

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНЖЕНЕРНЫЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

ВТЮРИНА ЕЛИЗАВЕТА СЕРГЕЕВНА

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВ И
МЕТИЛАЛЮМОКСАНА В РЕАКЦИЯХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
С ИЗОБУТИЛАЛАНАМИ

Выполнил:

Студент 4 курса очной формы обучения

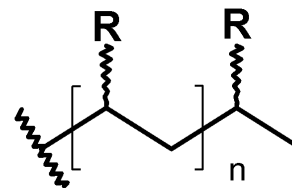
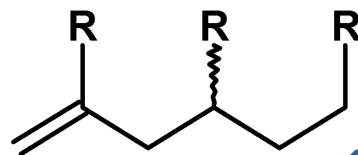
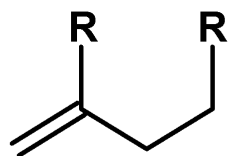
Направления 04.03.02

Химия, физика и механика материалов

Профиль

«Медицинские и биоматериалы»

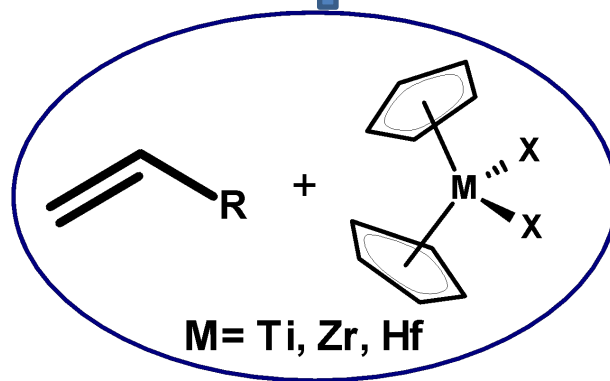
η^5 -Комплексы металлов подгруппы Ti в реакциях полимеризации и функционализации алкенов с помощью Al-органических соединений



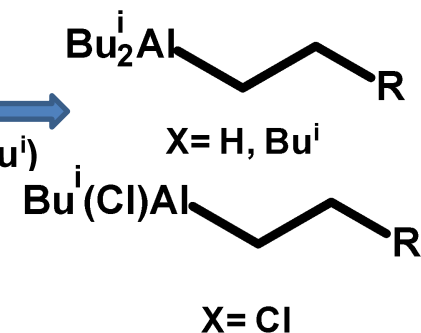
MAO or $B(C_6F_5)_3$
 $XAlBu^i_2$

Ziegler K. 1950;
Asinger F. 1967;
Sato F. 1976;
Ashby E. 1979;
Джемилев У.М. 1980;
Negishi E. 1980

гидрометаллирование

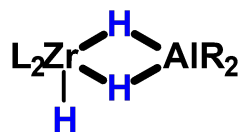


$XAlBu^i_2$
(X = H, Cl, Bu^i)

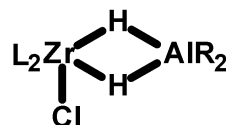


Breslow D., 1957
Kaminsky W., 1976,
P. C. Wailes, 1972,
L. I. Shoer, 1977,
Brintzinger H.-H., 1998,
C. Götz, 2002,
L. V. Parfenova, 2005,
S. M. Baldwin, 2008,
Nifant'ev I.E., 2015,
N. M. Weliange, 2015

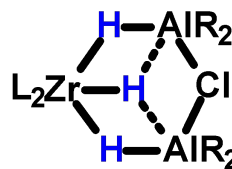
Известные Zr,Al- гидридные комплексы активные интермедиаты реакций гидроалюминирования, олиго- и полимеризации алкенов-1:



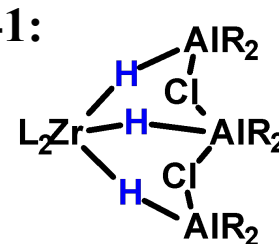
R = Bu^i , L = $Me_2Si(2-Me_3Si-4-Bu^iC_5H_2)_2$,
 $Me_2Si(3-Bu^iC_5H_3)_2$



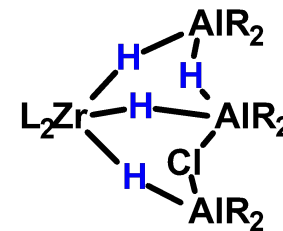
L = $Me_2Si(Ind)_2$, $C_2H_4(Ind)_2$,
 $C_2H_4(THInd)_2$, $Me_2C(C_5H_4)_2$,
 $Me_2Si(C_5H_4)_2$, etc.



R = Bu^i , L = Cp, CpMe, Ind;
L₂ = *rac*- $Me_2C(Ind)_2$,
rac- $Me_2Si(Ind)_2$, *rac*- $C_2H_4(Ind)_2$



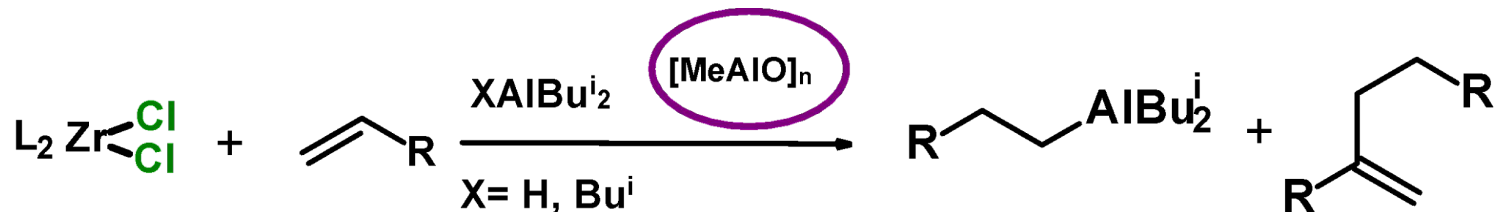
R = Bu^i , Octⁿ
L = Cp, $Bu^nC_5H_4$, 1,2- $Me_2C_5H_3$,
 $Me_3SiC_5H_4$;



R = Bu^i , L = Cp, CpMe

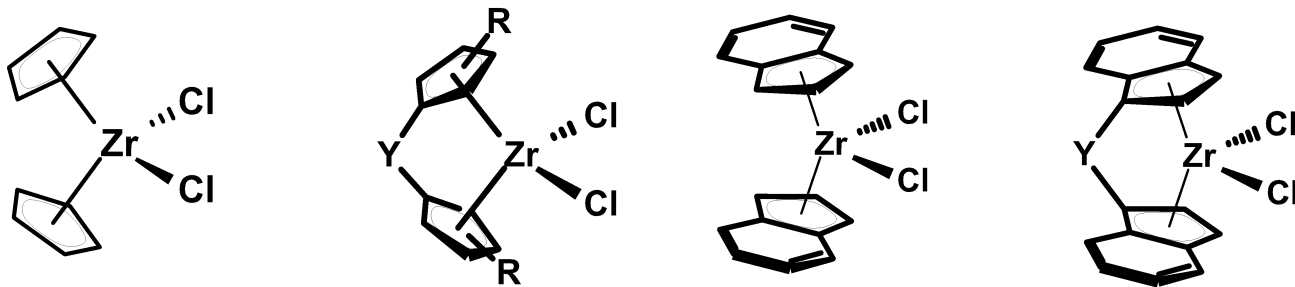
Цель работы

- изучение реакций алкенов-1 с изобутилаланами $XAlBu^i_2$ ($X= H, Bu^i$), катализируемых η^5 - комплексами атомов переходных металлов IV подгруппы, в присутствии активатора метилалюмоксана

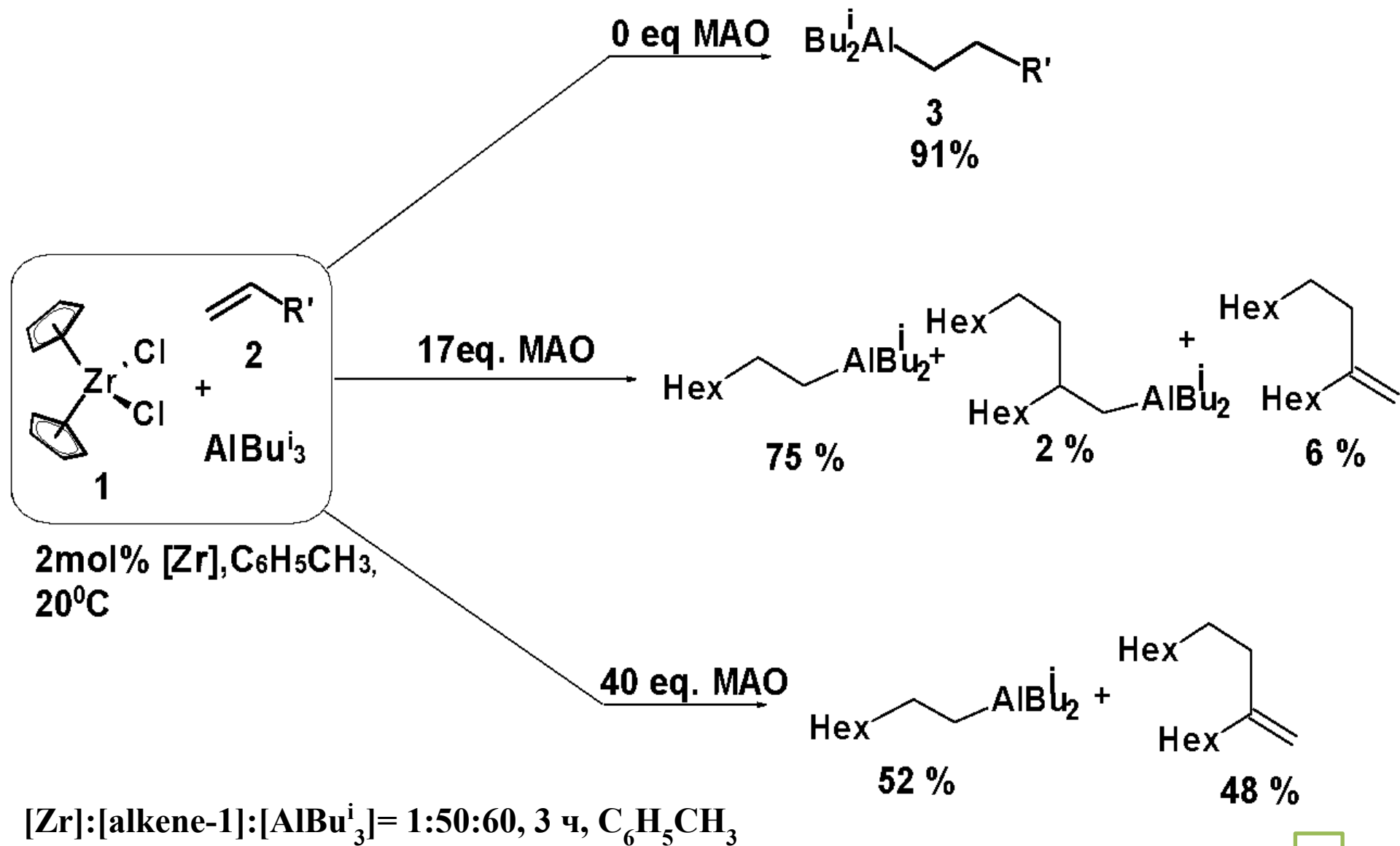


Задачи:

