

# Метатезис олефинов – прошлое, настоящее, будущее

В.И. Кашиковский, А.А. Григорьев

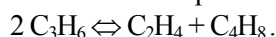
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573–25–52

В статье обобщены литературные наработки по одной из наиболее интересных химических реакций – метатезису олефинов. Приведены основные типы реакций метатезиса, примеры промышленного применения. Отмечены перспективы его развития.

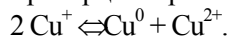
Получение большинства промышленно важных химических продуктов основано на использовании каталитических процессов. Особое место среди них принадлежит метатезису олефинов, благодаря которому можно получать множество полезных продуктов: от простых углеводородов с ненасыщенными связями, до биологически-активных соединений – ферромоннов насекомых и регуляторов роста растений, т.е. соединений, синтезировать которые другими способами очень сложно или вообще невозможно.

Впервые о метатезисе олефинов сообщили еще в 1931 г. V. Schneider и P. Frolich [1], которые наблюдали образование этилена и бутилена-2 при пиролизе пропилена при 725 °С.

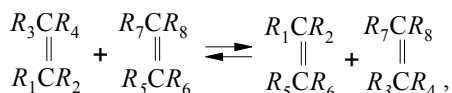
В 1964 г. сотрудники американской фирмы “Phillips Petroleum” R. Banks и G. Baily [2] впервые описали каталитическую реакцию метатезиса пропилена с образованием эквимольной смеси бутилена-2 и этилена:



Ее назвали диспропорционированием олефинов из-за формального сходства этой реакции с классическим диспропорционированием зарядов в металлах:



Это определение не совсем удачно по следующим причинам. Во-первых, известны диспропорционирование алкильных групп ароматических углеводородов и диспропорционирование водорода между молекулами углеводородов различной степени ненасыщенности. Во-вторых, реакция диспропорционирования олефинов не всегда отвечает уравнению  $2 \text{A} \Rightarrow \text{B} + \text{C}$ , она имеет более общий характер и состоит в обмене алкилиденными группами:



где R – атом водорода, углеводородный остаток, функциональная группа или фрагмент полимерной цепи.

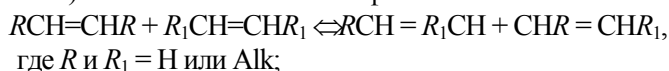
Эти противоречия привели к появлению других терминологических обозначений приведенной реакции: метатезис, дисмутация, переалкилиденирование. Кроме того, для реакций высших олефинов с этиленом или пропиленом признаны термины “этенотиз” и “пропенотиз” соответственно. В дальнейшем для упрощения изложения материала

будем придерживаться единой терминологии (за исключением языка оригинала) – метатезис – для индивидуальных и кометатезис – для реакций с двумя ненасыщенными соединениями.

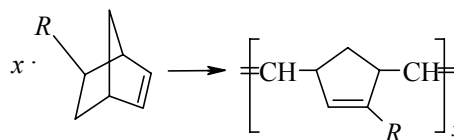
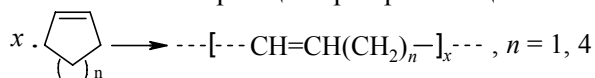
Открытие реакции метатезиса стало значительным событием в химии, поскольку появилась возможность селективно преобразовывать одни олефины в другие большей или меньшей молекулярной массы. С этого момента началось интенсивное исследование возможностей метатезиса, которое сопровождалось не только наработкой серьезных теоретических и практических результатов, но и стимулировало развитие работ в области каталитических реакций различных углеводородов. Практически каждый год по мере развития метатезиса знаменовался значительным событием, расширявшим представления об этой реакции и пополнявшим знания в области гомо- и гетерогенного катализа [3–32].

Накопленный экспериментальный и теоретический материал позволил выделить несколько видов метатезиса, различающихся по природе исходных компонентов и продуктов реакции:

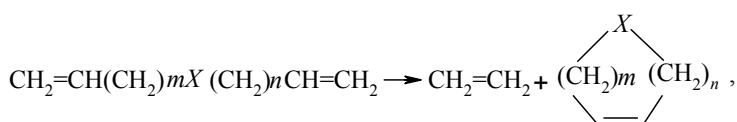
1) метатезис линейных олефинов:



2) ROMP – (ring opening metathesis polymerisation) – метатезисная полимеризация с раскрытием цикла:

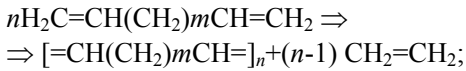


3) RCM – (ring closing metathesis) – метатезис с замыканием цепи (циклизация):

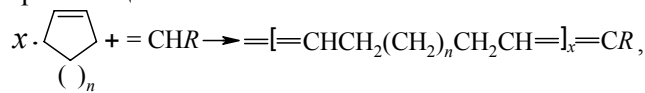


где  $X = \text{CH}_2, \text{O}, \begin{array}{c} \text{---C---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---O---}, \begin{array}{c} \text{---C---O---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---C---} \begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  и т.д.;

4) ADMET – (acyclic diolefin metathesis, cross metathesis) – метатезис ациклических  $\alpha, \omega$ -диенов, кросс-метатезис:

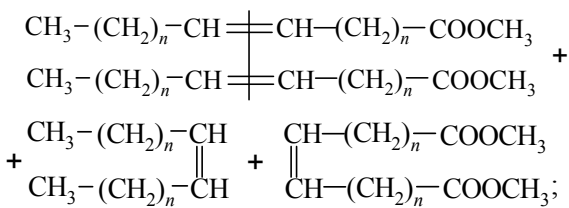


5) ROM – (ring opening metathesis) – метатезис с раскрытием цикла:

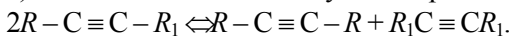


где  $n = 1, 3-8, 0$ ;  $R = \text{Alk}, \text{H}$ ;

6) метатезис олефинов с функциональными группами:



7) метатезис ацетиленовых углеводородов:

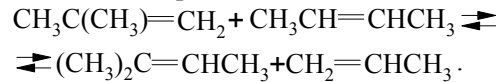


### Метатезис линейных олефинов

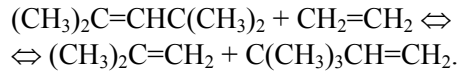
Как отмечалось, первыми объектами исследований, связанными с метатезисом, были линейные олефины, поэтому данная реакция с их участием наиболее изучена. Уже в ранних работах пришли к выводу о том, что продуктивнее всего метатезис протекает для линейных  $\alpha$ -олефинов, и в частности для пропилена. Возможно, именно этот факт обусловил разработку первого промышленного процесса – триолефина, который предназначен для получения из пропилена равновесной смеси бутилена-2 и этилена. Его практическое значение чрезвычайно велико из-за возможности вовлечения в квалифицированную переработку пропиленовой фракции из установок пиролиза и каталитического крекинга при относительной простоте технологического оформления, возможности термодинамического контроля, незначительного выделения тепла, несложного процесса разделения продуктов реакции. Заслуживает внимания и такое направление, как транспортировка сжиженного пропилена в отдаленные от нефтеперерабатывающих заводов регионы с последующим превращением его в бутилен-2 и этилен на месте потребления при относительно небольших капитальных затратах.

