

Как видно из рис. 6а, 6б, содержание ОН-групп у каплена после переработки наибольшее, однако в процессе окисления оно уменьшается. Вероятно, это обусловлено наименьшей термостабильностью при 210оС, а в процессе дальнейшего воздействия высоких температур гидроперекиси разлагаются. Для мцПП термостабильность оказывается выше, содержание реакционноспособных групп в процессе окисления проходит через максимум.

При добавлении ДАФ содержание ОН-групп во всех исходных материалах возрастает, что может объясняться наличием этих групп в самом модификаторе. В процессе окисления содержание гидроксильных групп для всех марок ПП монотонно снижается. Возможно, это вызвано тем, что изменяется механизм окисления, и сначала окисляется и расходуется ДАФ, а затем ПП. Максимальное количество ОН-групп у марок: 01003, 156, 1033, а минимальное – у 1340.

Таким образом, в ходе работы была изучена стойкость мцПП и промышленного полипропилена к термоокислительной деструкции. Изучены образцы, полученные прессованием и экструзией через плоскощелевую головку, и оценено влияние метода получения на структуру и свойства материала. Структура окисленного материала была исследована методами ИКС и ДСК. Установлено, что марка Clyrell “ЕМ1340” обладает наилучшими свойствами.

УДК 66. 095. 252. 7: 547.1'13

Я.О. Межуев, С.А. Фотина, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман

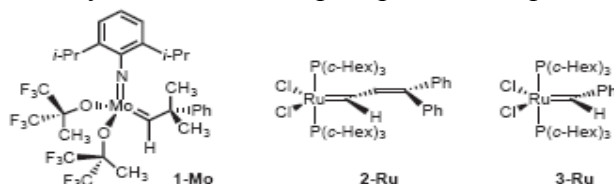
Российский химико – технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ МЕТАТЕЗИСА

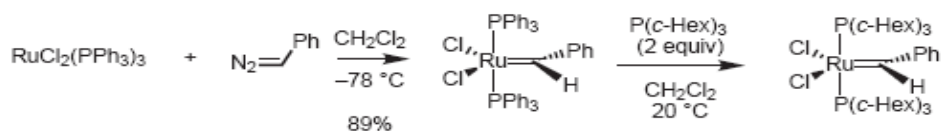
The paper describes briefly the main homogeneous metathesis catalysts applied recently in preparative organic chemistry and deals with comparison of reactivity and application of the latter.

В настоящей работе кратко рассмотрены основные гомогенные каталитические системы метатезиса нашедшие применение в препаративном органическом синтезе в последнее время, приведена сравнительная характеристика активности и область синтетического применения каждого из них.

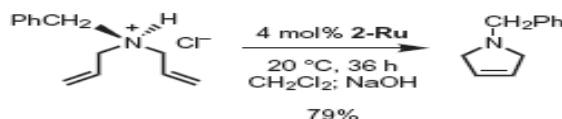
Несмотря на широкий круг каталитических систем разработанных в настоящее время, проблема поиска новых высокоэффективных катализаторов метатезиса остается актуальной. Настоящий обзор имеет целью рассмотреть последние достижения в области поиска новых гомогенных каталитических систем применяемых в препаративном органическом синтезе. Наибольшей активностью и одновременно селективностью обладают гомогенные каталитические системы, поэтому они будут предметом данного обзора[10]. Среди гомогенных каталитических систем наибольшей селективностью обладают те, которые уже имеют координированный на металле карбеновый активный центр. Среди таковых наибольшее распространение получили катализаторы Граббса и Шрока.



Катализаторы Граббса получают действием на соли рутения имеющие фосфиновые лиганды ,соответствующими диазосоединениями с последующей модификацией полученных продуктов требуемыми фосфинами[1].



