

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи
УДК 547.514.722 : 547.559



ЛЕБЕДЕВ АРТЁМ ЮРЬЕВИЧ

НОВЫЕ АСПЕКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ
SP²-УГЛЕРОД-АЗОТ И ПРИМЕНЕНИЕ ЭТОЙ РЕАКЦИИ В СИНТЕЗЕ
МЕТАЛЛОЦЕНОВ

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2005

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического факультета
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук
Воскобойников Александр Зельманович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Булычев Борис Михайлович
кандидат химических наук
Дильман Александр Давидович

Ведущая организация: Институт Элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова Российской Академии
Наук

Защита состоится "26" октября 2005 г. в 11 часов на заседании
Диссертационного совета Д 501.001.69 по химическим наукам при Московском
государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва,
Ленинские горы, д.1, стр. 3, ГСП-2, Химический факультет МГУ, аудитория 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан "26" сентября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Магдесиева Татьяна Владимировна

2006-4
14871

2178847

1
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. Одной из наиболее важных проблем современной металлоорганической химии является создание новых селективных процессов с использованием металлокомплексного катализа. Особенно актуальна разработка каталитических систем на основе комплексов переходных металлов для синтеза новых марок полимерных материалов, в том числе — полиолефинов, обладающих специальными физико-механическими свойствами.

Особое место среди катализаторов полимеризации олефинов занимают так называемые осциллирующие катализаторы на основе немостиковых комплексов циркония и гафния. Все возрастающий интерес к этим системам обусловлен возможностью синтеза полимеров с необычной микроструктурой, что, в свою очередь, позволяет получать материалы с необычными свойствами. Несмотря на то, что в настоящее время найдена удовлетворительная корреляция между свойствами полимеров и строением предкатализаторов, теории, имеющей предсказательную силу, до сих пор не существует. Поэтому основным методом создания новых семейств перспективных катализаторов полимеризации олефинов (а значит и новых марок полиолефинов) является эмпирический перебор и испытание металлоценов различных структурных типов.

Целью работы является создание методов синтеза и исследование строения металлоценов нового семейства, включающих азольные заместители, связанные через атом азота с лигандом циклопентаденильного типа. Поскольку для решения этой синтетической проблемы была использована реакция винилирования азолов в присутствии комплексов палладия, то дополнительно была поставлена задача детального исследования этой новой каталитической реакции.

Научная новизна работы и практическая значимость. Найдено, что в присутствии палладиевого катализатора и подходящего основания азолы и анилины могут реагировать с винилгалогенидами и винилтрифлатами, образуя соответствующие винилазолы и енамины. Детально исследовано влияние природы катализатора, растворителя, основания и структуры реагентов на протекание этой реакции. Показано, что эта реакция может служить препаративным методом получения ранее недоступных винилазолов и енаминов. Разработанный метод применен для синтеза инденов, содержащих гетероциклический заместитель, соединенный с двойной связью через атом азота. Полученные лиганды использованы в синтезе сэндвичевых и полусэндвичевых

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 100 404

комплексов циркония и гафния – основы нового семейства осциллирующих катализаторов полимеризации олефинов. Ряд полученных комплексов был исследован методами рентгеноструктурного анализа и динамической ЯМР-спектроскопии. С помощью последнего метода был найден конформационный переход, присущий этому типу металлоценов, и определены его термодинамические характеристики. В завершении работы показано, что металлоцены этого типа являются компонентами активных катализаторов полимеризации олефинов.

Апробация работы. Материалы работы представлены на 224-ой конференции Американского химического общества (Бостон, август 2002 г.), на 13-м международном симпозиуме по гомогенному катализу (Таррагона, сентябрь 2002 г.), международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005» (Москва, апрель 2005 г.), а также конференции «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации» (Омск, июнь 2005 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи в международных журналах, один патент, а также сделано 4 доклада на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 125 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы.

Основное содержание работы

Анализ литературы показал, что введение в структуру металлоцена гетероциклических заместителей, связанных с Cr-кольцом через атом азота, может позволить создать перспективный класс катализаторов полимеризации олефинов. Основной проблемой на этом пути являлось отсутствие реалистичных методов синтеза соответствующих лигандов. Это было связано с тем, что методов синтеза винилазолов, которые можно было бы применить для синтеза указанных лигандов, просто не существовало. Решению этой проблемы посвящена первая часть работы.

1. Исследование реакции винилирования азотистых нуклеофилов

Как показали предварительные эксперименты, основным побочным процессом в реакции винилирования азотистых нуклеофилов является серия превращений, начинающаяся с элиминирования галогенводорода из винилгалогенида. Поэтому, для определения оптимальных условий реакции, мы исследовали влияние природы

основания и состава/строения катализатора на выходы винилазолов в модельных реакциях.

1.1. Подбор основания

Результаты, полученные для реакции индола с *E*- β -бромстиролом, представлены в таблице 1. Оказалось, что литиевая соль индола является наиболее активным реагентом. В отличие от натриевой или калиевой соли, она дает продукт с выходом близким к количественному.

Таблица 1. Влияние природы основания на реакцию индола с *E*- β -бромстиролом.

№	Производное индола	Растворитель	Выход (%)
1	К	PhMe/DME	<1 ^а
2	Na	PhMe/DME	9 ^а
3	Li	PhMe	65
4	Li	PhMe/DME	99 ^а
5	MgBr	PhMe/DME/Et ₂ O	65
6	Индол + K ₃ PO ₄	PhMe/DME	64
7	Индол + K ₂ CO ₃	PhMe/DME	8
8	SnEt ₃	PhMe/DME	22

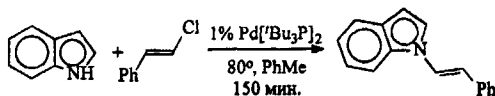
а. Аналогичные результаты получены для смесей индола с ^tBuOM, где M = Li, Na, K



Реакции с участием *E*- β -хлорстирола были исследованы отдельно, так как скорость элиминирования в этом случае должна быть другой. Вместе с тем, мы стремились отойти от сильноосновных реагентов, чтобы впоследствии расширить круг возможных субстратов (таблица 2.)

В этом случае снова подтвердилась закономерность, обнаруженная для винилбромидов. Оказалось, что природа катиона оказывает очень сильное влияние на протекание реакции, причем предпочтительным является литий. Однако сильное

снижение основности реагента сопровождалось значительным уменьшением выхода продукта. Таким образом, мы остановили свой выбор на $t\text{BuOLi}$ в толуоле. Поскольку в случае винилбромидов добавка диметоксиэтана к толуолу не влияла на выход продуктов, мы предположили, что аналогичная закономерность будет наблюдаться и в реакциях с участием винилхлоридов. Тем не менее, было показано, что в случае винилхлоридов сольватирующие добавки оказывают негативное влияние.

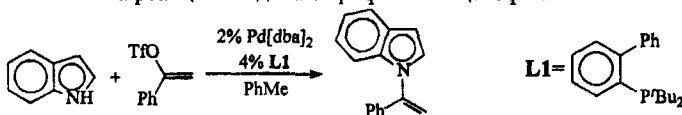
Таблица 2. Влияние природы основания на реакцию индола с E - β -хлорстиролом.