Наличие в  $\alpha$ -олефине алкильного заместителя в положении 2 существенно изменяет его способность к метатезису. Например, в случае изобутилена основные ожидаемые продукты – 2,3-диметилбутилен и этилен – образуются в небольшом количестве [33]. Однако сометатезис изобутилена с бутиленом-2 или пропиленом используют для получения изопентена – сырья для

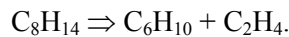
производства изопрена:



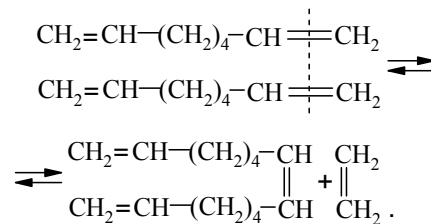
$\beta$ -олефины легко вступают в реакцию метатезиса и сометатезиса как на твердых, так и на жидких катализаторах. При использовании этилена продуктами метатезиса является изобутилен и неогексен, последний – полупродукт при производстве синтетического мускуса:



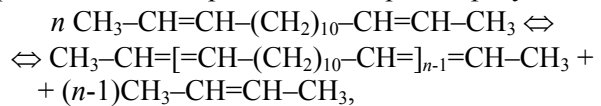
Метатезис  $\alpha, \omega$ -диолефинов может протекать через внутри- или межмолекулярное взаимодействие. В первом случае при благоприятных стерических и термодинамических параметрах образуются устойчивые циклы. Так, при метатезисе 1,7-октадиена равновесие полностью смещено в сторону циклогексена (ЦГн) и этилена:



В случае межмолекулярного метатезиса образуются симметричный триен и этилен:



В дальнейшем протекание этой реакции может привести к олигомерным и полимерным продуктам:



где  $n = 150-200$ .

### Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP)

ROMP – это процесс, приводящий к образованию полимеров с сохраненной ненасыщенностью исходного циклоолефина (ЦО).

Значительная часть опубликованных работ относительно ROMP посвящена полимеризации циклопентена (ЦП), что обусловлено рядом уникальных свойств образованных полимеров. Так, полипентенамер с *транс*-конфигурацией двойных связей (ТПМ) по комплексу свойств близок к натуральному каучуку, способен кристаллизоваться при растяжении, имеет хорошие технологические свойства, обладает способностью к наполнению большим количеством сажи и минерального масла и может быть использован, например, для изготовления протекторных резин [34]. В отличие от ТПМ, для *цис*-полипентенамера (ЦПМ) не характерны такие высокие физико-механические показатели, однако он представляет интерес как морозостойкий каучук. Во многих работах отмечено, что полипентенамер нельзя получить с количественным вы-

ходом, тогда как полимеризация циклооктена, циклододецена и других ЦО проходит с выходами, близкими к 100 %. Авторы работы [35] сообщают, что при объемной доле ЦП в исходной смеси и температуре 0 °С максимальный выход полимера составляет 75 %, а, по данным J. Herrisson [36], полимеризация ЦП при его начальной объемной доле ниже 10 % и комнатной температуре вообще не происходит.

Равновесие в системе ТПМ–ЦП детально изучено E. Ofstead и N. Calderon [37], которые установили существование граничных выходов полимера для каждой исходной концентрации ЦП, зависящих только от температуры полимеризации.

До последнего времени, несмотря на неоднократные попытки, не удавалось провести РОМР ЦГн с получением высокомолекулярных полимеров. Существует, между тем, несколько косвенных доказательств того, что он подвержен метатезисной полимеризации. Так, если 5 М раствор ЦГн в толуоле при 25 °С добавить к раствору  $WCl_6/Me_4Sn$  и затем охладить до -77 °С, то наблюдается 12 %-я конверсия ЦГн. Однако повышение температуры до 25 °С возвращает смесь к исходному состоянию [38].

При сополимеризации ЦГн с норборненом в толуоле при 25 °С около 5 % ЦГн реагирует с образованием сополимера, что было доказано наличием 7,5 % 1,6-гександиола в продуктах, полученных озонлизом этого полимера [38].

Циклогептен (ЦГ) впервые был заподлицеризован G. Natta и соавт. [39]. В дальнейшем подобные исследования имели место в работах [40–46]. Во всех случаях РОМР ЦГ проходит намного медленнее полимеризации ЦП. В работе [43] показано, что в зависимости от температуры и концентрации мономера метатезисная полимеризация ЦГ может сопровождаться образованием димера или высокомолекулярного полимера. При этом отмечено существование равновесия мономер-полимер.

Полимеризация циклооктена (ЦОЕ) изучена значительно лучше благодаря большей доступности этого мономера [40, 45, 47–52], впервые она описана в работе [53].

О получении полиноненамера сообщается только в работе [54]. Авторам удалось заподлицеризовать *цис*-циклононен. К сожалению, данные о стереосоставе и молекулярной массе полученного полимера авторы не приводят.

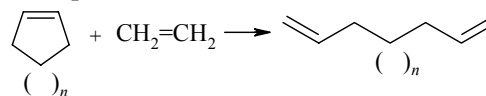
Полидеценамер синтезирован авторами работ [44, 51, 54] из циклодецена. РОМР других циклоолефинов описаны в работах [55–59].

Интересные результаты получены при сополимеризации различных ЦО. Соплимеры ЦП с ЦГ и ЦОЕ с циклододекатриеном (ЦДД) синтезированы авторами работы [60]. Показано, что первые два сополимера обогащены звеньями, полученными при раскрытии ЦП, а третий – звеньями ЦОЕ. Соплимеры ЦП с ЦОЕ

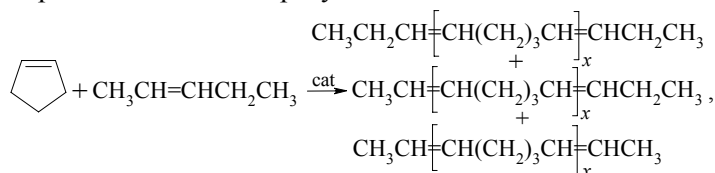
также были получены J.-P. Arlie и соавт. [61], однако эти результаты существенно отличаются от приведенных в работе [60], что можно, очевидно, объяснить разной степенью конверсии мономеров. При эквимолекулярном исходном соотношении мономеров и конверсиях, близких к равновесным, для сополимера будет характерно меньшее содержание  $C_5$ -звеньев, а при небольших – наоборот, большее.

