 20% (Табл. 9, оп. 5). При этом следующее использование этого же катализатора почти не уменьшает его активность (Табл. 9, оп.6). На этом этапе трудно объяснить наблюдаемые закономерности и исследования в этом направлении продолжаются.

Очевидно, что для создания более эффективного катализатора необходимо присутствие в каталитической системе достаточно сильных нуклеофилов, например, бромид- или иодид-иона. Исходя из этого, было решено перейти от положительно заряженных саленовых лигандов к отрицательно заряженному аналогу **12** (Схема 7).

Для получения ионных композитов смешивали саленовый лиганд **12** и аммониевую соль **13b** в метаноле при различных соотношениях (от 1:1 до 1:2). Образующиеся саленовые лиганды **14b** и **14c** хорошо растворялись в метаноле. От получающегося в ходе реакции NaBr отделялись путем пропускания реакционной смеси через гель Sephadex LH-20. Схожим образом был получен саленовый лиганд **14a** (Схема 6), использовавшийся в дальнейшем для синтеза гомогенных аналогов

ионных композитов. Взаимодействием **14a-c** с Et_2Zn были синтезированы соответствующие селеновые комплексы цинка **15a-c**. Каталитические системы **15b,c** не растворялись в неполярных растворителях, воде и слабо растворялись в DMSO, а в метаноле набухали с образованием гелей.

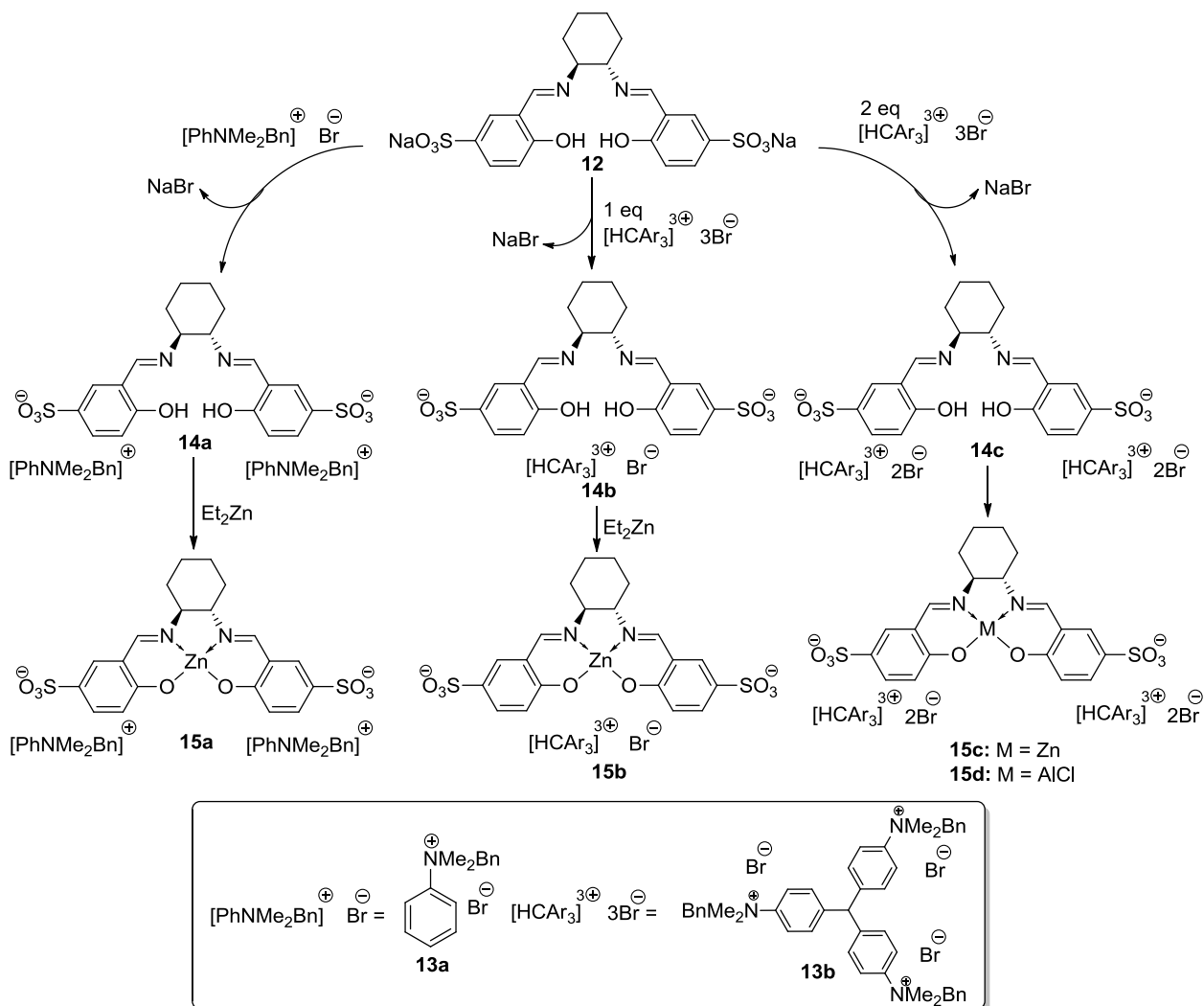


Схема 7. Синтез ионных композитов **15b-d** и их гомогенного аналога **15a**.