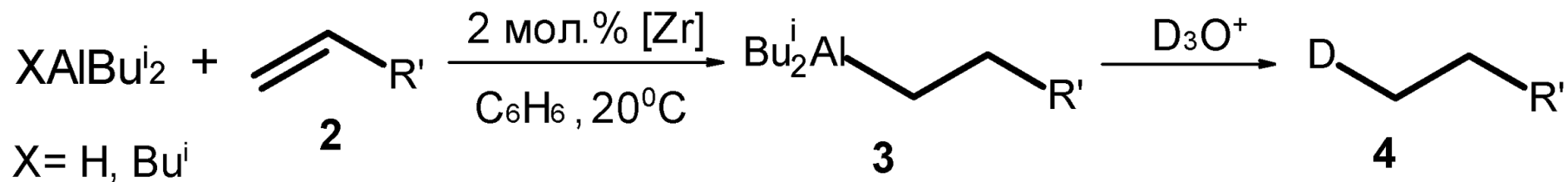
- изучение хемоселективности реакции алкенов с изобутилаланами $XAlBu^i_2$ ($X= H, Bu^i$), катализируемых η^5 -комплексами Zr и Hf, в присутствии активатора метилалюмоксана.
- Исследование влияния различных факторов – структуры катализатора, АОС, условий реакции на активность и хемоселективность систем L_2ZrCl_2 - АОС – MAO-алкен-1.



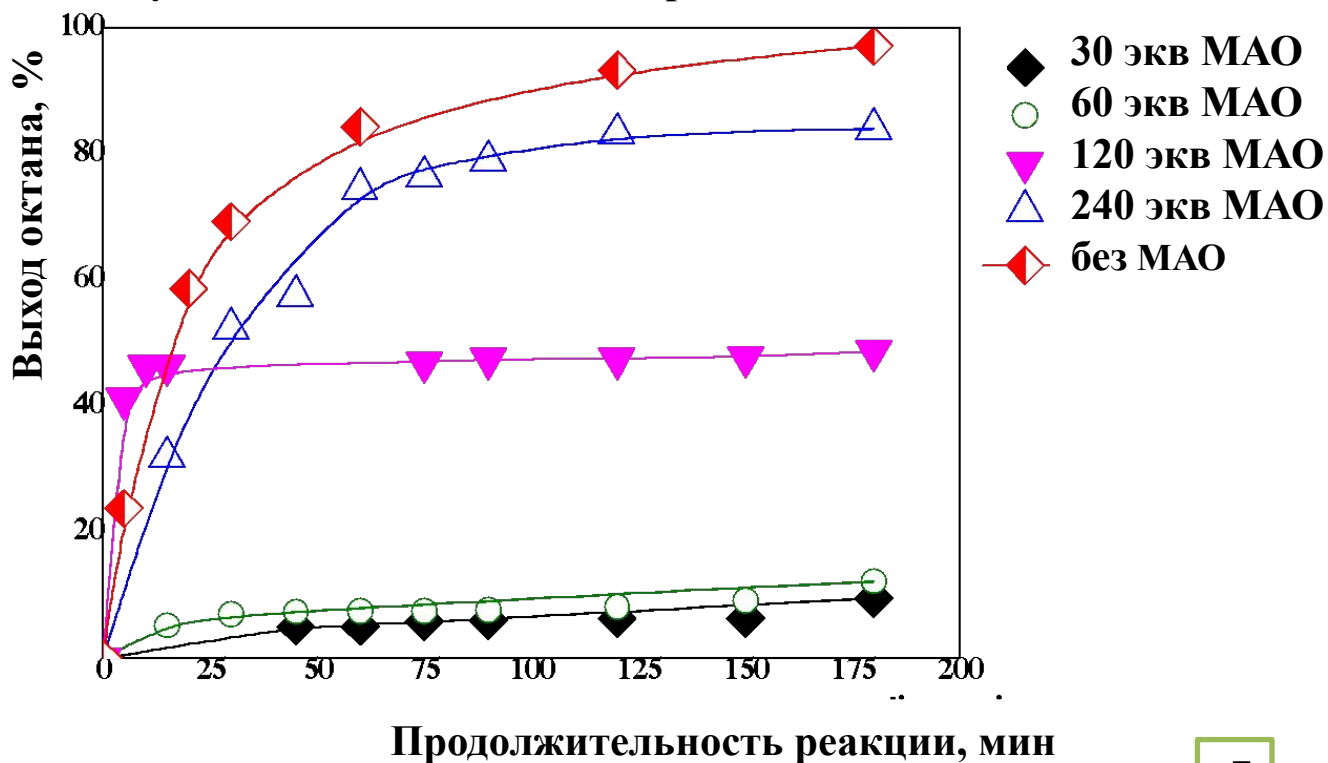
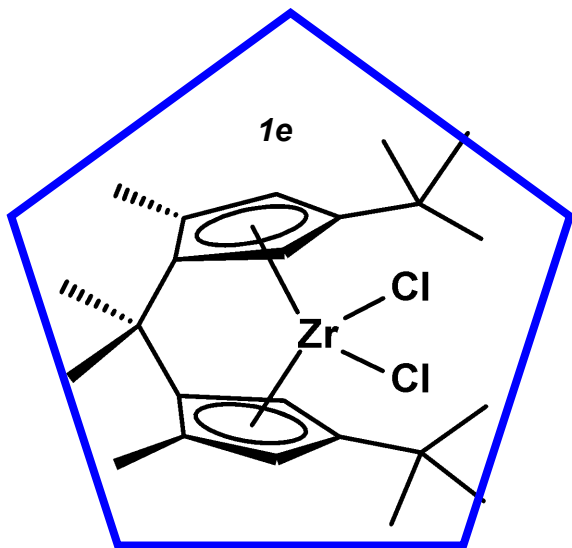
Реакция октена-1 с AlBu^i_3 , катализируемая Cr_2ZrCl_2 и MAO



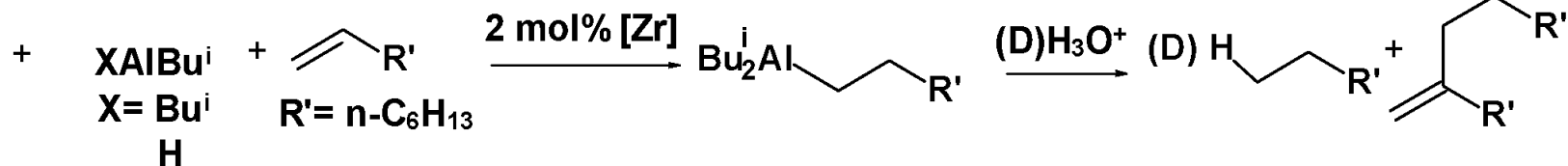
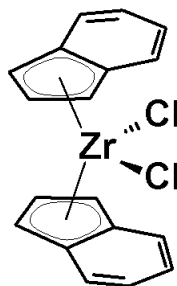
Каталитическое действие $rac\text{-Me}_2\text{C}(2\text{-Me-4-Bu}^t\text{-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$ в реакции гидроалюминирования алкенов