В работе [62] была определена относительная реакционная способность некоторых пар ЦО при сополимеризации, что позволило разместить их по активности в реакции сополимеризации в следующий ряд: ЦОЕ > ЦП > циклооктадиен > ЦДД.

Перспективным направлением, на которое следует обратить внимание, является сометатезис ЦО с линейными олефинами. Первой работой в этом направлении стал патент 1966 г. фирмы “Fillips Petroleum Company” [7], в котором описывается метатезис ЦП и ЦОЕ с этиленом при температуре 125 °С и давлении этилена 6,9 МПа с образованием  $\alpha,\omega$ -диенов:



В 1971 г. опубликована одна из первых научных работ, посвященных сометатезису ЦО с линейными олефинами [14]. В ней рассмотрен сометатезис ЦП, ЦГн, ЦОЕ, циклооктадиена и циклододекатриена с внутренними и  $\alpha$ -олефинами. Показано, что при сометатезисе ЦП с 2-пентеном полученные продукты можно условно объединить в триады. Два из них имеют симметричное строение, один – несимметричное. При этом каждому встраиванию в цепь ЦП отвечает именно три сометатезисных продукта:

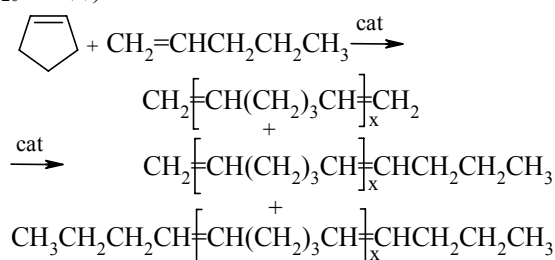


где  $X = 1, 2, 3$ .

Установлено [14], что в триаде мольное соотношение продуктов остается приблизительно постоянным и составляет 1 : 2 : 1, а между триадами оно приблизительно равно 16 : 8 : 4. Такое же соотношение сометатезисных продуктов в триадах было получено для пар ЦОЕ/2-пентен, ЦП/2-гексен и ЦП/3-гептен, а в случае пары ЦГн/2-пентен сометатезис практически не происходил. Важно то, что при низких конверсиях ЦО в продуктах реакции практически отсутствовали продукты гомометатезиса несимметричного олефина.

Сометатезис ЦОЕ с  $\alpha$ -олефинами приводит к другим соотношениям внутри триад. Так, при сометатезисе ЦОЕ с 1-пентеном при невысокой конверсии ЦОЕ образуются только первые две триады, причем первая из них по мольному содержанию в 6 раз превосходит вторую, а соотношение внутри триады составляет приблизительно 1 : 20 : 1.

Исследован [63] сометатезис ЦО с внутренними олефинами. Так, сометатезис ЦОЕ с 2-гексеном при температуре 0 °С привел к соотношению продуктов C<sub>12,2</sub>, C<sub>14,2</sub> и C<sub>16,2</sub>, равному приблизительно 1 : 4 : 1, при экстраполяции результатов к нулевой конверсии. Влияние температуры и мольного соотношения исходных реагентов на селективность сометатезиса ЦП с 1-пентеном было изучено в работе [63]. Показано, что со снижением температуры увеличивается содержание несимметричных продуктов (ряд А: C<sub>10</sub>, C<sub>15</sub> и C<sub>20</sub> и т. д.):



где X = 1, 2, 3.

Описан [64] сометатезис ЦОЕ с 1-гексеном. Сообщается, что при температуре 25 °С и конверсии ЦОЕ 70 % образуется смесь изомерных 1,9-тетрадекадиенов стереосостава – *цис* : *транс* = 45 : 55 %.

Хотя количество работ по сометатезису ЦО невелико, а результаты по стереоселективности практически отсутствуют, сометатезис ЦО с линейными олефинами является достаточно перспективным методом для получения различных природных соединений [65–69].

#### Метатезис с замыканием цикла

Первым сообщением о метатезисе с замыканием цикла (RCM) была работа E. Zuech и соавт. [70], в которой описан RCM 1,7-октадиена. Большинство проведенных исследований посвящено синтезам природных соединений. Следует отметить, что RCM только недавно стал эффективной стратегией в тонком органическом синтезе и начал интенсивно использоваться для получения широкого спектра функциональных макроциклических биологически активных природных соединений [62, 71, 72], хотя о первом примере подобного синтеза было сообщено еще в 1980 г. D. Villemin [60].

Широкий перечень макроциклических соединений, полученных с помощью RCM из нециклических предшественников, позволяет рассматривать такую стратегию как перспективную и конкурентоспособную по отношению к классическим подходам тонкого органического синтеза [73]. Ярким примером метатезисной макроциклизации диенов является процесс получения 16-членного лактона, являющегося олефиновым предшественником экзальтолида – насыщенного лактона, ценного ингредиента парфюмерной промышленности [74].

Несколькими группами исследователей на основе RCM были синтезированы биологически активный природный антиканцероген эпителин и его производ-

ные. Первыми о синтезе макроциклического скелета эпителина сообщили авторы работ [75, 76]. D. Meng и соавт. синтезировали большое количество производных эпителина и провели их биологические испытания [77].

В одной из работ [78] рассмотрено использование RCM для синтеза C-бутенилсвязанных гомо- или гетеродисахаридов. Использование предварительного связывания двух различных молекул сахаридов с помощью, например глутарового, сукцинового или фталевого ангидридов и дальнейшая внутримолекулярная циклизация аллильных дисахаридов позволяют получать целевой продукт с высокой селективностью.

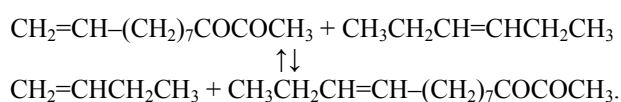
Интересные результаты были получены при макроциклизации α,ω-диеновых эфиров. Результатом такого процесса RCM является смесь стереоизомеров краун-эфиров с соотношением *цис* : *транс* = 38 : 62, хотя при определенных условиях можно получить только *цис*-изомер с практически количественным выходом [79].

Недавно для формирования бициклических систем был предложен новый подход, согласно которому метатезисное раскрытие кольца ЦО, содержащего две алкенильные боковые группы, чередуется с RCM так называемым тандемным способом [80]. При этом реакция *бис*(алкенильных) эфиров позволяет получать соответствующие бициклические продукты с хорошим выходом. Для слабонапряженных 6–8-членных циклоолефиновых систем часто наблюдается конкурентный межмолекулярный метатезис. Этого нежелательного направления удается избежать проведением реакций в разбавленных растворах или с использованием субстратов, имеющих заместитель в β-положении по отношению к двойной связи в боковой цепи [80]. Такой подход обеспечивает возможность проведения синтеза интересных соединений методом, отличающимся от традиционных методов органической химии.