Номер	Производное индола	Растворитель	Выход (%)
1	Индол + $t\text{BuOLi}$	Толуол	81
2	Индол + $t\text{BuONa}$	Толуол	<1
3	Индол + $t\text{BuOK}$	Толуол	<1
4		Толуол	69
5		Толуол-ДМЭ	3
6	Индол + Li_2CO_3	Толуол	<1
7	Индол + K_2CO_3	Толуол	<1
8	Индол + Li_2CO_3	H_2O -ДМЭ	27%
9	Индол + Li_2CO_3	MeOH	2%

Для реакций с участием винилтрифлатов правильный выбор основания особенно важен (таблица 3), поскольку для этих субстратов возможно протекание побочного процесса, предполагающего разрыв связи S-O.

Таблица 3. Влияние природы основания и температуры на реакцию индола с трифлатом ацетофенона.



№	Условия	Конверсия трифлата, %	Выход, %
1	Cs_2CO_3 , 110°	25	0
2	K_3PO_4 , 80°	31	5
3	K_3PO_4 , 110°	100	67
4	$t\text{BuOLi}$, 80°	100	4
5	$t\text{BuOLi}$, 110°	100	7

Таким образом, полученные результаты находятся в согласии с ранее найденной закономерностью, заключающейся в том, что тщательный подбор основания, т.е. не слишком сильного, но и не слишком слабого, является ключом к высоким выходам продуктов аминирования винилгалогенидов. Эксперименты с участием винилтрифлатов продемонстрировали это особенно четко.

1.2. Подбор фосфинового лиганда

Исследование влияния природы фосфинового лиганда показало, что $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{L1}$ является наиболее активной каталитической системой для реакции индола как с *Z*- β -бромстиролом, так и с его *E*-изомером.

Таблица 4. Влияние природы фосфина на реакцию индолиллития с *Z*- и *E*- β -бромстиролом, катализируемую $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{фосфин}$.^а

Номер	Фосфин	[Pd], мол. %	Время, мин	Выход, %
<i>E</i> - β -бромстирол				
1	Ph_3P	1.0	150	0.8
2	DPPP	1.0	150	1.6
3	<i>рац</i> -BINAP	1.0	150	4.6
4	DPPF	1.0	15	39
5	DPPF	1.0	150	76
6	tBu_3P	1.0	15	47
7	tBu_3P	2.0	15	68
8	tBu_3P	4.0	15	87
9	tBu_3P	1.0	150	99
10	L1	1.0	15	99
<i>Z</i> - β -бромстирол				
11	DPPF	1.0	30	83
12	tBu_3P	1.0	30	86
13	L1	1.0	30	99

а. $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{фосфин}$ ($\text{Pd/P} = 1/2$), толуол-ДМЭ; 85°C.

Катализаторы на основе на tBu_3P и DPPF обладают более низкой активностью, хотя и для них могут быть получены достаточно высокие выходы целевых продуктов. Однако указанные лиганды более доступны, поэтому для дальнейших исследований синтетических возможностей данной реакции был выбран tBu_3P .

Следующим этапом стало исследование влияния природы фосфина в реакциях с участием винилхлоридов (таблица 5). Для этого мы выбрали фосфины, которые показали наибольшую активность в реакциях с участием β -бромстиролов, и дополнили эту серию

фосфинами **L2** и **L3**, которые были предложены группой Бухвальда для аминирования арилгалогенидов.

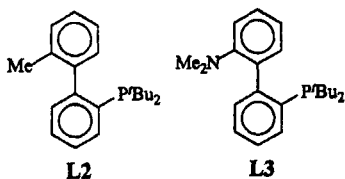


Таблица 5. Влияние природы фосфина на катализируемую палладием реакцию индола с *E*-β-хлорстиролом.^α

Номер	Катализатор	[Pd], мол. %	Время, ч	Выход, %	Конверсия, %
1	DPPF /	2.0	0.5	2	3
2	Pd[^t Bu ₃ P] ₂	2.0	0.5	4	5
			6	82	>99
3	^t Bu ₃ P /	2.0	0.5	4	5
	Pd[dba] ₂		6	73	>99
4	L3 / Pd[dba] ₂	2.0	0.5	77	>99
5	L2 / Pd[dba] ₂	2.0	0.5	77	>99
6	L1 / Pd[dba] ₂	2.0	0.5	85	>99

^αТолуол, ^tBuOLi, 85°C

Из приведенных в таблице 5 данных видно, что тенденция, найденная для винилбромидов, сохраняется и в случае винилхлоридов, т.е. катализаторы, включающие лиганды бифенильной серии, наиболее активны. Однако для дальнейшей работы мы снова выбрали систему, основанную на ^tBu₃P, а точнее комплекс Pd[^tBu₃P]₂ (в виде толуольного раствора). Это соединение обладает достаточно высокой активностью, удобно в использовании и легкодоступно.

Исследуя реакции винилтрифлатов, мы выбрали катализаторы на основе тех фосфинов, которые дали наилучшие результаты в реакциях с участием винилхлоридов и винилбромидов. Кроме того, этот набор был дополнен фосфином, содержащим фенантренильный фрагмент (**L4**). Ранее Бухвальд с коллегами обнаружили, что этот лиганд позволяет получать даже тетра-орто-замещенные бифенилы по реакции Сузуки. Впоследствии мы применили его в реакции аминирования и обнаружили другие уникальные свойства этого фосфина. Тем не менее, так же как и в случае винилхлоридов и винилбромидов, наилучшие результаты были получены для катализатора на основе

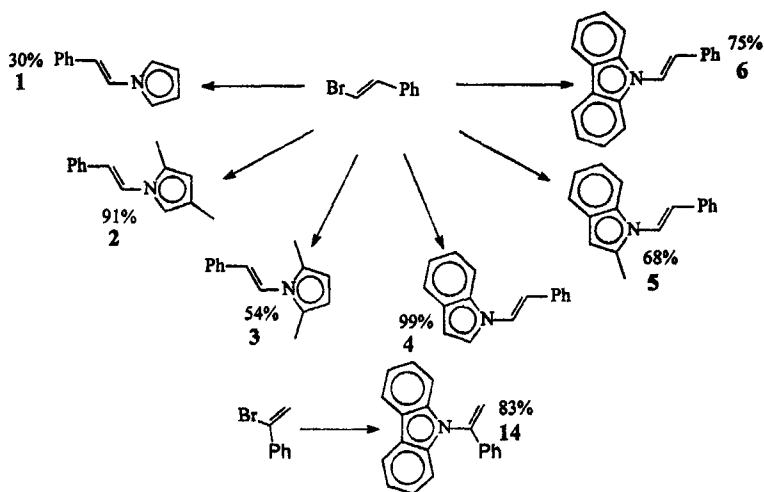
фосфина L1. Более того, в случае трифлатов этот катализатор на порядок превосходит по активности все остальные.

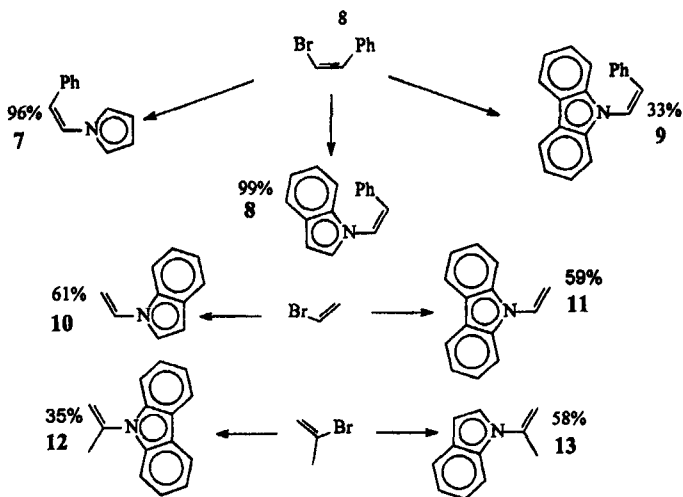
Таблица 6. Влияние природы фосфина на катализируемую палладием реакцию индола с 1-фенилвинилтрифлатом.