Активность полученных ионных композитов **15** проверяли на модельной реакции циклоприсоединения CO_2 к окиси стирола. Результаты экспериментов приведены в Таблице 10. Аммониевая соль **13a** самостоятельно не катализирует процесс даже в сравнительно жёстких условиях (Табл. 10, оп. 1). Без со-катализаторов комплекс цинка **15a** также неактивен, однако при добавлении 8 мол % **13a** в качестве со-катализатора конверсия достигла 88% (Табл. 10, оп. 2, 3). Гетерогенный аналог **15b** оказался малоактивным и приводил к 12% конверсии (Табл. 10, оп. 4). Наконец, с гетерогенным катализатором **15c** конверсия составила 38% (Табл. 10, оп. 5). Предположительно, основной вклад в повышение активности вносит увеличение

количества нуклеофильных компонент в каталитической системе **15c** (возрастает в 4 раза по сравнению с **15b**).

Таблица 10. Активность каталитических систем **15a-d** в реакции циклоприсоединения CO₂ к окиси стирола.^a

№ опыта	Катализатор (2 мол %)	Со-катализатор (8 мол)	t, °C	P (CO ₂), атм	Конверсия, %
1	-	13a	50	50	2
2	15a	-	50	50	0
3	15a	13a	50	50	88
4	15b	-	50	50	12
5	15c	-	50	50	38
6	15d	-	40	20	100
7 ^b	15d	-	40	20	25
8 ^c	15d	-	40	20	23

^a Реакции проводились в течение 24 часов. ^b При использовании комплекса **15d** из опыта 6. ^c При использовании комплекса **15d** из опыта 7.

При повторном использовании катализатора **15c** активность системы в реакции уменьшалась незначительно, то есть полученная каталитическая система **15c** оказалась стабильна, несмотря на сравнительно жёсткие условия протекания реакции (Табл. 11, оп. 2-5). Уменьшение каталитической активности системы можно приписать механическим потерям катализатора.

Таблица 11. Эксперименты по повторному использованию катализатора **15c**.^a

№ опыта	Конверсия, %
1	38
2 ^b	35
3 ^b	33
4 ^b	29
5 ^b	26

^a Условия реакции: чистая окись стирола, 2 мол% **15c**, 50 атм. CO₂, 50°C, 24 ч. ^b При использовании комплекса **15c** из предыдущего опыта.

Гетерогенный комплекс алюминия **15d**, оказался более активным, количественный выход стиролкарбоната достигался при 20 атм. CO₂ и 40°C (Табл. 10, оп. 6). К сожалению, при попытке повторного использования катализатор **15d** оказывается малоактивен (Табл. 10, оп. 6-8), то есть возникли те же проблемы со стабильностью каталитической системы, которые наблюдались в случае катализатора **11**.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показана каталитическая активность систем полиол-стабильный карбокатион в синтезе циклических карбонатов, исходя из эпоксидов и CO₂. Исследован механизм реакции при использовании дейтерозамещенных эпоксидов.

2. Разработаны новые каталитические системы синтеза циклических карбонатов на основе хиральных стереохимически инертных комплексов кобальта(III), так называемых «замаскированных кислот Бренстеда».

3. Синтезированы бифункциональные саленовые комплексы алюминия с четвертичными аммонийными солями, напрямую соединенными с ароматическим кольцом. Изучена субстратная специфичность этих катализаторов в синтезе различных циклических карбонатов. Обнаружено, что в случае дизамещенных эпоксидов продуктами реакции присоединения CO₂ являются поликарбонаты.

4. Проведен синтез гетерогенной ионной сетки на основе бис-сульфо-саленового комплекса цинка и поликатиона на основе замещенного трис-(триалкиламино)трифенилметана. Полученная каталитическая система могла использоваться до пяти раз без потери активности.

Основное содержание диссертации изложено в следующих **публикациях**:

Статьи в журналах

1. Y.A. Rulev, Z.T. Gugkaeva, V.I. Maleev, M. North, Y.N. Belokon. Robust bifunctional aluminium–salen catalysts for the preparation of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2015. – V. 11. – P. 1614–1623.

2. Y.A. Rulev, V.A. Larionov, A.V. Lokutova, M.A. Moskalenko, O.L. Lependina, V.I. Maleev, M. North, Y.N. Belokon. Chiral Cobalt(III) Complexes as Bifunctional Brønsted Acid–Lewis Base Catalysts for the Preparation of Cyclic Organic Carbonates // *ChemSusChem.* – 2016. – V. 9 (2). – P. 216–222.

3. Y.A. Rulev, Z.T. Gugkaeva, A.V. Lokutova, V.I. Maleev, A.S. Peregudov, X. Wu, M. North, Y.N. Belokon. Carbocation/Polyol Systems as Efficient Organic Catalysts for the Preparation of Cyclic Carbonates // *ChemSusChem.* – 2017. Published online 16 November 2016. DOI: 10.1002/cssc.201601246.

Тезисы докладов

1. Ю.А. Рулев, В.И. Малеев, Ю.Н. Белоконь. Полимерные сетки на основе хиральных металлокомплексов, Winter School of Organic Chemistry (WSOC 2015), Красновидово, Россия, 18-21 января **2015**.

2. Ю.А. Рулев, В.И. Малеев, Ю.Н. Белоконь. Стереохимически инертные комплексы кобальта (III) как катализаторы утилизации CO₂, Winter School of Organic Chemistry (WSOC 2016), Красновидово, Россия, 16-21 января **2016**.

3. Y.A. Rulev, Z.T. Gugkaeva, V.I. Maleev, Y.N. Belokon. New catalytic systems for the preparation of cyclic organic carbonates, 17th Tetrahedron Symposium, Sitges, Spain, 28th of June-1st of July **2016**.