Получивший общее признание процесс RCM переживает своеобразный “бум”, о чем свидетельствует достаточно большое количество работ [81–88].

#### Метатезис ациклических α,ω-диенов, кросс-метатезис (ADMET)

Показательным примером метатезиса ациклических α,ω-диенов является кросс-метатезис эфиров ненасыщенных жирных кислот. Большинство промышленно выпускаемых продуктов этого типа представляет собой длинноцепочные углеводороды, содержащие 16–22 углеродных атома. Посредством кросс-метатезиса стало возможным регулирование длины углеводородной цепи с получением их более востребованных гомологов. Так, сометатезис метилолеата с 3-гексеном приводит к образованию 3-додецена и метил-9-додеценоата [89]:

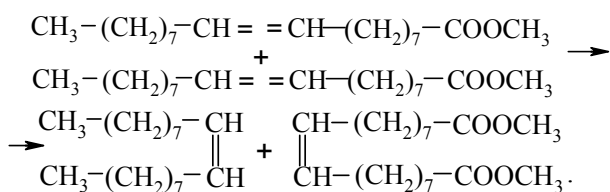


Следует подчеркнуть, что реакция кросс-метатезиса открывает уникальные возможности для получения аналогов многих природных соединений, которые традиционными методами получить достаточно сложно. Подтверждением сказанному служит синтез линейного насыщенного первичного спирта – триакоктанола ( $n\text{-C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$ ). Этот спирт входит в состав восков, покрывающих листья люцерны, чая, пихты, твердой пшеницы и других растений и, как оказалось, обладает необычайно высокой биологической активностью [90]. Он эффективно при очень низких расходных показателях стимулирует рост различных растений, увеличивая урожайность таких культур как томаты, рис, огурцы, спаржа и др. [91]. Ранее триакоктанол получали восстановлением  $n$ -триакоктановой кислоты, синтезируемой различными трудоемкими методами, например из стеариновой кислоты [92] или через металлоорганические соединения [93, 94]. Эти методы из-за очень низкого выхода целевого продукта не получили промышленного использования. Весьма сложен и синтез, основанный на хлорангидриде лигноцериновой кислоты ( $\text{C}_{24}$ ) и 1-морфолино-1-циклогексене, включающий восемь стадий и требующий дорогостоящих реактивов [91]. Выбор метатезиса, как ключевой стадии, впервые предложен авторами работы [95]. Синтез включает всего четыре стадии: метатезис 1-гексадецена; гидроборирование, изомеризацию и окисление. Опубликовано и двухстадийный синтез – метатезис метилэруката с октадеценом в присутствии катализатора  $\text{WCl}_6/(\text{CH}_3)_4$  и последующей гидрогенизацией метил 13-триакоктаната на медь-цинковом катализаторе при 280 °C и давлении 250 бар [89].

Из приведенных примеров следует бесспорное преимущество использования реакции кросс-метатезиса. Еще одним подтверждением сказанному является синтез важнейшего класса синтетических биологически активных веществ – феромонов насекомых – перспективных экологически чистых средств защиты растений [96–102].

### Метатезис олефинов с функциональными группами

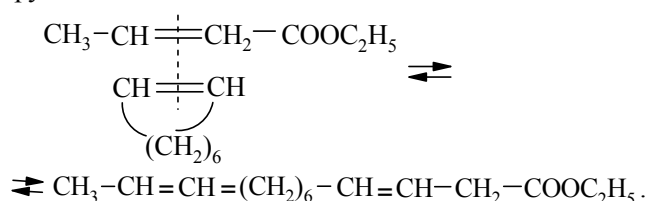
Впервые метатезис олефинов с функциональными группами проведен с метилолеатом под давлением на W-содержащем катализаторе [103]:



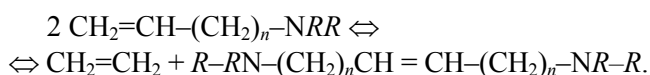
Этот процесс достаточно подробно изучен на примере многих олефинов с такими функциональными группами, как сложные и простые эфирные, аминные, нитрильные, кетонные, галогенные, кремнийсодержа-

щие [33, 104]. Следует подчеркнуть, что скорость реакции метатезиса олефинов с функциональными группами значительно ниже по сравнению с обычными алкенами [33], и большинство катализаторов, эффективных в метатезисе последних, неактивны или слабо активны для этих олефинов, что может быть обусловлено взаимодействием функциональных групп с компонентами каталитической системы и отравлением активных центров.

На сегодняшний день метатезис многих олефинов с функциональными группами исследован достаточно полно. Так, сометатезис между ЦО и ненасыщенными сложными эфирами приводит к образованию длинноцепочных диолефинов с конечной сложноэфирной группой:



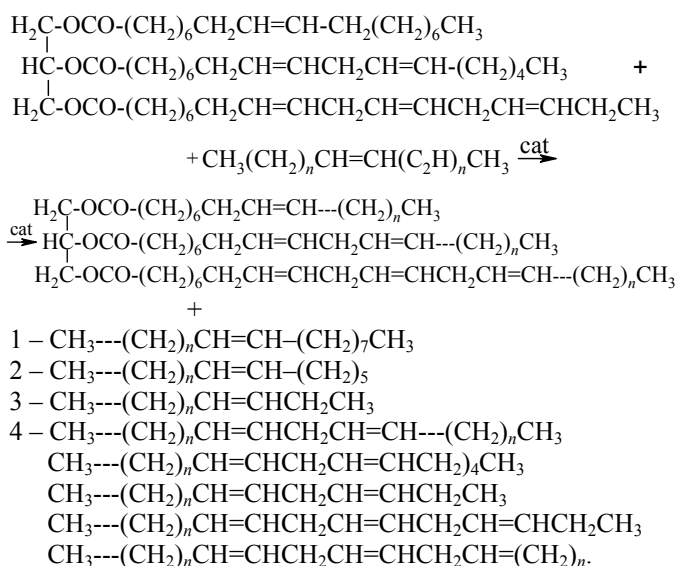
Ненасыщенные вторичные и третичные амины также принимают участие в метатезисе с образованием ненасыщенных диаминов:



Практический интерес имеет то, что сометатезисом  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  со смесью  $n$ -гексенов получают важные ненасыщенные жирные спирты, а также смесь ненасыщенных спиртов состава  $\text{C}_{20}\text{-C}_{22}$  и этилена [33].