№	Лиганд	Конверсия трифлата, %	Выход, %
1	^t Bu ₃ P	100	5
2	76	100	9
3	74	100	67
4	L4	100	5
5	Xanthphos	100	<1

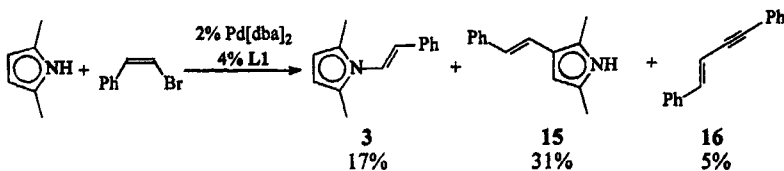
1.3. Реакции азолов с винилбромидами

Найдя оптимальные условия проведения процесса, мы изучили синтетические возможности каталитической реакции винилирования азолов. Ниже представлены результаты исследований реакций различных азолов с винилбромидами в присутствии 4% мольн. ^tBu₃P и 2% мольн. Pd[dba]₂ в смеси толуол-ДМЭ





Как следует из приведенных данных, в реакцию вступают пиррол, индол, карбазол и их производные. Кроме того, стереоспецифичность, наблюдавшаяся для реакции с участием индола, сохраняется и для реакций с участием стерически более затрудненных азолов. Единственным исключением является 2,5-диметилпиррол. В реакции этого субстрата с *Z*- β -бромстиролом наблюдалось образование лишь следовых количеств соответствующего *Z*-винилазола. Продуктами этой реакции по данным хромато-масс спектрометрии являются соединения 3 (17%), 15 (31%) и 16 (5%).



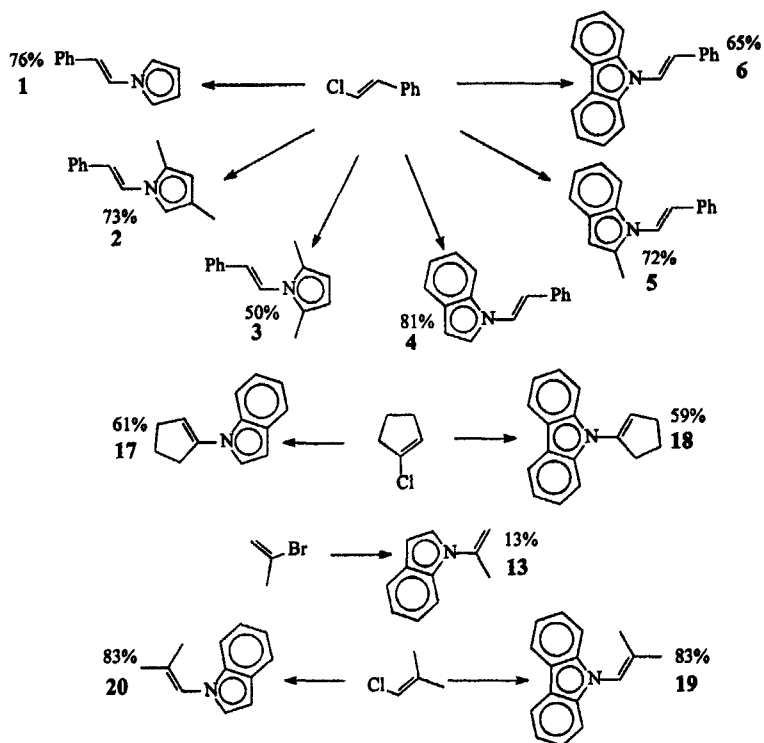
Винилирование индола геминальными бромолефинами, такими как α -бромстирол, сопровождается частичной изомеризацией олефинового фрагмента с образованием изомерного продукта 4 с выходом 10%. Образование аналогичного побочного продукта наблюдается и в случае 2-бромпропена.

Реакции с участием $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ протекают не так гладко, как с β -бромстиролом. Соответствующие продукты - 1-винил-1*H*-индол и 9-винил-9*H*-карбазол, как оказалось, являются термически лабильными и склонны к полимеризации.

1.4. Реакции азолов с винилхлоридами

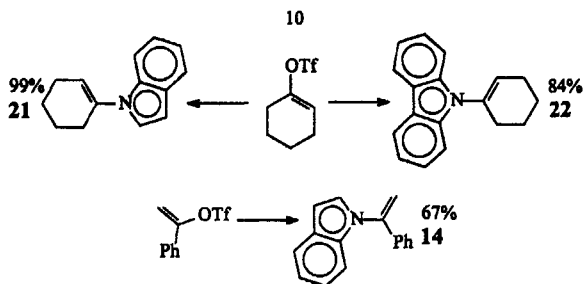
Известно, что реакции с участием винилхлоридов в условиях палладиевого катализа существенно затруднены из-за пониженной скорости внедрения палладия по

связи C-Cl. Вместе с тем, хлорированные производные обычно существенно дешевле бромированных аналогов, а во многих случаях и гораздо более стабильны. Результаты исследования реакций азолов с винилхлоридами в присутствии 2 % мольн. $\text{Pd}[\text{Bu}_3\text{P}]_2$ и 3 эквивалентов ${}^t\text{BuOLi}$ представлены на схеме:

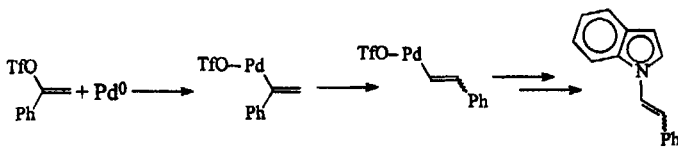


Аминирование винилхлоридов в присутствии палладиевого катализатора на основе ${}^t\text{Bu}_3\text{P}$ характеризуется несколько меньшими выходами, чем соответствующая реакция с участием винилбромидов. Высокая конверсия исходных винилхлоридов и образование фенилацетилена связаны с протеканием побочной реакции отщепления HCl .