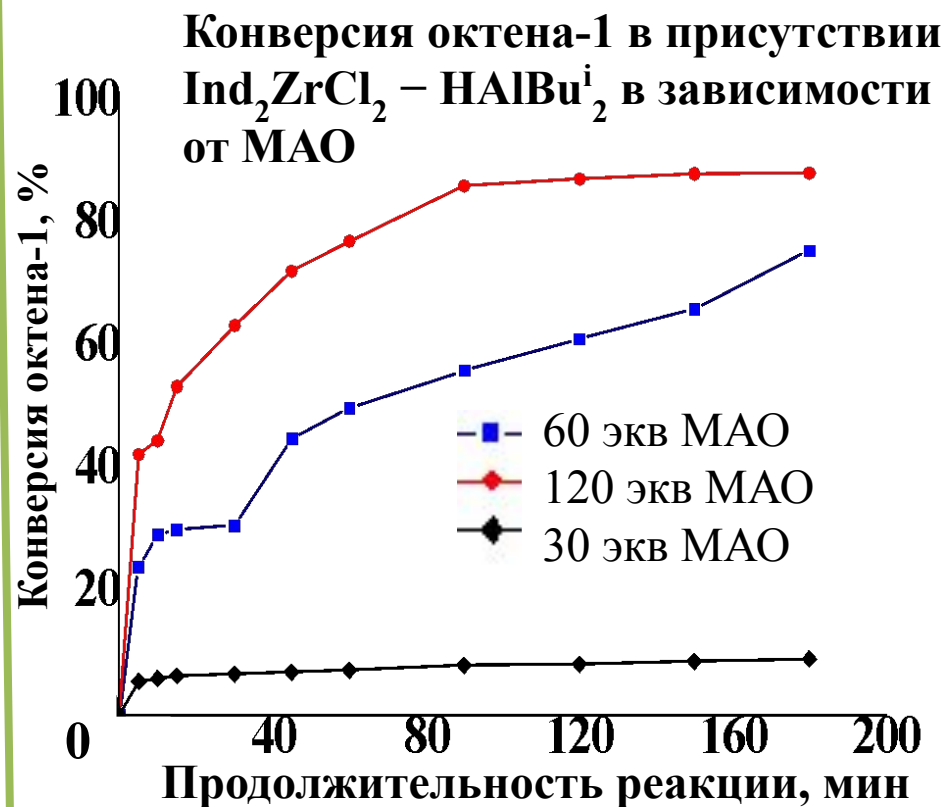
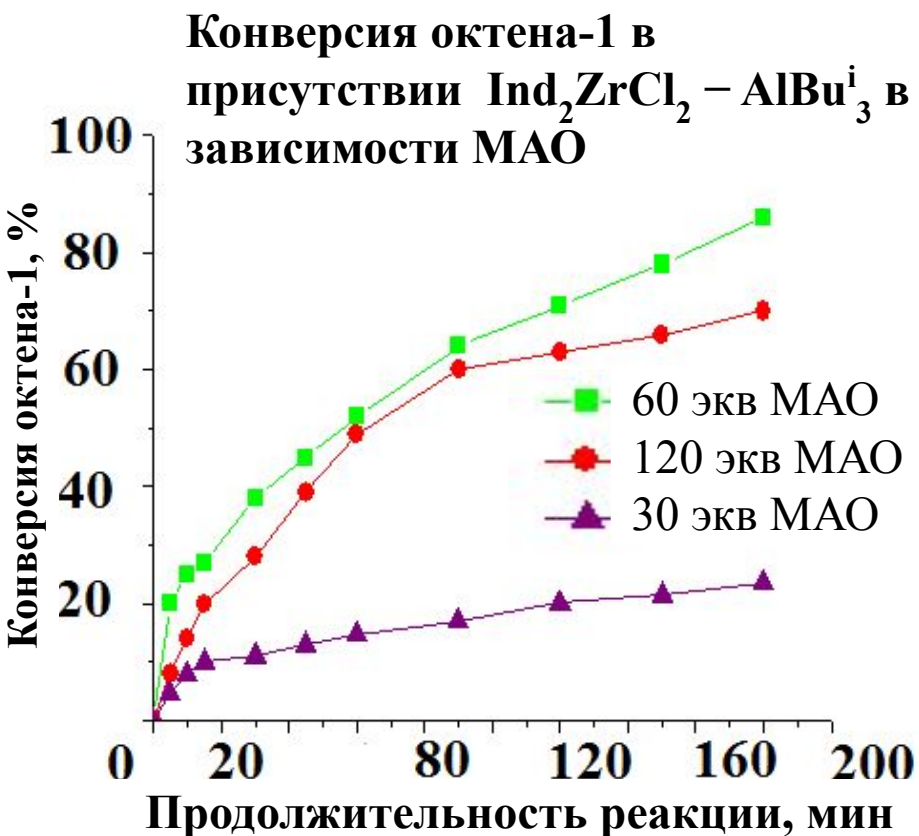
Выход продуктов реакции гидроалюминирования октана-1 в каталитической системе $rac\text{-Me}_2\text{C}(2\text{-Me-4-Bu}^t\text{-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-MAO}$ в толуоле в зависимости от содержания MAO



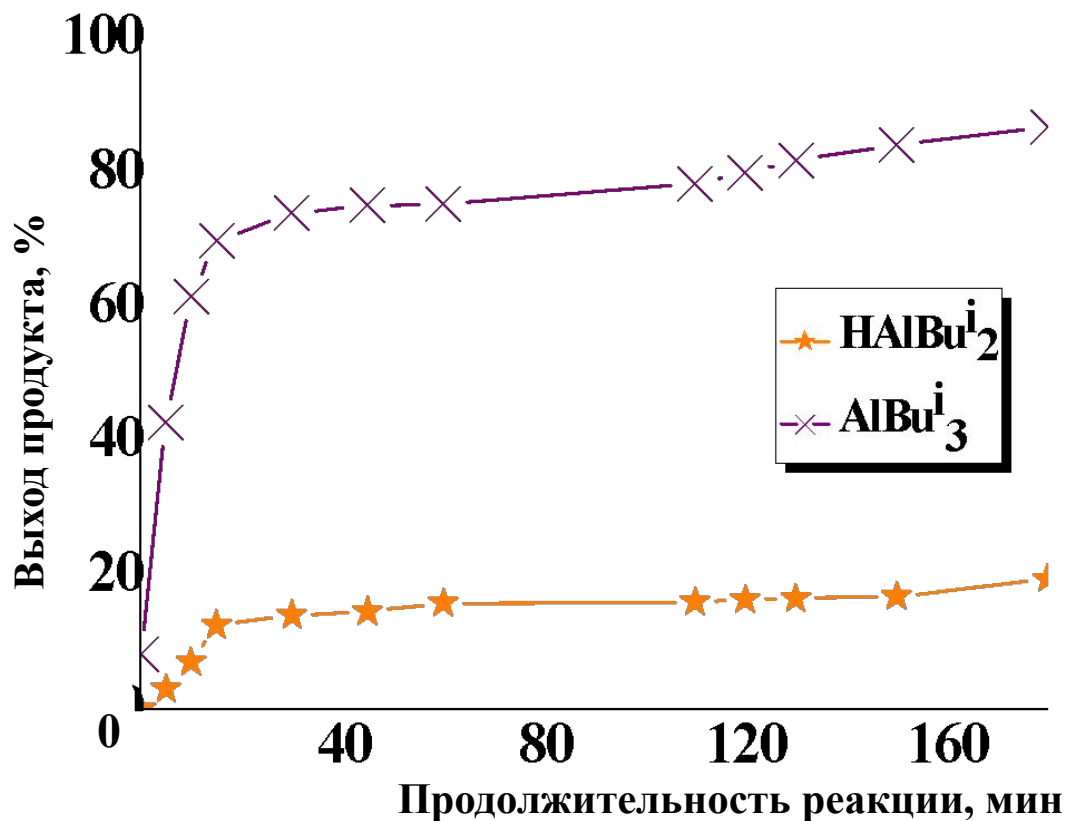
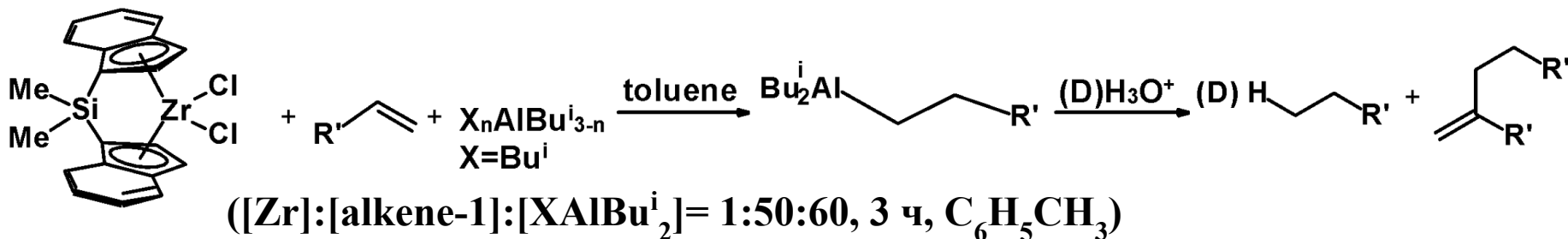
Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$, катализируемая Ind_2ZrCl_2 и MAO



$[Zr]:[XAlBu^i_2]:[alkene]:[MAO]=$
1:60:50:60-120,

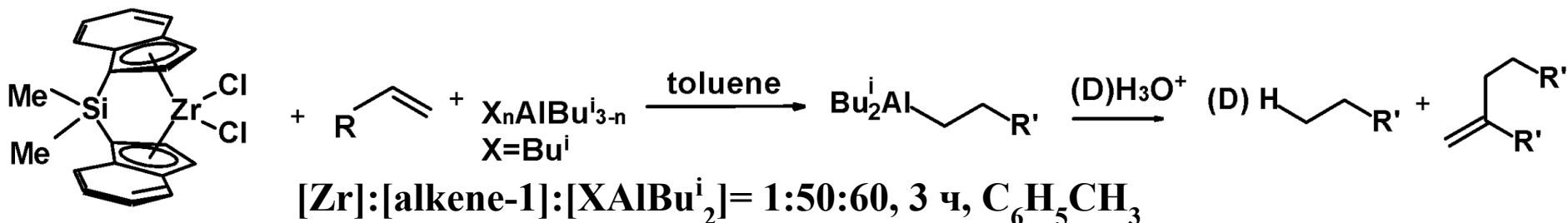


Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$, катализируемая $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ и MAO

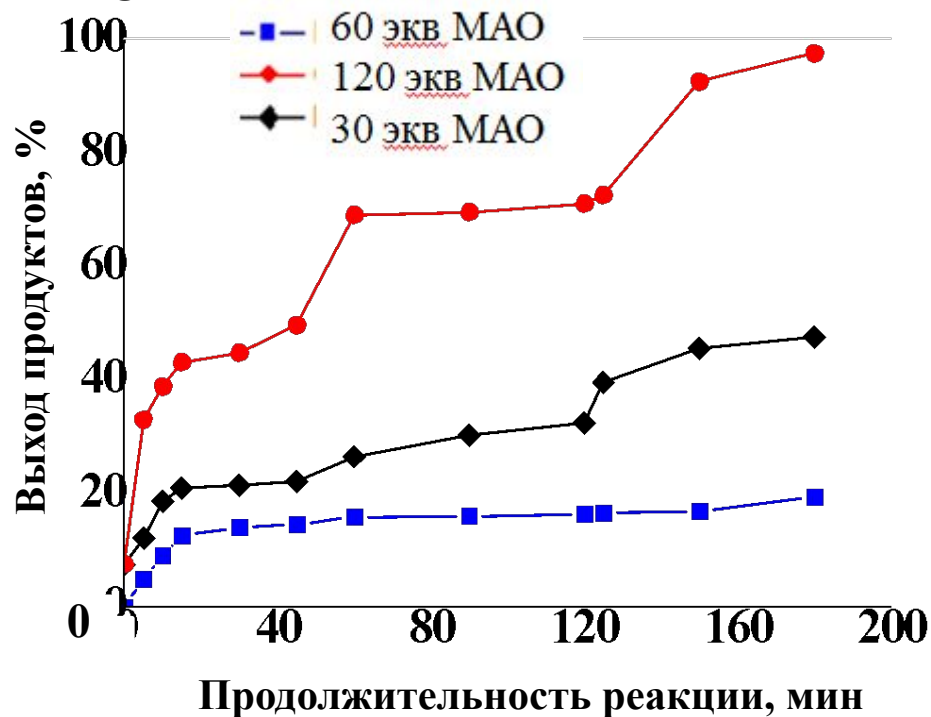


Выход продуктов гидроалюминирования октена-1 в присутствии системы на основе $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ и $XAlBu^i_2$ ($X=H, Bu^i$) в присутствии 60 экв MAO.