Интересными объектами, содержащими углеводороды с функциональными группами, являются доступные растительные масла, состоящие, в основном, из набора триглицеридов с моно-, ди- и триеновыми ацильными радикалами [105]. Использование для практических целей природных масел и жиров определяется главным образом жирнокислотным составом (ЖКС), т. е. длиной цепи ацильного радикала, входящего в триглицерид, степенью ненасыщенности, положением двойной связи, наличием функциональной группы. В радикалах триглицеридов масел преобладают цепи  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{16}$ , а на долю  $\text{C}_{14}$  и  $\text{C}_{12}$  приходится только 5 % мирового производства масел и жиров. Реакция сометатезиса способна решать задачи, связанные с получением масел с регулируемым ЖКС, который можно варьировать, изменяя длину ацильного радикала и степень ненасыщенности. Следует подчеркнуть, что работ в этом направлении мало [106, 107], хотя важность их проведения очевидна.

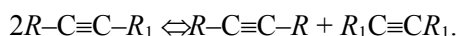
Сометатезис симметричных олефинов и условного триглицерида, в состав которого входят три наиболее распространенных кислоты – олеиновая ( $Z9$ -октадеценная –  $\text{C}_{18:1}$ ), линолевая ( $Z9, Z12$ -октадекадиеновая) и  $Z9, Z12, Z15$ -октадекатриеновая – приведен на схеме:



В работе [96] для сометатезиса взяты высоконасыщенные подсолнечное, соевое, рапсовое и сафлоровое масла. Созданная каталитическая трехкомпонентная система  $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2-(\text{CH}_3)_4\text{Sn}-\text{ECl}_4$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) с повышенной стабильностью к функциональным группам особенно необходима при работе с субстратами природного происхождения, являющимися сложными смесями и содержащими свободные жирные кислоты, фосфолипиды, токоферолы и другие потенциальные для каталитических систем метатезиса яды. Такой подход позволяет получить высокие конверсии масел без их предварительной очистки.

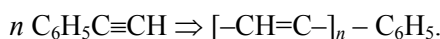
### Метатезис ацетиленовых углеводородов

Метатезис ацетиленов (пропин, бутин-1, пентин-2, гексин-3, 1-фенилбутин-1) достаточно хорошо изучен [33] (ссылки на первоисточники приведены в работе [33]). По аналогии с олефинами метатезис ацетиленовых углеводородов протекает через полный разрыв и образование новых тройных связей  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ :

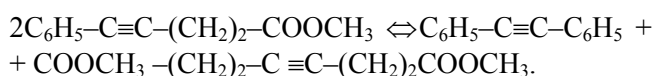


В случае  $\beta$ -алкинов реакция проходит до 50 % конверсии, а для  $\alpha$ -алкинов – всего до  $\approx 10$  % через конкурирующие реакции тримеризации в триалкилбензолы.

Фенилацетилены в присутствии W-содержащих катализаторов полимеризуются с образованием полисопряженных полимеров:



Проведено также метатезис функционализированных ацетиленов:



Раскрывая циклические ацетилены, можно получать полимеры полиеновой структуры.

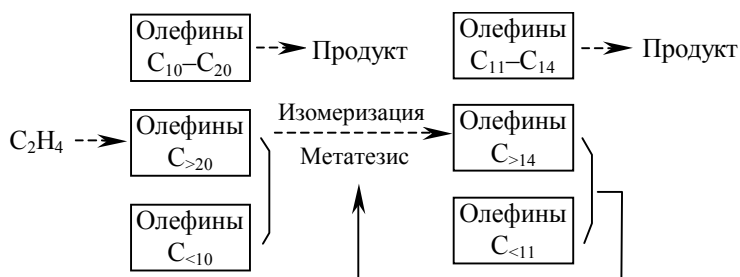
### Практическое использование реакций метатезиса

На сегодняшний день существует несколько промышленных процессов, основанных на реакции метатезиса разных олефинов.

1. Практически сразу после первых сообщений об открытии реакции метатезиса она нашла практическое воплощение в процессе “Philips–Triolefin”. В Канаде была построена промышленная установка мощностью 50 000 т/год для получения этилена и бутилена-2 высокой чистоты метатезисом пропилена. Процесс проводили с рециклом последнего в проточном реакторе при 325 °С и давлении 3 МПа на катализаторе  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ , который обеспечивал практически равновесную конверсию пропилена (40–43 %). Из-за увеличения спроса на пропилен работа установки, проработавшей с 1966 по 1972 г., была остановлена, однако чрезвычайно простая и гибкая технологическая схема этого процесса позволяет легко организовать производство в районах, где есть дешевый пропилен и потребность в бутиленах.

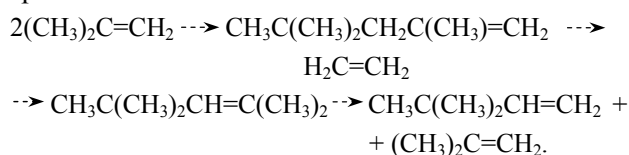
2. В 1985 г. фирмой “Liondel Petrochemical Co” по технологии фирмы “Phillips” был создан процесс получения пропилена из этилена и бутилена. Производство мощностью 136 000 т/год базировалось на комплексной переработке этана. Часть этилена, получаемого крекингом этана, димеризовали на жидком катализаторе до бутилена-2, который пускали на сометатезис с этиленом.

3. Наиболее мощным промышленным процессом, в котором метатезис задействован как одна из стадий, является процесс SHOP (“Shell High Olefin Process”), направленный на получение высших олефинов, которые используются при синтезе детергентов. Сначала этилен олигомеризуют в присутствии растворимого катализатора (фосфорилидные комплексы никеля) в полярном растворителе (бутандиоле) при 80–120 °С и давлении 4–7 МПа. Получают смесь  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_{4-30}$ , которые разделяют на три фракции:  $\text{C}_{4-10}$ ,  $\text{C}_{10-20}$  и  $\text{C}_{>20}$ . Средняя фракция олефинов является целевой; первую и третью смешивают и изомеризуют для получения олефинов с  $\text{C}=\text{C}$ -связями в средней части молекулы и подвергают сометатезису. В результате получают смесь олефинов, которую розганяют для выделения основной фракции  $\text{C}_{11}-\text{C}_{14}$ , а фракции  $\text{C}_{<11}$  и  $\text{C}_{>12}$  возвращают на стадии вторичной изомеризации и метатезиса. Катализаторы, используемые на этих стадиях, работают при температуре 80–140 °С и давлении 0,3–2,0 МПа. Выход целевой фракции олефинов за один проход составляет 10–15 %, а в ее состав входит 3 % разветвленных олефинов, < 0,5 % парафинов, следы ароматики и диенов. В настоящее время по этой схеме работают три завода в США, Англии, Нидерландах, где вырабатывается более 1 млн т/год высокомолекулярных олефинов и продуктов их переработки.