Так как вилтрифлаты могут быть получены из карбонильных соединений, то вовлечение их в реакцию с азолом существенно расширяет круг соединений, которые могут быть получены этим методом, например:



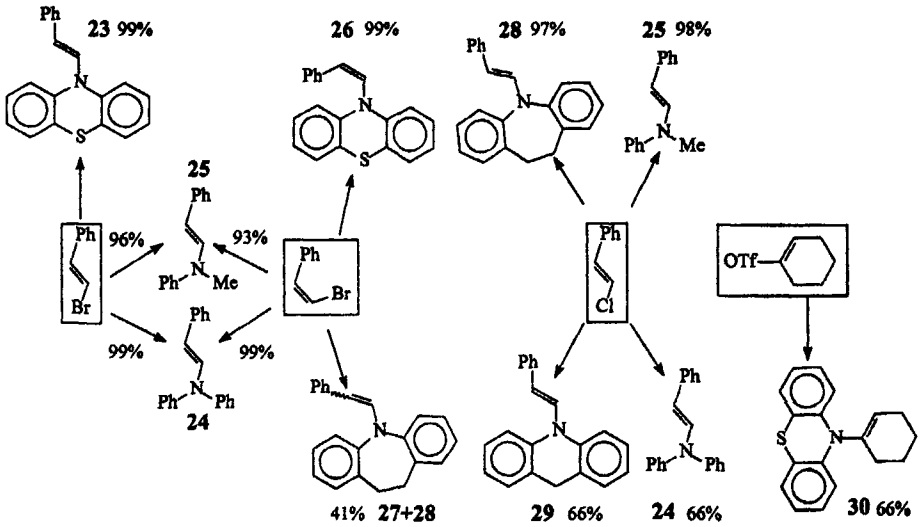
Исследуя реакции с участием винилтрифлатов, мы обнаружили некоторые интересные факты. При детальном анализе смеси продуктов в эксперименте по синтезу соединения **14** из трифлата ацетофенона были обнаружены примеси соединений **4** и **8**. Процесс изомеризации, приводящий к образованию этих соединений, наблюдался нами и для реакций с участием α -бромстирола и 2-галопропенов, но объяснить его достаточно сложно. Самым простым из представимых путей образования этих продуктов является следующая последовательность реакций:



Следует отметить, что 1,2-миграция палладия в его алкильных комплексах широко известна. Именно она обуславливает образование побочных продуктов в реакции Хека. Несмотря на это, анализ литературы показал, что аналогичный процесс для сигма-олефиновых комплексов палладия до сих пор не был обнаружен.

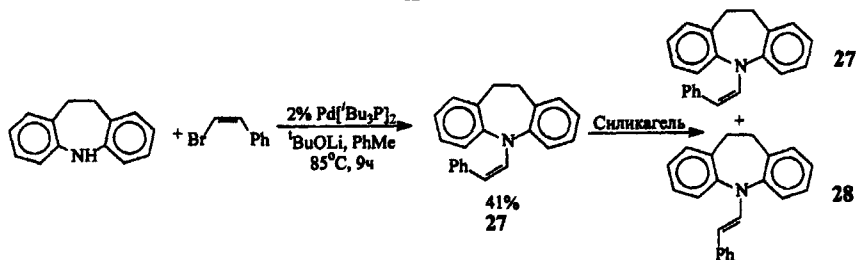
1.5. Реакции анилинов с винилгалогенидами

Достигнув определенного успеха в реализации реакции винилирования азолов, мы предприняли попытку синтеза енаминов, используя аналогичный метод. Стереохимический результат этих превращений оказался не столь однозначен. Например, в реакции дифениламина с *Z*- β -бромстиролом образуется точно такое же соединение, как и в реакции с *E*-изомером. Константа спин-спинового взаимодействия протонов винильного фрагмента равна 14 Гц, что характерно для *E*-изомера.



Из схемы видно, что такая ситуация реализуется далеко не для всех аминов. Например, по данным ЯМР спектроскопии, реакция дибензазепина с *Z*-β-бромстиролом приводит к образованию только *Z*-изомера продукта без примеси *E*-изомера. Однако после хроматографической очистки была получена уже смесь *E*- и *Z*-изомеров. То есть в этом случае, изомеризация двойной связи происходила, но заметно медленнее, чем в случае дифениламина. Таким образом, реакция винилирования проходит стереоселективно, а наблюдаемая изомеризация продуктов происходит без участия палладиевого катализатора. По-видимому, в том случае, когда существует конформер, в котором двойная связь сопряжена не только с фенильным кольцом, но и с атомом азота, изомеризация протекает гораздо легче, и для осуществления этого процесса достаточно просто сорбции продукта на силикагеле. Вместе с тем, если в силу тех или иных причин такой конформер оказывается малозаселен, то изомеризация замедляется. Например, в случае дибензазепина, наличие мостика между фенильными кольцами препятствует уплощению гетероциклического фрагмента, а следовательно снижает заселенность конформера, при участии которого происходит *E/Z*-изомеризация. Именно это и позволило нам наблюдать образование чистого *E*-изомера 27.

В случае фенотиазина оба изомера оказываются совершенно стабильны. В реакции с *Z*-β-бромстиролом образуется енамин 26 с выходом близким к количественному. Конфигурация двойной связи в этом соединении определена методом спектроскопии ЯМР и подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.



Строение фенотиазинового фрагмента в этой структуре неплоское, а атом азота имеет пирамидальное окружение. Это легко объяснить, если принять во внимание антиароматическую природу фенотиазина (4*4 электронов в циклической системе). Очевидно, что плоская конформация такой системы крайне невыгодна. С этой точки зрения высокая стабильность *Z*-изомера также легко объяснима: сопряжение неподеленной пары азота с двойной связью неизбежно приведет к уплощению фенотиазинового фрагмента, которое, естественно, невыгодно.

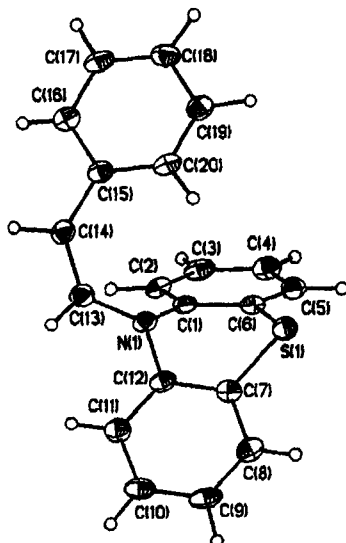
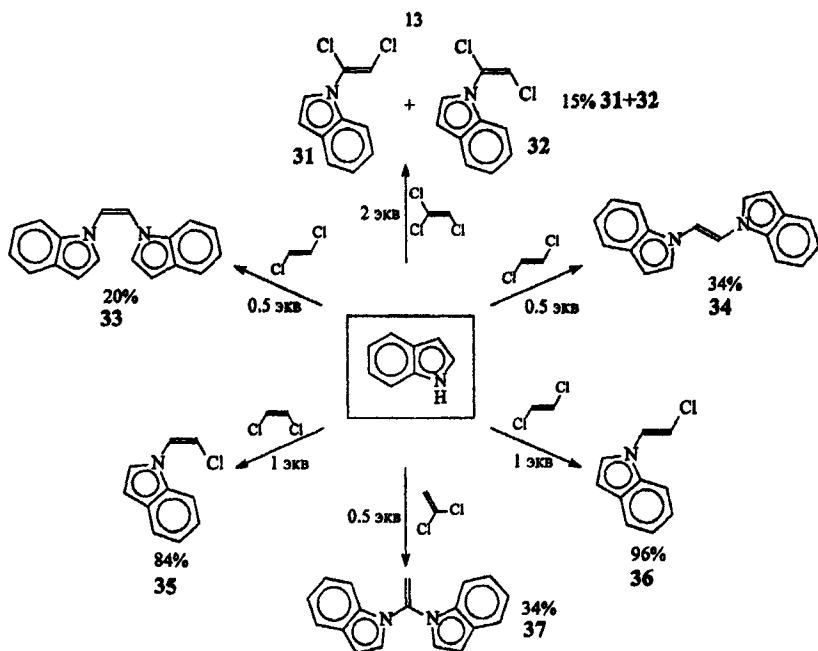


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения 26.