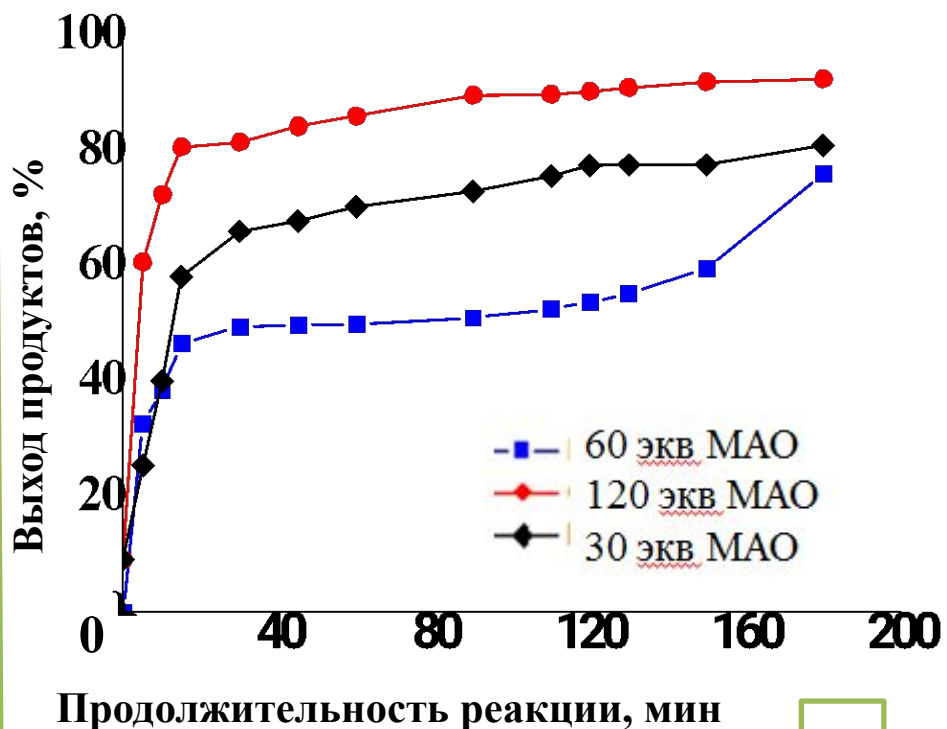
Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$, катализируемая $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ и MAO



$Me_2SiInd_2ZrCl_2 - HAlBu^i_2$ в присутствии MAO

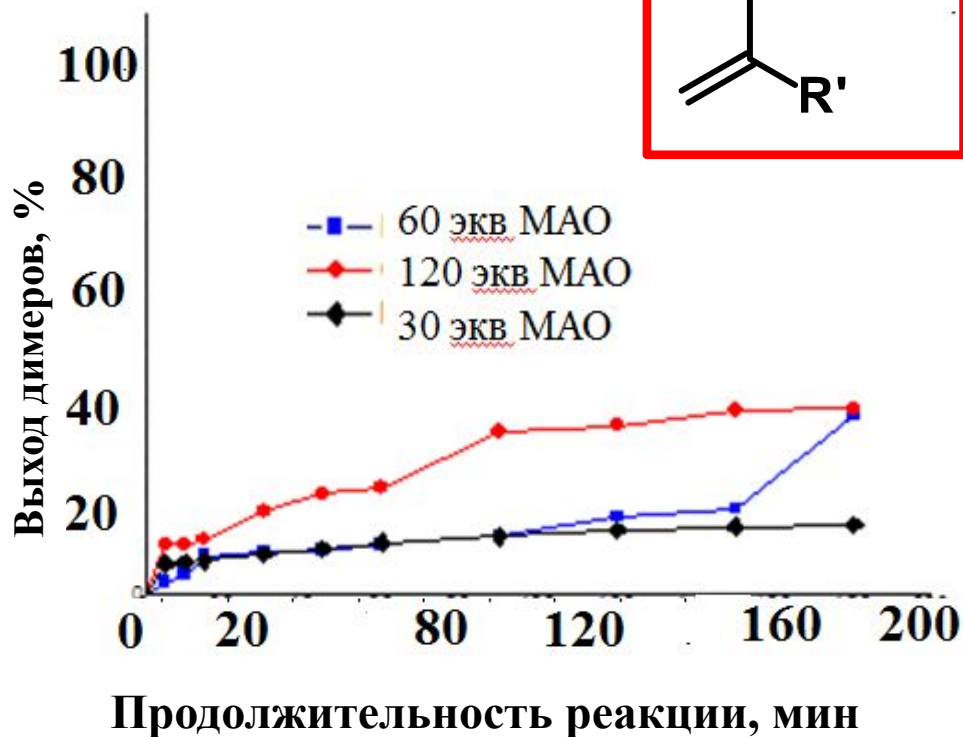
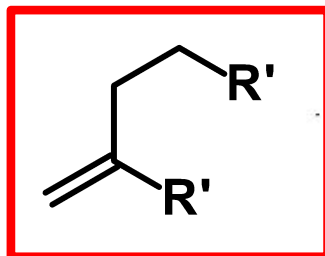


$Me_2SiInd_2ZrCl_2 - AlBu^i_3$ в присутствии MAO

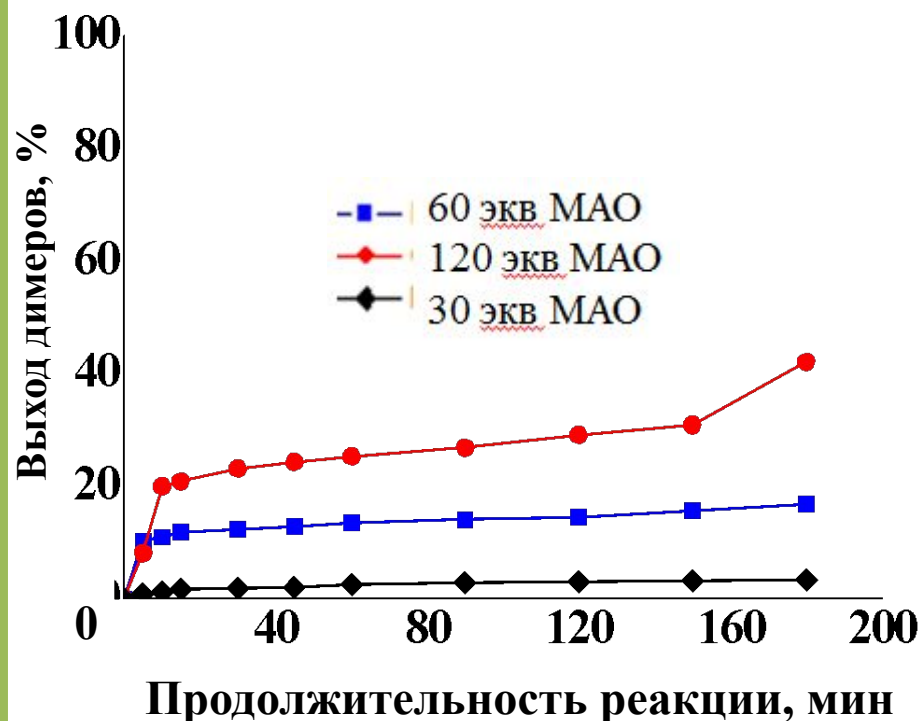


Каталитические системы на основе $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ и XAlBu_2 ($\text{X}=\text{H}, \text{Bu}^i$)

Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}_3$ в зависимости от концентрации MAO.



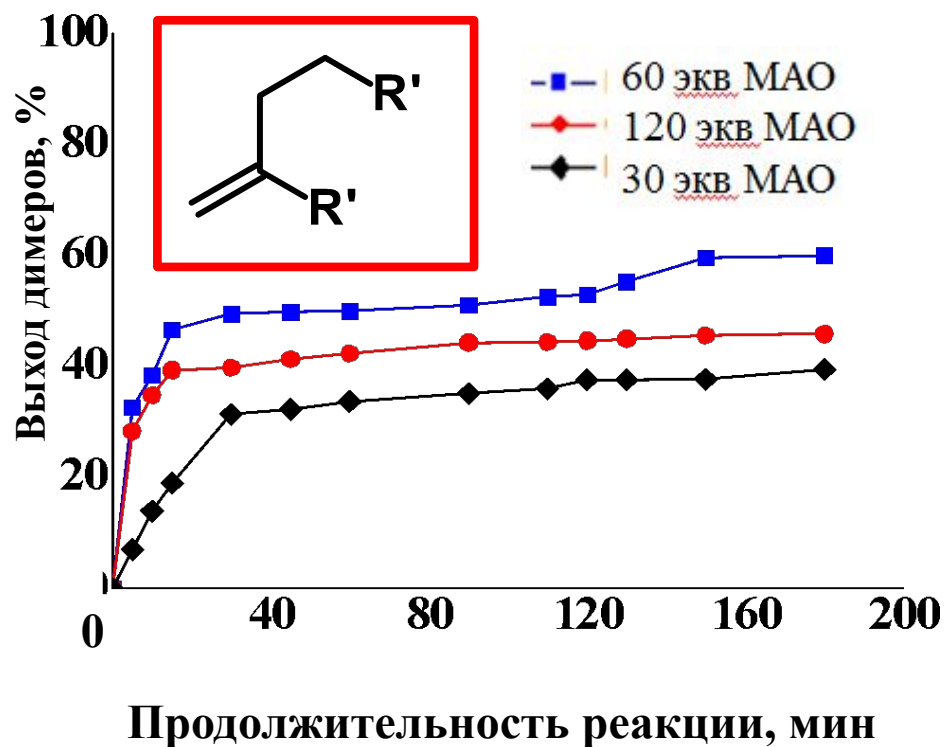
Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}_2$ в зависимости от концентрации MAO.