4. В середине 80-х годов прошлого века фирма “Shell” разработала процесс синтеза  $\alpha,\omega$ -диенов сометатезисом ЦО с этиленом (процесс FEAST). Построена промышленная установка для получения гексадиена-1,5 и декадиена-1,9 этенолизом циклооктадиена-1,5 и ЦОЕ соответственно. Для проведения реакции был выбран алюминированный катализатор, работающий при 5–20 °С и давлении 0,1–0,2 МПа. Предусматривалось также получать этенолизом циклодецена тетрадецен-1,13 и некоторые другие продукты. Получаемые  $\alpha,\omega$ -диены предназначены для синтеза душистых веществ как сшивающие сомомеры при сополимеризации и для других целей. Очевидно, из-за небольшого спроса на эти продукты установка в настоящее время законсервирована.

5. Фирма “Phillips” еще в 1969 г. построила опытную установку для синтеза неогексена из изобутена с использованием реакции метатезиса. Изобутен сначала димеризуют, получая смесь 2,4,4-триметилпентена-2 и 2,2,4-триметилпентена-1, изомеризуют С=С-связь последнего в положении 2 и проводят сометатезис 2,4,4-триметилпентена-2 с этиленом:



В этом процессе используют бифункциональный катализатор (изомеризация и метатезис)  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2/\text{MgO}$ . Начальная конверсия димера изобутилена составляет 75 % и после снижения ее до 50 % катализатор регенерируют, выжигая кокс. Селективность процесса составляет > 85 %. Изобутен, получаемый при этенолизе, возвращают на димеризацию.

Неогексен является ценным полупродуктом при получении синтетических мускусных компонентов в парфюмерии, а также при синтезе специальных детергентов. Потребность в нем оказалась значительной, и в 1980 г. в Техасе (США) была построена установка мощностью 1400 т/год.

6. Фирмой “Huls AG” разработан и запущен в производство процесс получения *транс*-полиоктенамера (ПОМ) – агента, который эффективно улучшает переработку каучуков. ПОМ, известный под торговой маркой “Vestenamer”, получают полимеризацией ЦОЕ в среде растворителя под влиянием вольфрамовых гомо-

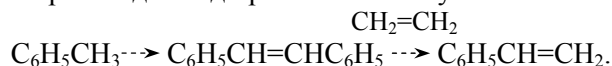
генных систем метатезиса. Основной продукт – Vestenamer-8012 – является частично кристаллическим полимером с содержанием *транс*-звеньев 80 %, молекулярной массой < 40000 и температурой плавления 51 °С, который хорошо смешивается и совулканизуется с различными каучуками. Добавка 10–15 % этого агента существенно повышает прочность сырых резиновых смесей.

7. С 1976 г. французской фирмой “CdF Chimie” (сейчас – ORKEM) начат промышленный выпуск полимера под маркой “Norsorex”, который получают при метатезисной полимеризации бициклического мономера норборнена. Процесс проводят в полярном растворителе (изопропанол, бутанол), в котором полимер нерастворим, в присутствии катализатора  $\text{RuCl}_3$ . Получаемый полимер содержит в основной цепи циклопентановые кольца и чередующиеся виниленовые группы, имеет молекулярную массу более 2 млн. Это аморфный пластик с температурой стеклования 35 °С, который при наполнении минеральными маслами превращается в каучук с температурой стеклования до -65 °С. Наполненные тонкодисперсной сажой вулканизаты Norsorex характеризуются исключительно высокой звуко- и вибропоглощающей способностью, которая сохраняется в широком интервале температур.

8. Одним из наиболее ярких достижений в области практического использования метатезиса ЦО является разработка в конце 80-х годов прошлого столетия фирмами “Hercules Inc” и “BF Goodrich” на основании доступного мономера – дициклопентадиена, образующегося при пиролизе углеводородного сырья, высококачественного конструкционного пластика (фирменные названия “Metton” и “Telene”). Это трициклический углеводород с двумя неравноценными С=С-связями – одной высокоактивной в норборненовом цикле и другой малоактивной в замещенном циклопентеновом.

Из процессов, не нашедших пока промышленного внедрения, следует отметить следующие:

1. Способ получения стирола, разрабатываемый в 70-х годах XX ст. фирмами “Monsanto”, “Gulf”, а также в СССР. На первой стадии с помощью катализаторов на основе оксидов Pb или Bi толуол окислительной димеризацией превращают в стильбен, который на второй стадии подвергают метатезису:



2. Способ получения изоамиленов сометатезисом изобутилена с пропиленом для синтеза полиизопренов (разработаны два процесса – STAP фирмы “Shell” и процесс фирмы “Phillips Petroleum”).

3. Способ получения циклогексадиена метатезисом бутадиена с последующим гидрированием и получением циклогексена (фирма “Phillips Petroleum”).

4. Способ получения транс-полипентенамера, разработанный фирмой "Bayer AG". Этот материал является каучуком, по комплексу свойств не уступает натуральному и имеет даже ряд преимуществ. Его синтезируют растворимой полимеризацией ЦП с раскрытием цикла, используя гомогенные катализаторы циглеровского типа на основе  $WCl_6$ .

5. Способ получения углеводородных компонентов, содержащих два циклонапряженных трех-, или четырехчленных углеводородных кольца, метатезисом метиленициклопропана, винилциклопропана или метиленициклобутана. При взаимодействии полученных в результате соединений с циклическими диенами (циклопентадиен или спиро-(2,4)-гепта-4,6-диен и др.) можно синтезировать высокоплотные энергоемкие углеводороды, применяемые в качестве составляющих ракетных топлив [107–109].

6. Способ получения углеводородов, содержащих трех-, или четырехчленные циклы и  $-C=C-$ связи, сомататезисом метиленициклопропана, винилциклопропана или метиленициклобутана с циклическими соединениями, например ЦП, норборненом, норборнадиеном и другими, что открывает новые возможности для использования таких углеводородов при синтезе широкого круга соединений, в том числе и биологически активных.

#### Некоторые перспективные исследования реакции метатезиса

Детальный анализ существующей ситуации приводит к выводу о следующих основных перспективных направлениях исследований в области метатезиса:

1. Поиск новых эффективных каталитических систем, в том числе на основе соединений редкоземельных элементов и исследование их свойств.

2. Использование в реакции метатезиса новых объектов, главным образом соединений с функциональными группами, содержащихся, например, в восстанавливаемом природном сырье, для получения новых материалов и малодоступных веществ.

3. Объединение в одном технологическом цикле различных процессов, включая метатезис. Так, перспективна комплексная технология квалифицированного использования низших олефинов их олигомеризацией с последующим метатезисом олигомерных продуктов для получения различных ненасыщенных углеводородных структур, ценных для дальнейших химических превращений.