1.6. Реакции азолов с полигалогенированными олефинами

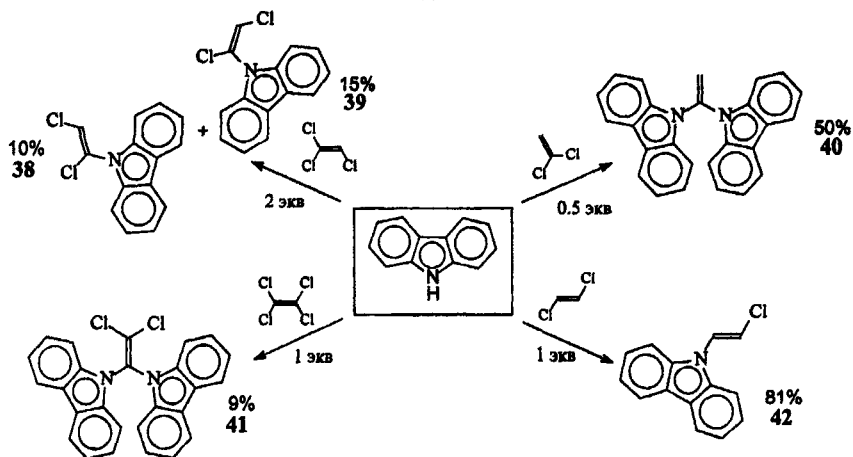
Катализируемые палладием реакции полигалогенированных олефинов зачастую осложнены побочными процессами или дезактивацией катализатора. Однако очевидных причин этого явления в литературе названо не было. Это побудило нас провести отдельное исследование реакции полихлорированных этиленов с азолами.

Дизамещенные субстраты, такие как (*E*)- и (*Z*)-1,2-дихлорэтилены, гладко реагируют с индолом, образуя продукты монозамещения, хотя реакции с участием *Z*-изомера характеризуются меньшими выходами и более низкой селективностью. В случае большого избытка индола (и, соответственно, tBuOLi) как (*E*)-, так и (*Z*)-1,2-дихлорэтилены образуют продукты двойного аминирования с низкими выходами. Возможно, это объясняется протеканием побочного процесса элиминирования HCl, ускоряющегося в присутствии избытка основания.



Совершенно необычный результат был получен для 1,1-дихлорэтилена. Попытка провести эту реакцию в условиях, которые казались нам оптимальными ($\text{Pd}[\text{dba}]_2/\text{L1}$), привела лишь к осмолению исходных соединений. Несмотря на это, в присутствии tBu_3P , нам удалось выделить из реакционной смеси производное индола **37** (34%). Аналогичным образом протекают и реакции с участием карбазола.

Дальнейшее увеличение количества атомов хлора резко снижает активность хлоролефинов в реакциях аминирования. Так, взаимодействие двукратного избытка 1,1,2-трихлорэтилена с карбазолом в присутствии $\text{Pd}[\text{dba}]_2$ и **L1** сопровождалось образованием смеси двух продуктов монозамещения с невысоким выходом. Дробной кристаллизацией из водно-метанольной смеси нам удалось выделить один из изомерных продуктов. К сожалению, спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , равно как и масс-спектры, не позволяют различить, какой из трех возможных изомеров образовался. Тем не менее, на том основании, что при облучении протона $=\text{CHCl}$ ЯЭО не наблюдался, мы выдвинули предположение, что выделенное вещество имеет структуру **39**.



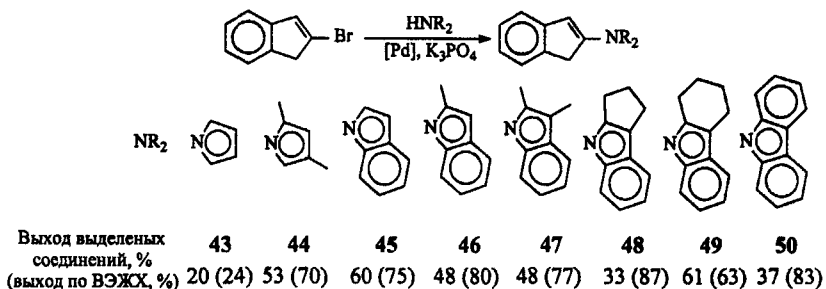
Как указано в недавнем обзоре Блома, наша работа положила начало исследованию каталитического винилирования азотистых нуклеофилов. Впоследствии английские, канадские и в особенности испанские авторы существенно продвинулись в этих исследованиях. Все эти работы достаточно четко очертили круг объектов, которые могут быть получены предложенным методом. Поэтому, несмотря на то, что далеко не все превращения нам удалось осуществить, синтез инденов, содержащих N-азольный заместитель, теперь не должен быть трудной задачей.

2. Синтез и исследование металлоценов подгруппы титана, содержащих азольный заместитель, связанный с Cr-кольцом через атом азота

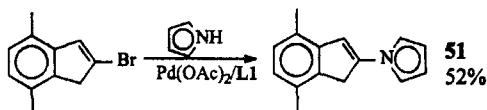
2.1. Синтез инденов, содержащих N-азольный заместитель

Хотя оптимальные условия винилирования азолов были хорошо изучены, неожиданно оказалось, что их применение для синтеза 2-N-азолилинденов не эффективно. Например, индолиллитий, даже в присутствии $\text{Pd}[\text{dba}]_2/\text{L1}$, не образует искомого продукта в реакции с 2-бром-1H-инденом. Это можно объяснить металлизацией исходного галоиндена под действием индолиллития. Интересно отметить, что реакции этого винилбромида с триметилсилильным и триметилстанильным производными пиррола также не приводят к требуемому продукту. Поэтому, основываясь на данных, полученных в ходе исследования модельных реакций с участием галостиролов, мы предложили использовать в качестве реагентов неметаллированные азолы, а в качестве основания - K_3PO_4 . В этих условиях нам, наконец, удалось провести реакцию с индолами, пирролами, а так же карбазолом. Таким

способом были получены замещенные индены 43 - 50.

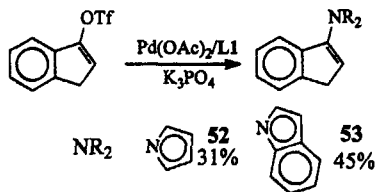


Все эти соединения образуются с достаточно высокими выходами, за исключением продукта 43. Подбор условий синтеза этого индена показал, что максимальный выход может быть достигнут в присутствии катализатора на основе фосфина L1 в толуоле за 46 часов при комнатной температуре. В этом случае выход составил всего 20% в расчете на выделенное вещество (24% химический выход, ВЭЖХ). Использование менее активной каталитической системы на основе Vb_3P в аналогичных условиях обеспечивает образование продукта лишь с 7% выходом. Попытка провести реакцию при повышенной температуре (70-110 °C) была неудачной, и исходный винилбромид был выделен практически без изменений. На этом фоне неожиданно успешной была реакция пиррола с 2-бром-4,7-диметил-1*H*-инденом в присутствии $\text{Pd}[\text{dba}]_2/\text{L1}$. В результате этого превращения с выходом 52% образуется инден 51 при 75°C в толуоле. Объяснением этого успеха может служить повышенная термическая стабильность 2-бром-4,7-диметил-1*H*-индена по сравнению с 2-бром-1*H*-инденом. По-видимому, продукты разложения галоинденов являются каталитическими ядами, что может частично объяснить полученные результаты.