Каталитические системы на основе $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ и XAlBu^i_2 ($\text{X}=\text{H}, \text{Bu}^i$)

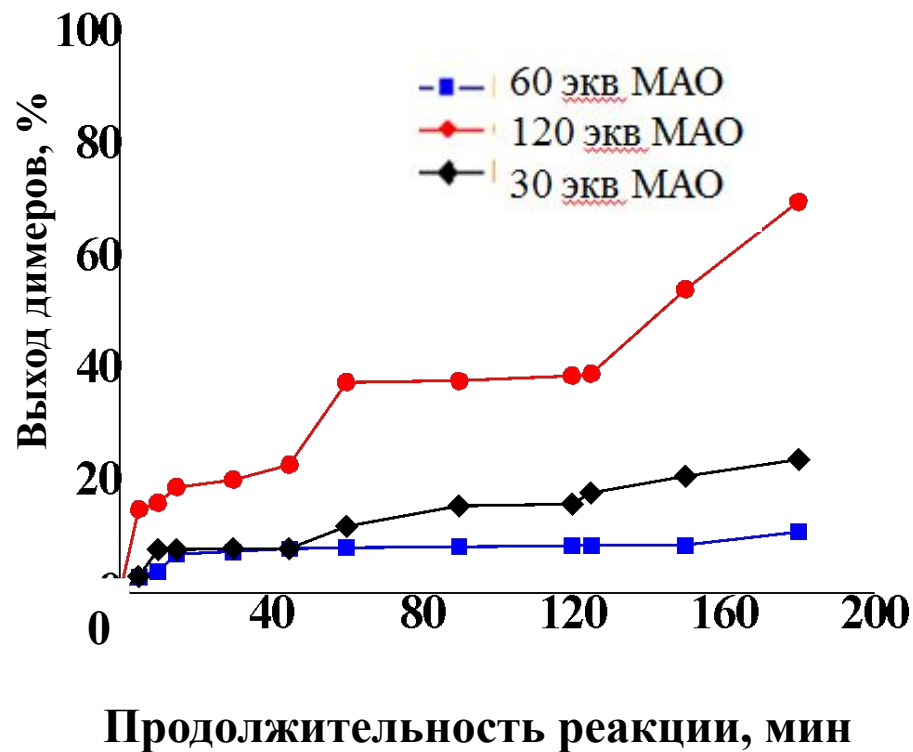
Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы

$\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_3$ в зависимости от MAO.

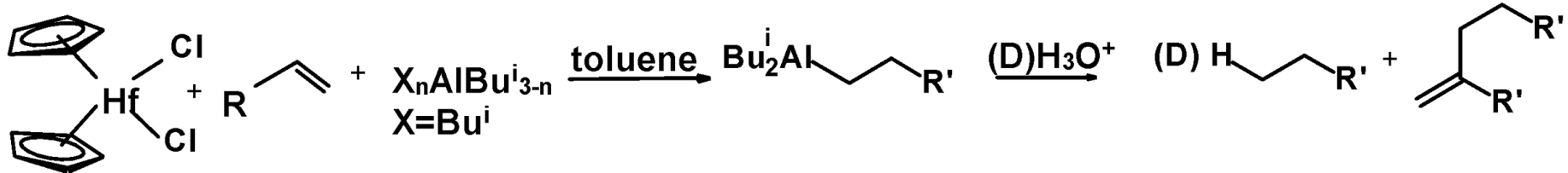


Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы

$\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ в зависимости от MAO.

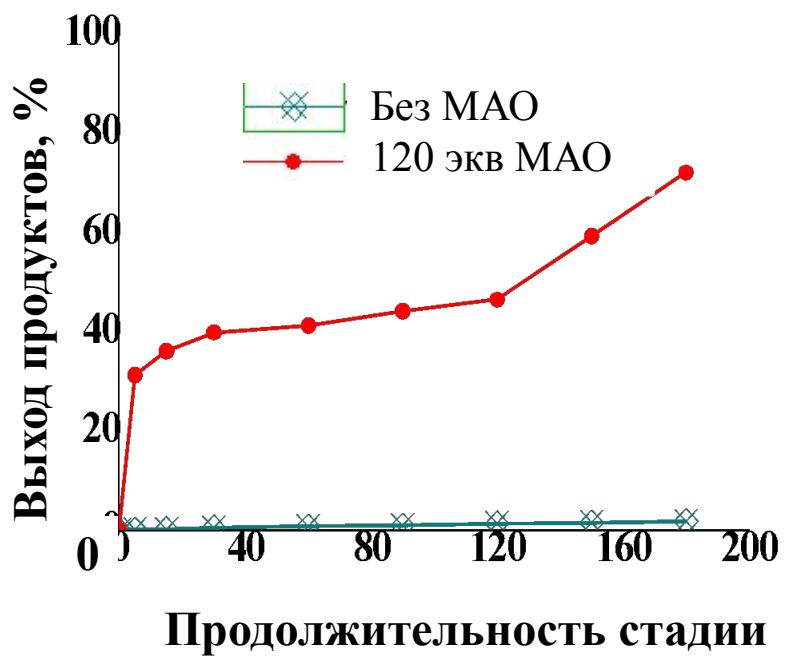


Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$, катализируемая Cp_2HfCl_2 и MAO

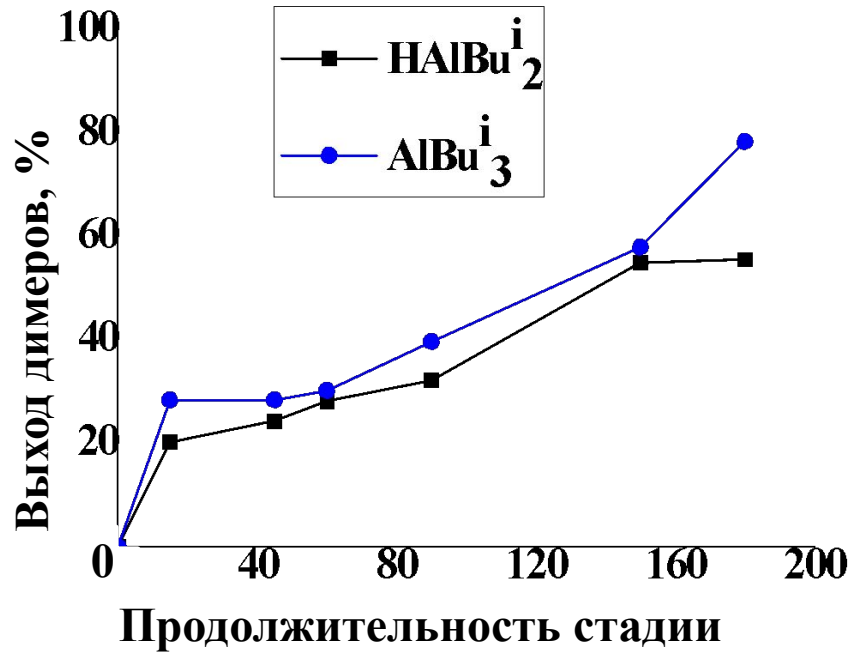


$([Hf]:[alkene-1]:[XAlBu^i_2]:[MAO]) = 1:50:60:240, 3 \text{ ч, } C_6H_5CH_3$

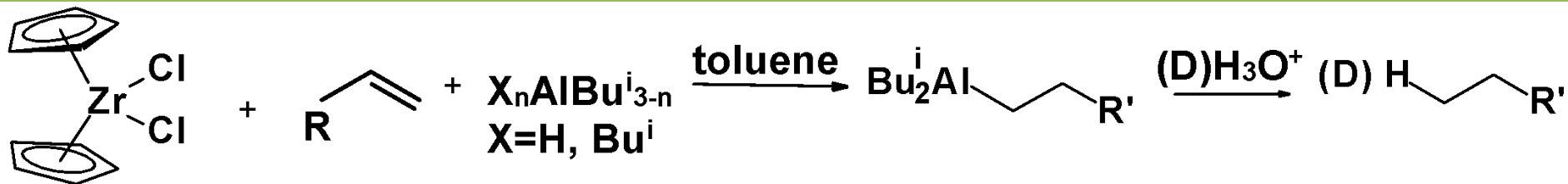
Выход продуктов реакции октена-1 с $AlBu^i_3$ в присутствии Cp_2HfCl_2 .



Выход продуктов (димеров) реакции октена-1 с $XAlBu^i_2$ ($X=H, Bu^i$) в присутствии Cp_2HfCl_2 и 240 экв MAO



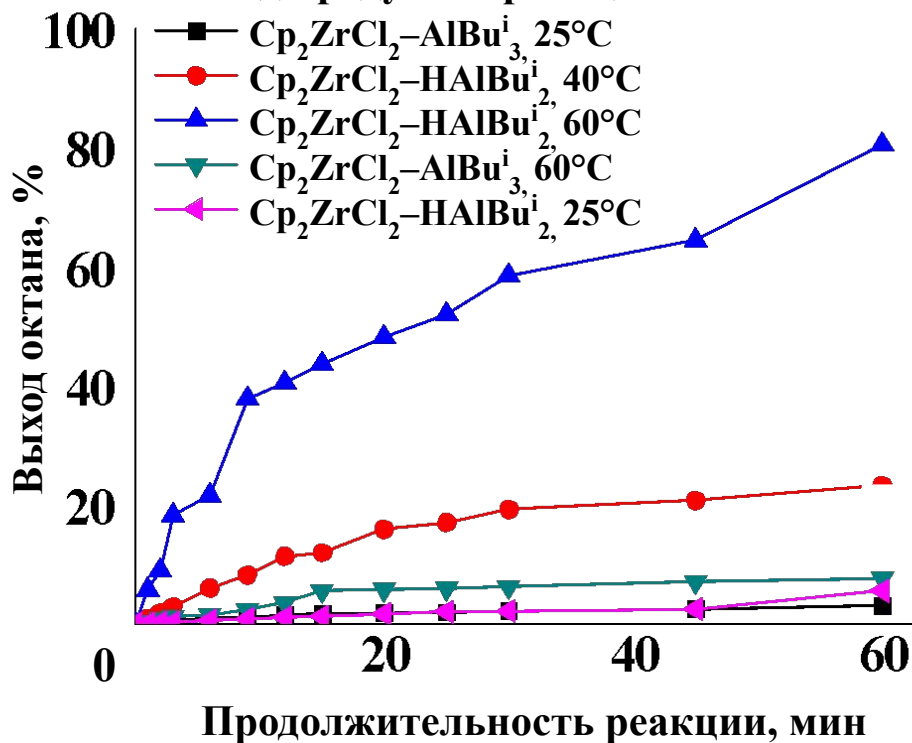
Реакция гидроалюминирования непредельных соединений с помощью $X_nAlBu^i_{3-n}$ ($X=H, Bu^i$) в присутствии циклопентадиенильных комплексов Zr в зависимости от условий реакции.