Кроме того, требует существенного переосмысления вопрос инициирования реакции метатезиса методом подвода внешней энергии к реакционной системе. Так, фотохимическое инициирование приводит к возможности использования однокомпонентного катализатора, что существенно улучшает технологичность процесса. Есть все предпосылки ожидать снижения энергетического барьера реакции метатезиса с помо-

щью ультразвуковой и СВЧ-энергии. В данном контексте представляют интерес так называемые астехиометрические компоненты каталитических реакций, т. е. такие вещества, которые не входят в стехиометрию реакции, но значительно влияют на ее кинетику, селективность, механизм и т. д. Существующие наработки позволяют рассматривать такой подход как один из эффективных способов целенаправленного регулирования реакции метатезиса.

Как следует из изложенного материала, реакция метатезиса олефинов является высокоэффективным механизмом при синтезе различных углеводородов, в том числе и таких, которые синтезировать классическими методами весьма проблематично.

Авторы выражают искреннюю благодарность академику НАН Украины В.П. Кухарю за постоянный интерес к нашей работе.

- Schneider V., Frolich P.K., *Ind. and Eng. Chem.*, 1931, **23** (12), 1405.
- Banks R.L., Bailey G.C., *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*, 1964, **3** (3), 170.
- Eleuterio H.S., *Ger. Pat.* 1072811, *Chem. Abstr.*, 1961, **55** (16), 16005.
- Peters E.F., Bernard L., *Pat.* 2963447 USA, *Chem. Abstr.*, 1961, **55** (6), 5810.
- Fischer E.O., Maasbol A., *Angew. Chem.*, 1964, **76** (14), 645.
- Rinehart R.E., Smith H.P., *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Lett.*, 1965, **3** (12), 1049.
- Ray G.C., Crain D.L., *Fr. Pat.* 1511381, *Chem. Abstr.*, 1969, **70** (25), 281.
- Calderon N., Chen H.Y., Scott K.W., *Tetrahedron Lett.*, 1967, **34**, 3327.
- Calderon N., Ofstead E.A., Ward J.P. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90** (15), 4133.
- Bradshaw C.P.C., Howman E.J., Turner L., *J. Catal.*, 1967, **7** (3), 269.
- Mol J.C., Moulijn J.A., Boelhouwer C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, **11**, 633.
- Zuech E.A., *Ibid.*, 1968, **19**, 1182.
- Scott K.W., Calderon N., Ofstead E.A. et al., *Adv. Chem. Ser.*, **91: Addition and Condensation Polymerization Processes. American Chemical Society, Washington, D.C., 1969, 399.**
- Herisson J.L., Chauvin Y., *Die Makromol. Chem.*, 1970, **141**, 161.
- Kroll W.R., Doyle G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, **15**, 839.
- Ramain I., Trambouze Y., *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences. Ser. C: Sciences Chimiques*, Paris, 1971, **273** (21), 1409.
- Moulijn J.A., Boelhouwer C., *J. Chem. Soci. Chem. Commun.*, 1971, **19**, 1170.
- van Dam P.B., Mittelmeijer M.C., Boelhouwer C.,



- Ibid.*, 1972, **22**, 1221.
19. Schrock R.R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96** (21), 6796.
  20. Cooper N.J., Green M.L.H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1974, **18**, 761.
  21. Krausz P., Garnier F., Dubois J.E., *J. Chem. Soc.*, 1975, **97** (2), 437.
  22. Warwel S., Fragstein C., *Ibid.*, 1975, **99** (11), 465.
  23. Warwel S., Laarz W., *Ibid.*, 1975, **99** (12), 502.
  24. Graff G.M., McNelis E., *J. Catal.*, 1975, **38** (1–3), 482.
  25. Agapiou A., McNelis E., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975, **6**, 187.
  26. Basset J., Mutin R., Descotes G. et al., *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sci. Chim.*, 1975, **280** (19), 1181.
  27. Grubs R.H., Burk P.L., Carr D.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97** (11), 3265.
  28. Kelly W.J., Calderon N., *J. Macromol. Sci. A*, 1975, **A9** (6), 911.
  29. VcGinnis J., Katz T.J., Hurwitz S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98** (2), 605.
  30. Mocella M.T., Busch M.A., Muetterties E.L., *Ibid.*, 1976, **98** (5), 1283.
  31. Casey C.P., Shusterman A.J., *J. Mol. Catal.*, 1980, **8**, 1.
  32. Kress J., Osborn J.A., Greene R.M.E. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1987, **109** (3), 8991.
  33. Коршак Ю.В., Тленкопачев М.А., *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева*, 1989, **34** (6), 665.
  34. Маковецкий К.А., *Химия и технология высокомолекулярных соединений*, 1977, (9), 129.
  35. Korner V.A., Poletaeva I.A., Yuta T.L., *J. Polym. Sci. A-1*, 1972, **10** (1), 251.
  36. Herrisson J.-L., *These. Univ. De Paris*, 1970, **1**, 54.
  37. Ofstead E.A., Calderon N., *Makromol. Chem.*, 1972, **154**, 21.
  38. Kress J., Osborn J.A., *Angew. Chem. Int. Eg. Engl.*, 1992, **31**, 1585.
  39. Natta G., Dall'Asta G., Bassi J. et al., *Makromol. Chem.*, 1966, **91**, 87.
  40. Scott K.W., Cardoron N., Ofstead E.A., *Adv. Chem. Ser., 91: Addition and Condensation Polymerization Processes, American Chemical Society, Washinton, D.C.*, 1969, 399–418.
  41. Ceausescu E., *J. Mol. Catal.*, 1986, **36**, 163.
  42. Dounis P., Feast W.J., Kenwright A.M., *Polymer*, 1995, **36** (4), 2787.
  43. Porri L., Diversi P., Lucherini A. et al., *Makromol. Chem.*, 1995, **176**, 3121.
  44. Katz T.J., Han C.-C., *Organometallics*, 1982, **1** (8), 1093.
  45. Calderon N., Ofstead E.A., Judy W.A., *J. Polym. Sci., A-1*, 1967, **5** (9), 2209.
  46. Bailey G.C., *Catal. Revs.*, 1969, **3**, 37.
  47. Lehnert G., Maertens D., Pampus G. et al., *Makromol. Chem.*, 1974, **175** (9), 2617.
  48. Calderon N., Morris M., *J. Polym. Sci. A-2*, 1967, **5**, 1283.
  49. Dall'Asta G., *Rubber Chem. and Technol.*, 1974, **47** (3), 511.
  50. Streck R., *J. Mol. Catal.*, 1982, **15** (1/2), 3.
  51. Rossi R., Giorgi R., *La chimica e l'industria (Milano)*, 1976, **58** (7), 517.
  52. Dall'Asta G., Manetti R., *Eur. Polym. J.*, 1968, **4** (1), 145.
  53. Kres J., *J. Mol. Catal.*, 1995, **102**, 7.
  54. Furukawa J., Mizoe J., *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, 1973, **11** (4), 263.
  55. Kupper F.W., Streck R., *J. Organomet. Chem.*, 1973, **55** (2), 75.
  56. Kupper F.W., Streck R., *Makromol. Chem.*, 1974, **175** (7), 2055.
  57. Маковецкий К.Л., Орешкин И.А., Редькина Л.И. и др., *Тез. докл. V Междунар. конгр. по металлорганической химии*, - Москва, 1971, Т. 2. 447.
  58. Motroni G., Dall'Asta G., Bassi J.W., *Eur. Polym. J.*, 1973, **9** (3), 257.
  59. Варданян Л.М., *Дис... канд. хим. наук*, Москва, 1973.
  60. Villemin D., *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21** (25), 1715.
  61. Arlie J.-P., Chauvin Y., Commereuc D. et al., *Makromol. Chem.*, 1974, **175** (3), 861.
  62. Furstner A., *Top. Catal.*, 1997, **4**, 285.
  63. Katz T.L., McGinnis J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1592.
  64. Lal J., Smith R.R., *J. Org. Chem.*, 1975, **40** (6), 775.
  65. Бьков В.И., Бутенко Т.А., Келбакиани Л.В. и др., *Докл. АН СССР*, 1996, **349** (2), 198.
  66. Bardehle H., Dost W.A., Altenburg U.W., *Eur. Pat.* 0235742, 1987.
  67. Byers J.D., Drake C.A., *Eur. Pat.* 0318990, 1988.
  68. Bykov V.I., Butenko T.A., Finkelshtein E. Sh. et al., *J. Mol. Catal.*, 1994, **90**, 111.
  69. Bykov V.I., Finkelshtein E.Sh., *Ibid.*, 1998, **133**, 17.
  70. Zuech E.A., Hughes W.B., Kuviccek D.H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92** (3), 528.
  71. Furstner A. *Topic in Organometallic Chemistry Alkene metathesis in Organic Synthesis*; Berline, Springer., 1998, Vol. 1.
  72. Chang S., Grubbs R.H., *Tetrahedron*, 1998, **54** (18), 4413.
  73. Mori K. (Ed.) *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Amsterdam, Pergamon, 1998, Vol. 8.
  74. Fuerstner A., Langemann K., *J. Org. Chem.*, 1996, **61** (12), 3942.
  75. Nicolaou K.C., He Y., Vourloumis D. et al., *Angew. Chem.*, 1996, **108** (20), 2554.
  76. Yang Z., He Y., Vourloumis D. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36** (1/2), 166.
  77. Meng D., Su D.-S., Balog A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, **119** (1), 2733.
  78. Fan G.-T., Hus T.-S., Lin C.-C. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 6593.