Синтетический потенциал винилтрифлатов был продемонстрирован на примере синтеза 1-(*N*-азолил)инденов. Взаимодействие трифлата инданона-1 с пирролом и индолом в присутствии палладиевого катализатора в толуоле сопровождается образованием инденов 52 и 53, соответственно. Особое значение этой реакции придает тот факт, что попытка синтеза соответствующих продуктов взаимодействием азолов с 3-бром-1*H*-инденом не привела к успеху, несмотря на поставленные нами многочисленные эксперименты.

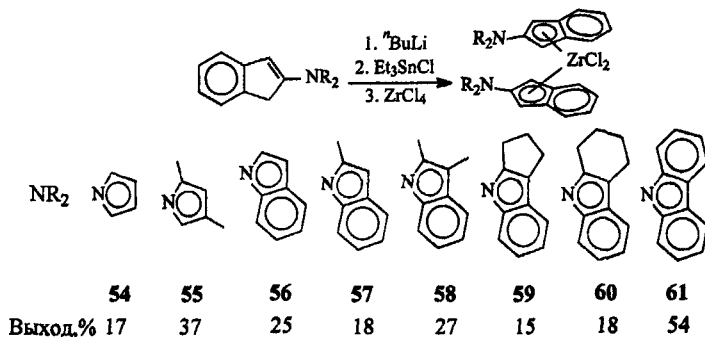
К сожалению, масштабирование этого синтеза представляет нетривиальную задачу, так как трифлат инданона-1 склонен к бурному самопроизвольному разложению, причины которого выяснить не удалось.



2.2. Синтез и исследование структуры и свойств металлоценов, содержащих N-азолилинденильные лиганды

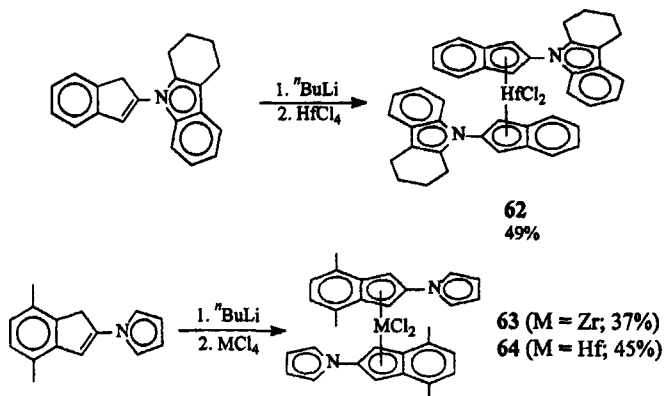
2.2.1. Синтез симметричных комплексов циркония и гафния

Для синтеза бис-инденильных комплексов циркония нами была применена реакция переметаллирования оловоорганических производных соответствующих замещенных инденов. Лиганды **43-50** были депротонированы $n\text{BuLi}$, а полученные литиевые соли обрабатывались Et_3SnCl . Полученные таким образом оловоорганические соединения вводили в реакцию с 0.5 эквивалента ZrCl_4 в толуоле. Реакционную смесь кипятили в течение 10-20 часов. Эта процедура позволила получить соответствующие сэндвичевые комплексы, которые выделили в аналитически чистом виде после перекристаллизации из толуола.



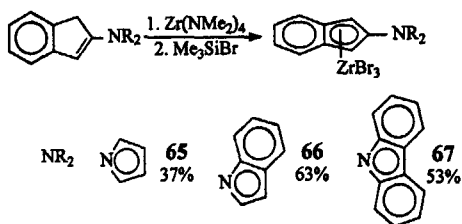
Следует отметить, что классическая реакция литиевой соли лиганда **43** с ZrCl_4 тоже приводила к продукту **54**. Однако, кроме указанного соединения, в этой реакции образуется еще около 20% другого циркониевого комплекса. Разделить эту смесь дробной кристаллизацией из толуола, хлористого метилена, эфира или диметоксиэтана не удалось. Тем не менее, гафниевый комплекс **62**, содержащий тетрагидрокарбазол во

втором положении инденильного фрагмента, был синтезирован по этой схеме с выходом 49%, исходя из индена 49. Аналогично из индена 51 были получены циркониевый и гафниевый комплексы 63 и 64.



2.2.2. Синтез несимметричных комплексов циркония

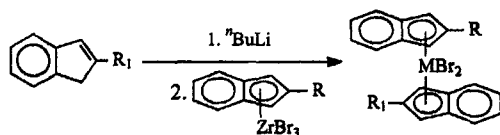
Отдельной целью работы был синтез несимметричных металлоценов, содержащих лиганды 43, 45 и 50. Для этого соответствующий замещенный инден вводили в реакцию с $Zr(NMe_2)_4$, а образовавшийся инденил-амидный комплекс циркония без выделения обрабатывали избытком Me_3SiBr .



Таким образом были получены замещенные инденилцирконий трибромиды 65, 66 и 67 с выходами 37, 63% и 53%, соответственно. Следует отметить, что вне зависимости от способа приготовления образцов и очистки комплексов в ЯМР спектрах этих продуктов неизменно присутствуют резонансные сигналы толуола, а по данным элементного анализа на одну молекулу толуола приходится два инденилциркониевых фрагмента.

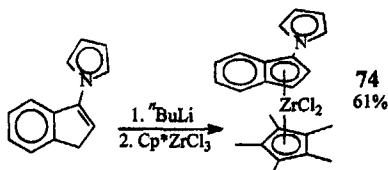
Синтез полусендвичевых комплексов открыл нам возможность получения несимметричных цирконоценов. По реакции между инденилцирконий трибромидами и

литиевыми солями различных инденов были получены различные цирконоцены, как это показано на нижеприведенной схеме:



R	R ₁	Выход, %	Соединение
N-карбазолил	N-индолил	28	66
N-пирролил	N-карбазолил	33	69
N-индолил	N-пирролил	37	70
мезитил	N-карбазолил	22	71
мезитил	N-индолил	58	72
мезитил	N-пирролил	43	73

Синтез симметричного бис-инденильного комплекса, содержащего азольный фрагмент в первом положении инденильного фрагмента, должен быть осложнен образованием трудноразделимой смеси изомеров. Поэтому для оценки влияния такого заместителя на свойства катализатора нами был синтезирован металлоцен **74**, содержащий пиррольный заместитель в первом положении индена.



2.2.3. Исследование строения комплексов*

Соединения **54**, **58**, **62** и **67** были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Их молекулярные структуры представлены на рисунках 2, 3, 4 и 5, соответственно.

Аналогично литературным примерам с фурановыми заместителями, в соединении **54** гетероциклическое ядро практически копланарно Cp-кольцу. Однако введение заместителей, например, переход от пиррольного производного к стерически более нагруженному комплексу **58**, включающему индольный фрагмент, приводит к повороту гетероциклического заместителя вокруг связи Cp-N примерно на 30-40°.

* Автор выражает признательность сотрудникам лаборатории РСтА ИнЭОС РАН за помощь в установлении структур соединений, полученных в рамках данного исследования.