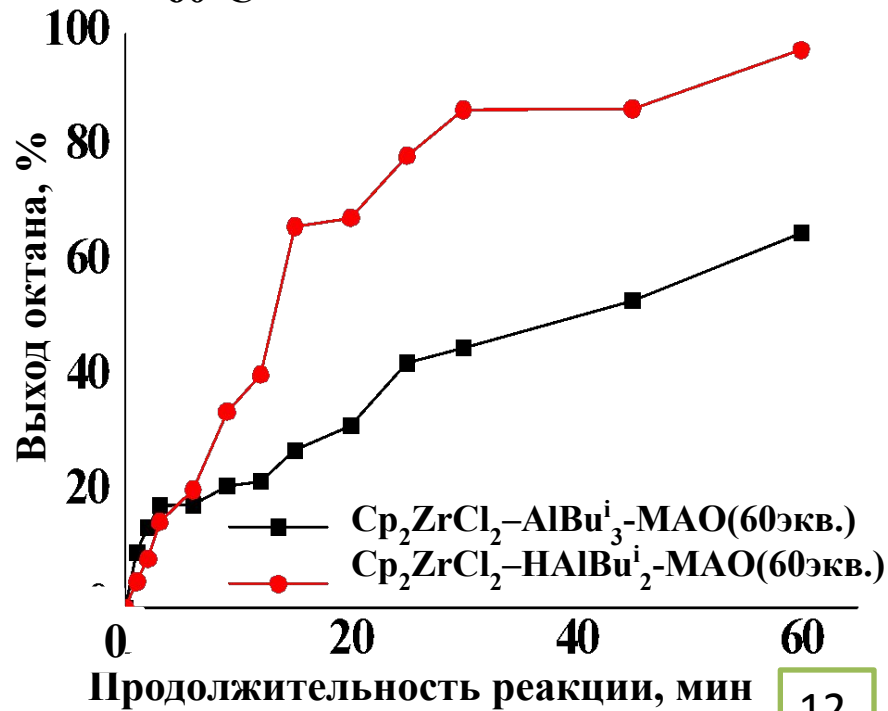
$[\text{Zr}]:[\text{XAlBu}^i_2]:[\text{alkene-1}]:[\text{MAO}]=1:100:100:0-60$

$t= 25, 40, 60^\circ\text{C}$

Выход продуктов реакции октена-1

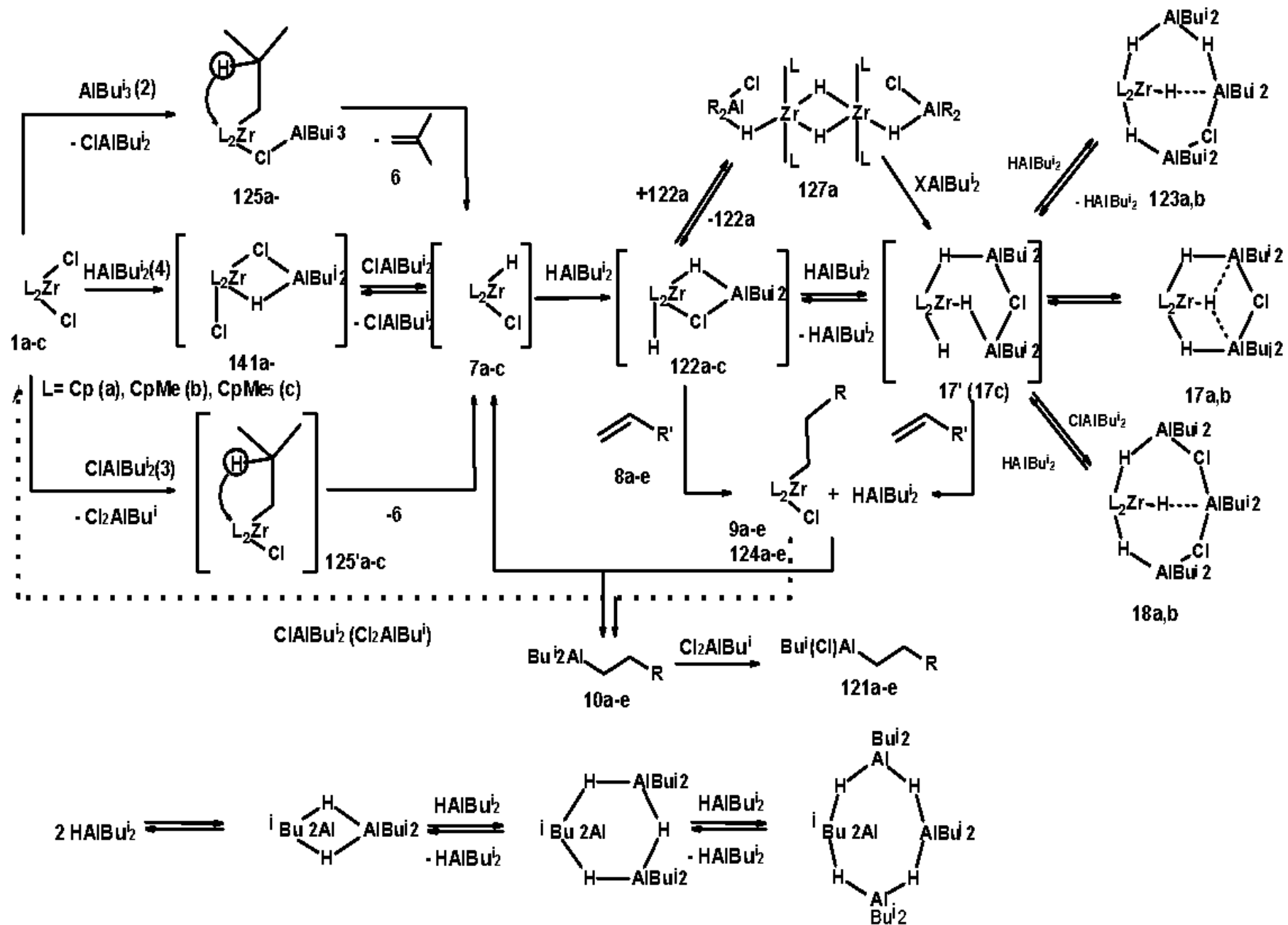


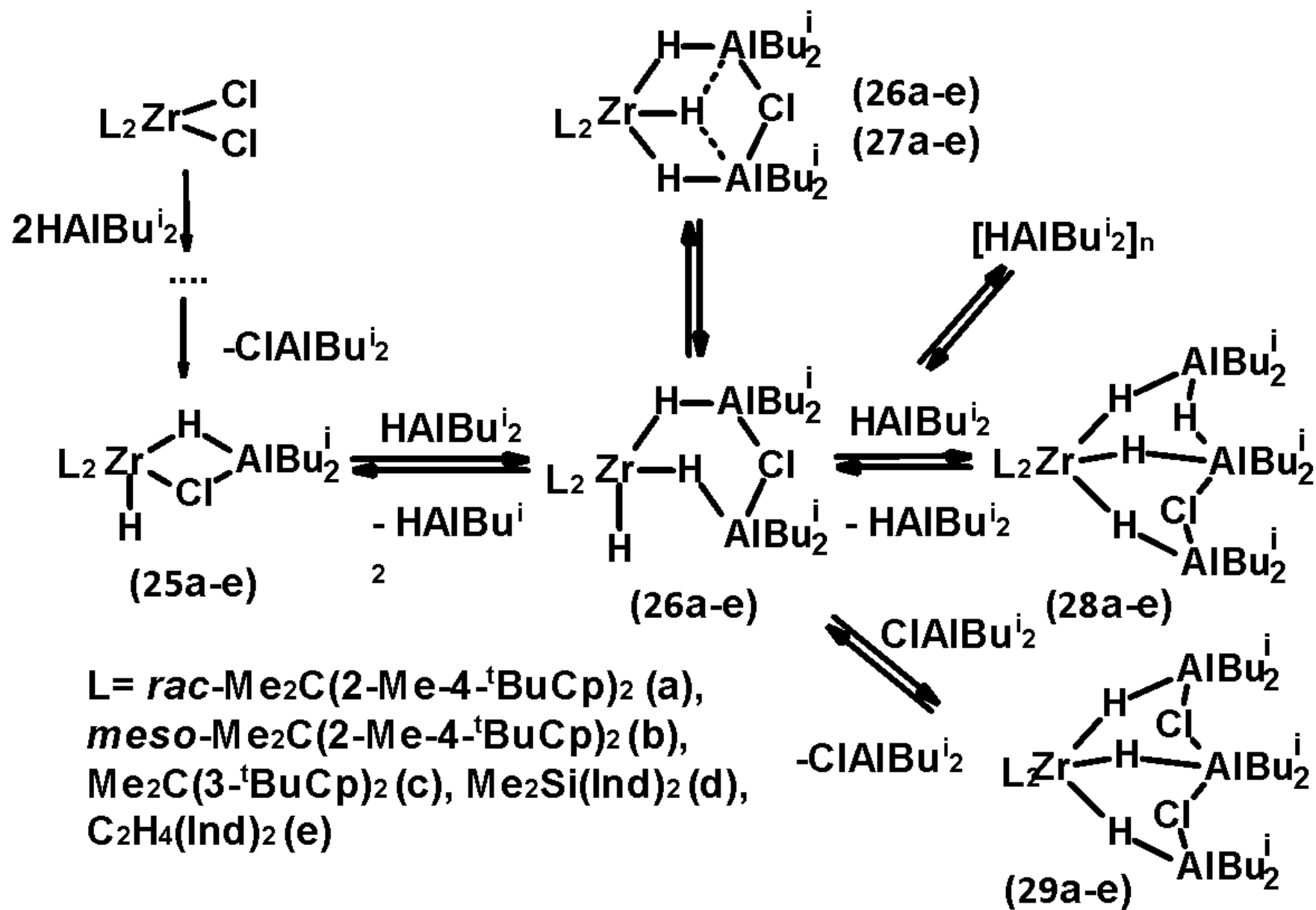
Выход продуктов реакции октена-1 при 60°C



Выводы

- Установлено, что в реакциях алкенов с изобутилаланами $XAlBu^i_2$ ($X=H, Bu^i$), катализируемых η^5 -комплексами Zr и Hf, могут протекать процессы как гидроалюминирования, так и димеризации α -олефинов. Каталитическая активность в направлении димеризации повышается при переходе от циклопентадиенильных к инденильным лигандам в составе η^5 -комплекса Zr.
- Было показано, что метилалюмоксан в составе каталитических систем на основе циклопентадиенильных и инденильных комплексов Zr и изобутилаланов $XAlBu^i_2$ ($X=H, Bu^i$) приводит к ускорению реакции, проходящей с образованием продуктов гидроалюминирования непредельных соединений и ненасыщенных димеров.
- Выявлено, что при замене атома переходного металла на Hf в составе η^5 -комплекса каталитическая система становится неактивной по отношению к алкену. Применение избытка MAO (120-240 экв) активизирует данные системы с преобладанием направления димеризации алкена-1.
- Показано, что увеличение содержания исходных субстратов (алкена и изобутилаланов) по отношению к Zr приводит к уменьшению каталитической активности системы. Повышение температуры в данных условиях приводит к преобладанию продуктов гидроалюминирования. Добавление MAO при повышенной температуре ускоряет реакцию гидроалюминирования (выход октана до 98% за 1 час).