79. Marsella M.J., Maynard H.D., Grubbs R.H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36** (10), 1101.
80. Zuercher W.J., Hashimoto M., Grubbs R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (28), 6634.
81. Sultemeyer J., Dotz K.H., Hupper H. et al., *Organomet. Chem.*, 2000, **606** (1), 26.
82. Smulik J.A., Diver S.T., *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42** (2), 26.
83. Schmidt B., Westhus M., *Ibid.*, 2000, **56** (16), 2421.
84. Clercq B.D., Verpoord F., *Ibid.*, 2001, **42** (51), 8959.
85. Locke A.J., Jones C., Richardes C.J., *J. Organometal. Chem.*, 2001, **637** (1/2), 669.
86. Kamat V.P., Hagiwara H., Katsumi T. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2000, **56** (26), 4397.
87. Dominique R., Roy R., *Ibid.*, 2002, **43** (3), 395.
88. Furstner A., Seidel G., *J. Organometal. Chem.*, 2000, **606** (1), 75.
89. Mol J.C., *Green chemistry*, 2002, **4** (1), 5.
90. Ries S.K., Wert V., Sweely C.C., Leavitt R.A., *Science*, 1977, **195**, 1339.
91. Долотовская Л.З., Крутьков В.М., *Агрехимия*, 1992, (7), 138.
92. Robinson G. M., *J. Chem. Soc.*, 1934, **10**, 1543.
93. Jones G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2350.
94. Ames D.E., Bowman R.E., Mason R.G., *J. Chem. Soc.*, 1950, **50**, 174.
95. Maruyama K., Terada K., Yamamoto Y., *Org. Chem.*, 1980, **45**, 737.
96. Быков В.И., *Дис... д-ра. хим. наук*, Москва, 2003.
97. Rasmussen L.E.I., Lee T.D., Roelofs W.L. et al., *Nature*, 1996, **379**, 684.
98. Persoon C.J., Minks A.K., Voerman S. et al., *J. Insect. Physiol.*, 1974, **20**, 1181.
99. Лебедева К.В., *Агрехимия*, 1989, (4), 124.
100. Smith R.G., Daterman G.E., Daves G.D., *Science*, 1975, **188**, 63.
101. Kuwahara Y., Nakamura S., *J. Chem. and Ind. Chem.*, 1985, **20**, 354.
102. Hart D.W., Schwartz J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 8115.
103. Van Dam P.B., Mittelmeijer M.C., Boelhouwer C., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1974, **59** (9), 389.
104. Bosma R.H.A., Van den Aardweg G.C.N., Mol J.C., *J. Organometal. Chem.*, 1983, **255**, 159.
105. Baumann H., Buhler M., Fochem H. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **27**, 62.
106. Физер Л., Физер М., *Органическая химия*, Москва, Химия, 1966, Т. 2, 86.
107. Григорьев А.А., Кацман Е.А., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 27.
108. Стрельчик Б.С., Финкильштейн Е.Ж., Портных Е.Б. и др., *Хим. пром-сть*, 1993, (7), 63.
109. Григорьев А.А., Флид В.Р., Белов А.П., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 26.

Поступила в редакцию 25.10.2005 г.

## Метатезис олефінів – минуле, сьогодні, майбутнє

В.І. Кашковський, А.О. Григор'єв

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

У статті узагальнено літературні напрацювання стосовно однієї з найцікавіших хімічних реакцій – метатезису олефінів. Наведено основні типи реакції метатезису, приклади промислового застосування. Відзначено перспективи його розвитку.

## The olefins metathesis – the past, present, future

V.I. Kashkovsky, A.O. Grigor'ev

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

Information available in literature on one of the most interesting chemical reaction, i.e. the metathesis of olefins, has been generalized in the article. Main types of the metathesis reaction and examples of industrial use were brought in. Its development perspectives were noted.