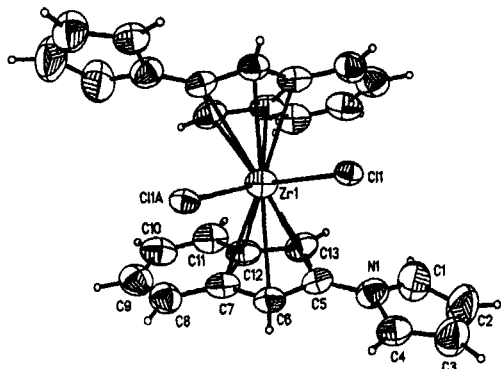


Рисунок 2. Молекулярная структура металлоцена 54.
C_{Cr}-N 1.381 Å угол Cr-азол 1°

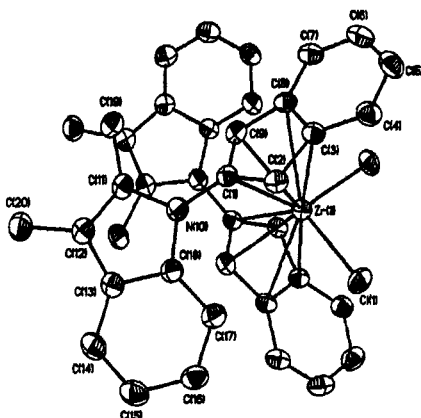


Рисунок 3. Молекулярная структура металлоцена 58.
C_{Cr}-N 1.401 Å угол Cr-азол 33.1°

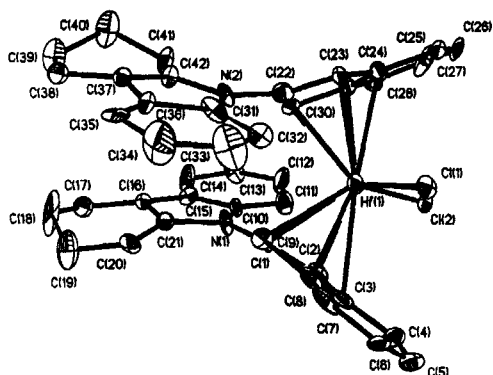


Рисунок 4. Молекулярная структура металлоцена 62.
C_{Cr}-N 1.385 Å, угол Cr-азол 36.8°

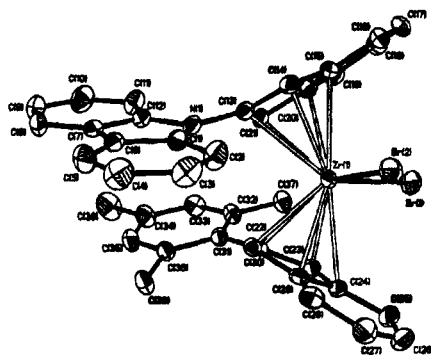


Рисунок 5. Молекулярная структура металлоцена 67.
C_{Cr}-N 1.400 Å, угол Cr-азол 37.2°

Интересные закономерности можно обнаружить, анализируя длины связей Cr-N. Для изучаемого типа соединений длина этой связи колеблется в пределах 1.381-1.400 Å. Анализ литературы показывает, что длина связи C-N для алкилзамещенных пирролов колеблется в пределах 1.445-1.466 Å, то есть в среднем на 0.06 Å длиннее. Этот факт говорит о том, что между гетероциклическим фрагментом и Cr-кольцом существует сопряжение. Дополнительным подтверждением этому служит то, что наименьшая длина связи наблюдается у соединения, в котором азольное ядро копланарно Cr-кольцу. Кроме того, анализируя литературные данные, можно найти, что длина связи пиррол-арил колеблется в зависимости от заместителя в пределах от 1.415 до 1.429 Å, что несколько

короче, чем в N-алкилпирролах. Тем не менее, Sr-N связь в комплексе **54** примерно настолько же короче стандартной связи пиррол-арил, насколько длина стандартной связи пиррол-арил меньше длины стандартной связи пиррол-алкил. Это позволяет утверждать, что степень сопряжения ароматического заместителя с Sr-кольцом металлоцена несколько выше, чем в простых биарилах.

Полусэндвичевый металлоцен **67** также был охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа. На рисунке 6 видно, что соединение имеет димерное строение, в котором между двумя атомами циркония находятся два мостиковых брома. Кроме того, в элементарной ячейке присутствует молекула толуола.

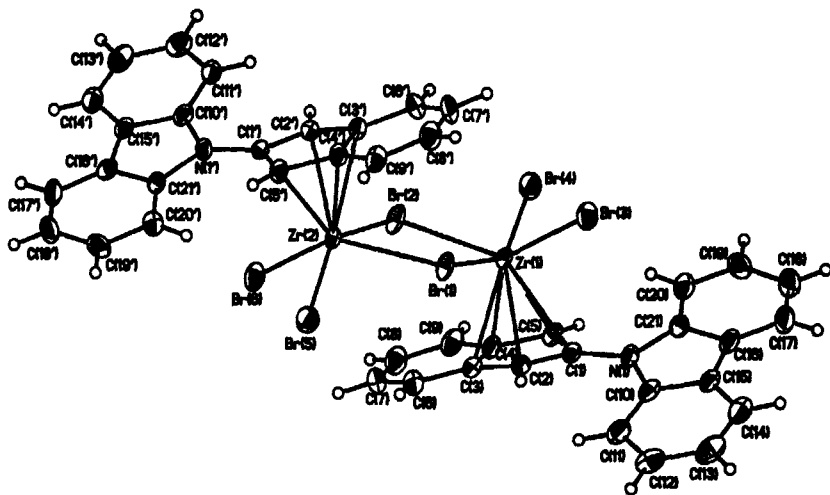


Рисунок 6. Молекулярная структура металлоцена **67**. C_{Sr-N} 1.395 Å, угол Sr-азол 19.3°.

Достаточно неожиданным является то, что в этом соединении карбазольное ядро существенно более копланарно с Sr-кольцом, чем в описанных выше сэндвичевых комплексах. Это говорит о том, что поворот азольного фрагмента вокруг связи C_{Sr-N} не является следствием взаимодействия азола с инденильным ядром. Соответствует высказанной гипотезе и тот факт, что наряду с уплощением лиганда наблюдается и укорочение связи C_{Sr-N} .

Для комплекса **57** была обнаружена зависимость вида протонного спектра его растворов от температуры.[†] При комнатной температуре (303 К CD_2Cl_2 , 400 МГц) в

[†] Автор выражает признательность сотрудникам лаборатории ЯМР ИОХ РАН им. Зелинского Хомутовой Ю.А. и Белякову П.А. за помощь в обработке экспериментальных данных.

спектре наблюдается уширенный синглет при 5.96 мд, который можно отнести к протонам циклопентадиенильного фрагмента (Н-1, Н-3). Снижая температуру с шагом в 10 К до 203 К, мы обнаружили динамический процесс. При 203 К протонам Н-1 и Н-3 в спектре ПМР соответствуют узкие синглеты при 4.82 и 6.77 мд. Коалесценция наблюдалась при 275 К. Соотношение изомеров при 203 К составило приблизительно 7:4, что указывает на неэквивалентность прямого и обратного процессов. Увеличение температуры приводит к линейному увеличению доли слабопольного изомера. Термодинамические параметры были рассчитаны с привлечением анализа полной формы линии протонного спектра. Стандартное изменение энергии Гиббса составило для прямого процесса 51.7 кДж/моль, а для обратного 52.0 кДж/моль.

Аналогичный феномен наблюдался для комплекса **58** в CD_2Cl_2 . При 203 К инденильным протонам Н-1(Н-3) соответствуют узкие синглеты при 5.00 и 6.84 мд. Соотношение изомеров при этой температуре составило 53:47, и от температуры практически не зависело. Коалесценция также наблюдалась при 275 К. Стандартное изменение энергии Гиббса как для прямого, так и для обратного процессов составило 52.8 кДж/моль. В то же время, для комплекса **54** в CD_2Cl_2 этот эффект не был обнаружен даже при 173 К. По-видимому, это связано с существенно меньшей стерической напряженностью соединения, включающего пиррольный заместитель.