Структура MAO

$$M_w \approx 700-20000$$

г/моль

(Sinn H., 1995;
Stellbrink J., 2007)

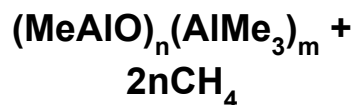
Теоретическое
моделирование

(Zakharov I.I., 1999;
Zurek E., 2004;
Zurek E., 2014;
Linnolahti M., 2014;
Linnolahti M., 2015)

$$V_h \approx 2720-3490$$

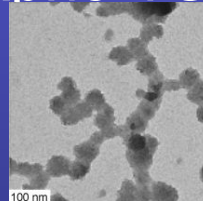
Å³

(Eilertsen J.L., 2004;
Rocchigiani L., 2013)



ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁷Al

Крио-ТЭМ



(Zijlstra H.S., 2015)

МС:

ионные пары
[Me₂Al][(MeAlO)_x
(AlMe₃)_yMe]
(Trefz T.K., 2013)



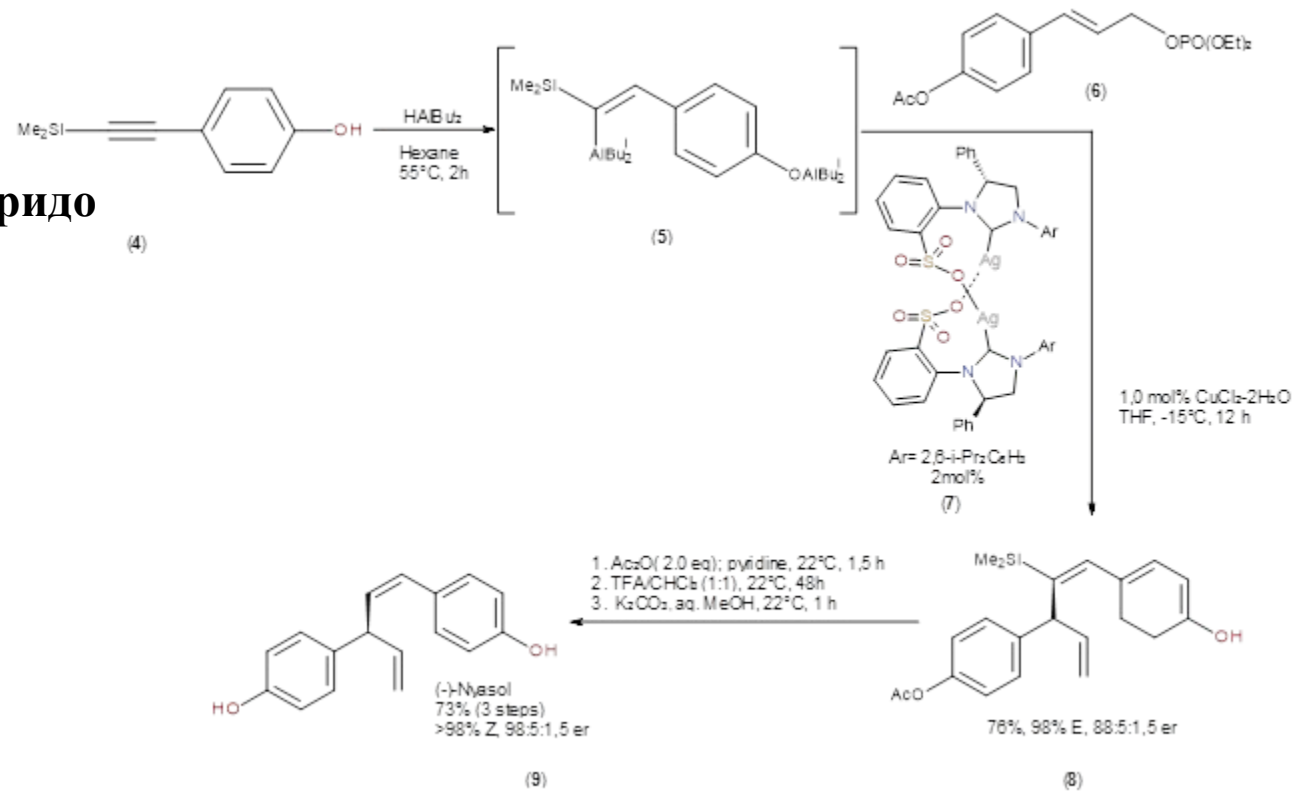
H. Sinn



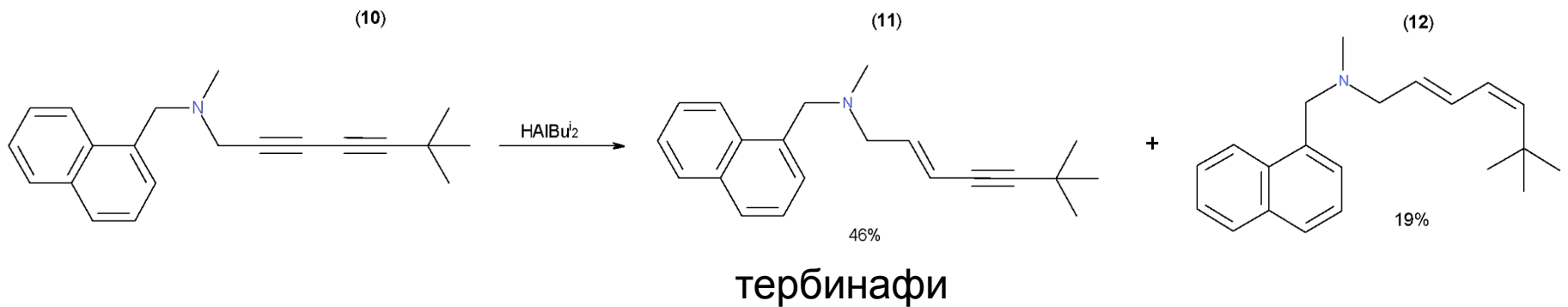
W. Kaminsky

1976 г., (MAO =
[-Al(CH₃)O-]_n (n= 4-30)
+ 30%AlMe₃)

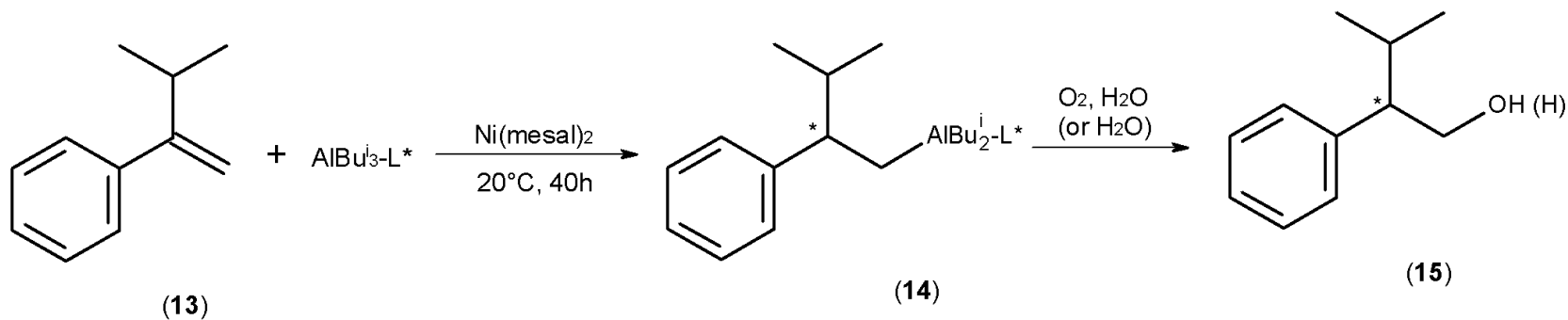
Ховейда сообщил о применении реакций силилацетиленов (4) с диизобутилалюминийгидридом в энантиоселективном синтезе (-)-nyasol



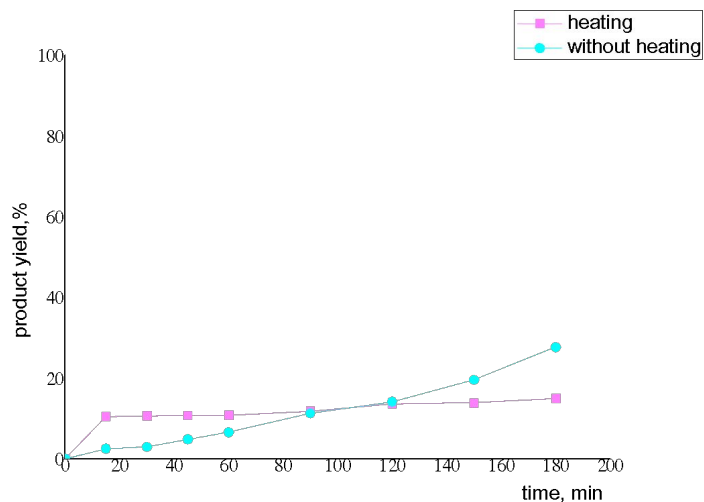
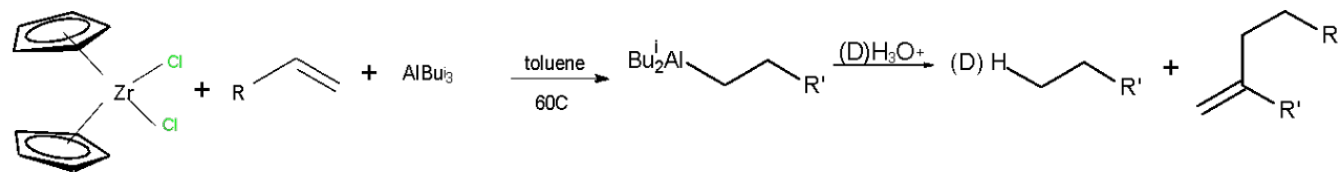
Важным применением транс-гидроалюминирования является получение мощного противогрибкового тербинафина