Зависимость вида протонного спектра от температуры была обнаружена и для соединения **67** в CD_2Cl_2 , однако в этом случае наблюдается ряд необычных особенностей. Так, резонансный сигнал, соответствующий метильной группе, находящейся в четвертом положении фенильного кольца (Рисунок 5, С38), не претерпевает значительных изменений при понижении температуры. В то же время, резонансный сигнал, соответствующий метильным группам, находящимся в орто-положениях (Рисунок 5, С39, С37), значительно уширяется при понижении температуры, а затем коалесцирует при 258К. Стандартное изменение энергии Гиббса как для прямого, так и для обратного процессов составило 52.4 кДж/моль. Такая динамическая картина позволяет с уверенностью говорить о том, что мы наблюдаем замедленное вращение вокруг связи Ag-Sr, а не вокруг связи инденил-Zr. Аргументом в пользу этого утверждения служит то, что в противном случае резонансный сигнал, соответствующий метильной группе, находящейся в 4-м положении мезитильного фрагмента, должен был бы уширяться. Однако, этого не происходит, так как заторможенное вращение

вокруг связи инденил-мезитил нивелируется быстрым вращением вокруг связи арил-метил.

2.2.4. Исследование свойств катализаторов полимеризации олефинов на основе полученных цирконоценов

На заключительном этапе работы в исследовательском центре компании ЭксонМобил Кемикал были проведены предварительные исследования катализаторов полимеризации на основе синтезированных металлоценов. Эти исследования показали, что полученные металлоцены в присутствии MAO образуют активные катализаторы полимеризации этилена и пропилена (таблицы 7 и 8, соответственно). Полимеризация этилена проводилась в толуоле при 80°C под давлением 5 атм., полипропилен получали в гексане при 70°C при таком же давлении. Соотношение MAO/Zr составляло 2500. Учитывая условия проведения экспериментов можно сказать, что введение пиррольного кольца, как и ожидалось, повышает активность катализатора по сравнению с аналогичными системами на основе арильных производных индена как в полимеризации этилена, так и в полимеризации пропилена. Также следует отметить необычно узкое молекулярно-массовое распределение полимеров, свойственное катализаторам на основе металлоценов этого типа.

Таблица 7. Основные результаты исследования полимеризация этилена.

Комплекс	Активность, кгПЭ/моль Zr* час	M _w , кДальтон	PDI	T _{пл} , °C
54	5,365	790	2.3	134.7
55	1,868	1558	1.6	137.4
56	514	770	2.8	138.8
57	235	-	-	-
58	144	-	-	-
60	529	1708	2.1	138.9
61	176	-	-	-
63	12,198	2024	1.6	-
74	18,244	879	2.0	-

Таблица 8. Основные результаты исследования полимеризация пропилена.

Комплекс	Активность, кгПП/моль Zr* час	M _w , кДальтон	PDI
54	889	10	1.93
63	600	3	1.33

Выводы

1) Разработан новый подход к синтезу енаминов, основанный на ранее неизвестной реакции винилгалогенидов с различными азотистыми нуклеофилами в присутствии палладиевого катализатора и основания.

2) Детально изучены условия этой реакции и показано, что она высоко стереоспецифична, наилучшими реагентами являются литиевые производные азолов/аминов, а катализаторами – комплексы палладия на основе объемистых электрононасыщенных фосфиновых лигандов.

3) Исследование области применения реакции винилирования азотистых нуклеофилов показало, что в качестве исходных субстратов могут быть использованы такие электрофилы как винилхлориды, винил бромиды, ди-, три- и тетрахлорэтилены, а также винилтрифлаты. Нуклеофилами в этой реакции могут выступать пирролы, индолы, карбазол и замещенные анилины.

4) Предложенный метод каталитического винилирования азолов был успешно применен для синтеза 1- и 2- (N-азолил)инденов, которые затем были использованы для синтеза металлоценов – основы нового семейства осциллирующих катализаторов полимеризации олефинов. Получено и охарактеризовано, в том числе методом рентгеноструктурного анализа, 11 симметричных и 7 несимметричных металлоценов, включающих 2-(1-азолил)инденильные лиганды.

5) Исследование температурной зависимости спектров ПМР растворов цирконоценов, содержащих 2-(1-азолил)инденильные лиганды, позволило определить термодинамические параметры наблюдающихся конформационных переходов и установить их природу.

6) Впервые получены моноинденильные комплексы циркония, содержащие азотистый гетероцикл, присоединенный к инденильному фрагменту через атом азота. По данным рентгеноструктурного анализа эти соединения имеют димерное строение.

7) Показано, что изученные $\text{bis}[\eta^4\text{-}2\text{-(1-азолил)инденил}]\text{цирконоцен дихлориды}$ в присутствии MAO являются активными катализаторами полимеризации этилена и пропилена.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. А.З. Воскобойников, В.В. Измер, А.Ф. Асаченко, И.П. Белецкая, П.И. Демьянов, Д.Н. Казюлькин, А.Ю. Лебедев, М.В. Никулин, В.С. Петросян, А.Н. Рябов, А.С. Хартуляри, К.Ю. Черниченко «Химия металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов: технологические аспекты» // ЖРХО 2001, Т. XLV, N5-6, С. 118-125.
2. A.Y. Lebedev, V.V. Izmer, A.N. Ryabov, M.V. Nikulin, A.Z. Voskoboynikov, «Heterocyclic Substituted Metallocene Compounds for Olefin Polymerization» // US Patent Application 60/562,861
3. A.Y. Lebedev, V.V. Izmer, D.N. Kazyul'kin, I.P. Beletskaya, A.Z. Voskoboynikov. «Palladium-Catalyzed Stereocontrolled Vinylation of Azoles and Phenothiazine» // Organic Letters 2002, 4(4), 623.
4. A.Y. Lebedev, A.S. Khartulyari, A.Z. Voskoboynikov «Synthesis of 1-aryl-1*H*-indazoles via palladium-catalyzed intramolecular amination of aryl halides» // Journal of Organic Chemistry 2005, 70(2), 596.
5. A.Y. Lebedev, V.V. Izmer, A.Z. Voskoboynikov. «Palladium-catalyzed Vinylation of Azoles and Amines» // Proceedings of the 13th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Tarragona, Spain, September 2002; Abstract P112.
6. A. Z. Voskoboynikov, A. Y. Lebedev. «Palladium-catalyzed vinylation of azoles and amines» // Abstracts of 224nd ACS National Meeting, Boston, August 18, 2002, ORGN Part 2, 653.
7. А.Ю. Лебедев, А.З. Воскобойников. «Новое в катализируемом палладием винилировании азотистых нуклеофилов» // Тезисы докладов на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005», Москва, 12-15 апреля, 2005.
8. А.Ю. Лебедев, А.З. Воскобойников. «Катализируемое палладием винилирование аминов в синтезе новых «осциллирующих» катализаторов полимеризации олефинов». Тезисы докладов на конференции «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации», Омск, 15-17 июня, 2005.

Отпечатано в отделе оперативной
печати Геологического ф-та МГУ
Тираж 100 экз. Заказ № 42

№ 17666

РНБ Русский фонд

2006-4

14871