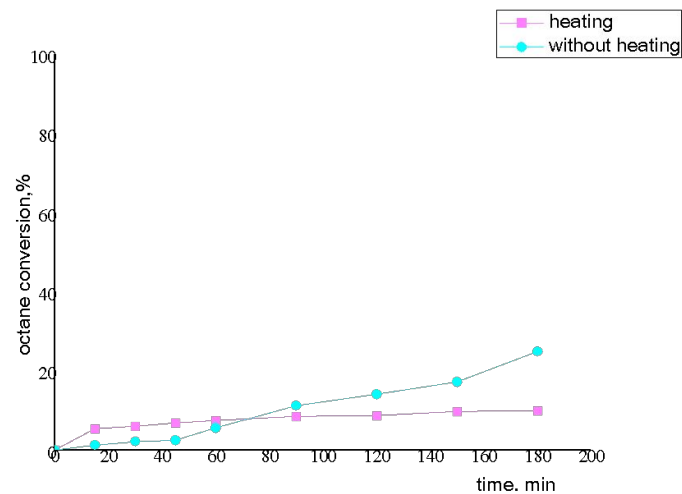
В присутствии Ni(mesal)₂ (mesal= метилсалицилат) приводят к оптически активным триалкилаланам и затем, после окисления или гидролиза - к оптически активным спиртам или углеводородам:



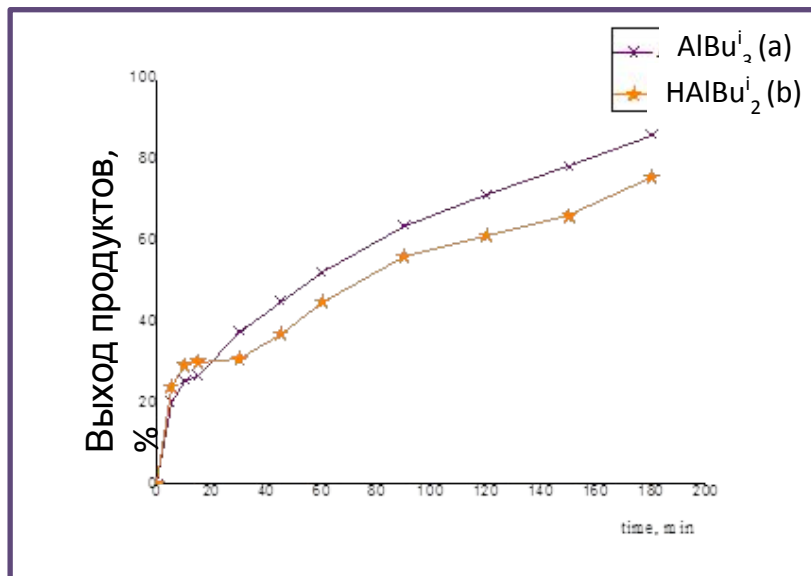
Реакция гидроалюминирования непредельных соединений с помощью $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_3$ и MAO при нагреве. ($[\text{Zr}]:[\text{alkene-1}]:[\text{AlBu}^i_3]= 1:100:120$, 3 ч, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)



Выход продуктов реакции октена-1 с $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_3$

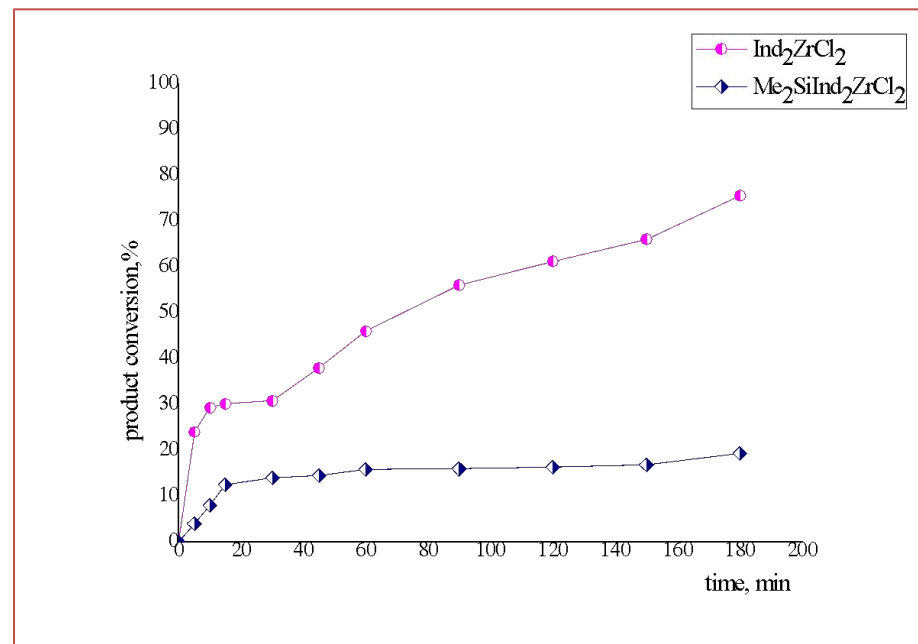
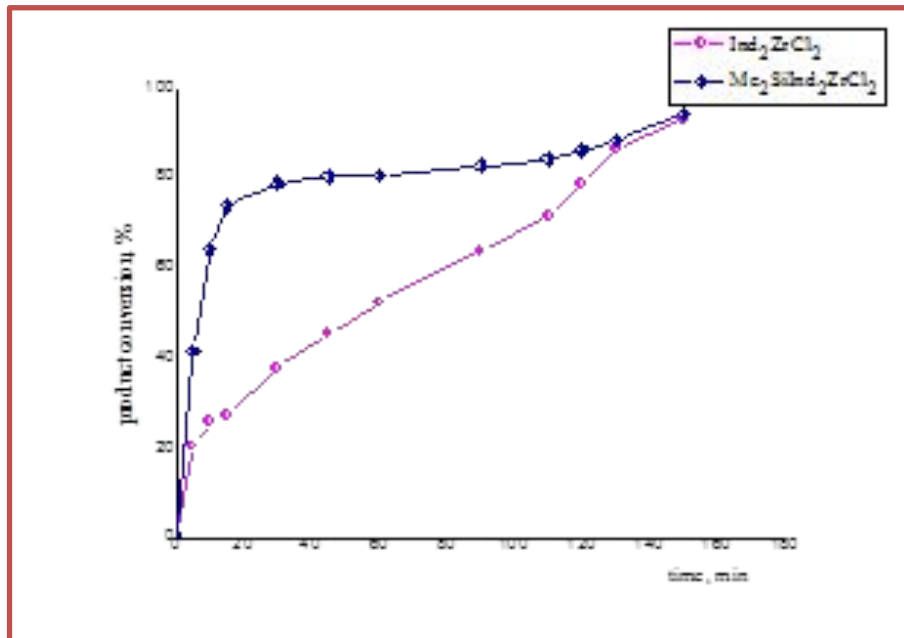


Выход октана реакции октена-1 с $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_3$



Выход продуктов гидроалюминирования октена-1 в присутствии системы на основе $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ и 60 экв MAO в присутствии AlBu_3^i (a) или HAIBu_2^i (b).

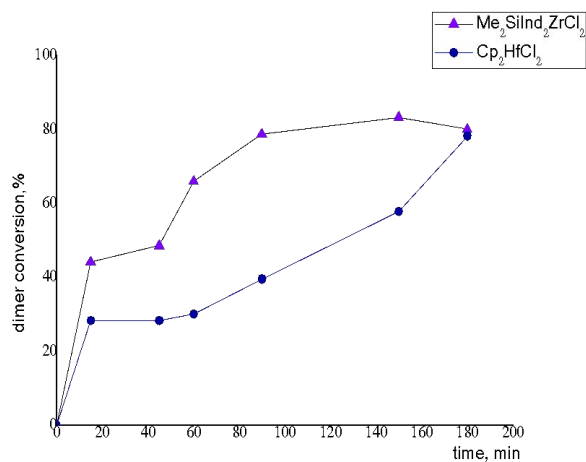
Сравнение каталитических систем на основе Ind₂ZrCl₂ и Me₂SiInd₂ZrCl₂ с XAlBui₂ (X=H, Bui)



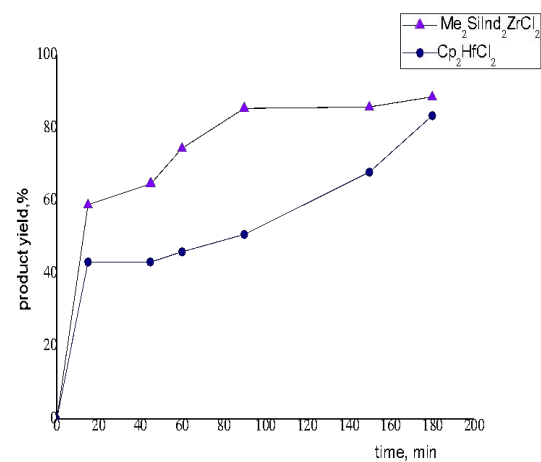
Сравнение каталитических систем на основе Ind₂ZrCl₂ и Me₂SiInd₂ZrCl₂ с AlBu₃ⁱ.

Сравнение каталитических систем на основе Ind₂ZrCl₂ и Me₂SiInd₂ZrCl₂ с HAlBu₂ⁱ.

Сравнение каталитических систем на основе Cp_2HfCl_2 и $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ с AlBu_3^i



Выход димеров октена-1 в присутствии каталитических систем с $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}_3^i$ и $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2\text{-AlBu}_3^i$ в присутствии 240 экв MAO.



Выход продуктов реакции октена-1 с $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}_3^i$ и $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2\text{-AlBu}_3^i$ в присутствии 240 экв MAO.