Катализатор Широка 1-Мо эффективен в реакции метатезиса функционализированных субстратов содержащих кислотные, спиртовые, а также альдегидные группы, катализатор Граббса 2- Ru эффективен для большинства функционализированных субстратов и является наиболее универсальными. Свободные амины отравляют катализатор Граббса 2 - Ru, поэтому метатезис аминов проводят с предварительным превращением амина в соль, в этом случае катализ оказывается эффективным[2].



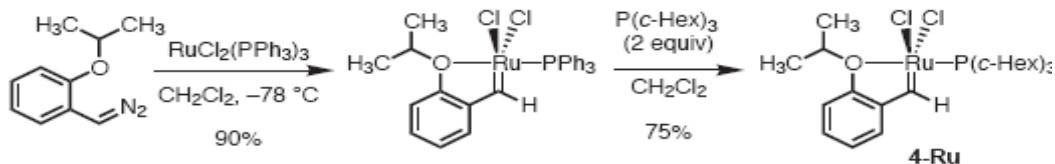
Проводя сопоставление активности катализаторов Граббса и Широка, следует рассмотреть примеры их применения на конкретных субстратах[3]:

Субстрат	Продукт	Выход(3-Ru)	Выход(1-Мо)
		93	100
		98	100
		NR	96
		25	97

E = CO₂Et

В большинстве случаев катализатор 1-Мо проявляет большую активность, чем 3-Ru, однако наиболее доступным, универсальным и активным представляется 2-Ru. Наибольшее преимущество катализатора Широка состоит в его относительно низкой стоимости, а главное достаточной стабильностью по сравнению с катализаторами 2-Ru.

Весьма эффективным оказался каркасный катализатор имеющий выраженную основную природу и получаемый согласно схеме[4]:

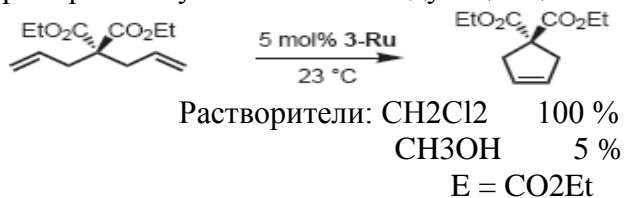


Катализатор отличается высокой стабильностью на воздухе и в присутствии влаги, а так же позволяет осуществлять метатезис с высокими выходами, причем сам катализатор может быть легко регенерирован путем отделения от реакционной системы хроматографией на силикагеле. Некоторые из результатов применения 4-Ru приведены ниже[4]:

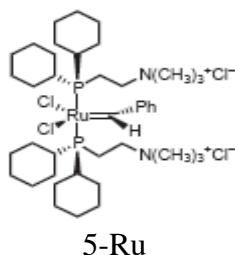
Субстрат	Продукт	Время (ч)	Темп (°C)	Выход
		0.5	22	90
		2.0	22	95
		1.0	40	99
		1.0	40	72

В большинстве случаев метатезис проводят в неполярных или малополярных растворителях. Типичными растворителями широко применяемыми для проведения реакции метатезиса являются бензол, хлористый метилен и хлороформ. В таких условиях с

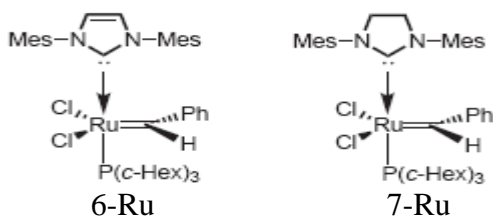
высокой эффективностью протекает метатезис субстратов обладающих хорошей растворимостью в перечисленных растворителях. Иногда важно проводить метатезис субстратов не обладающих высокой растворимостью в перечисленных растворителях, например водорастворимых таких как поликарбоновые кислоты. В работе[5] приводятся многочисленные сведения об успешном проведении метатезиса в полярных средах, таких как вода и метанол. В ряде случаев выход продуктов реакции при переходе к полярным средам сильно снижается, примером тому может быть следующая циклизация[5]:



В качестве каталитических систем в полярных средах применяют катализатор Граббса 3 – Ru, а так же катализаторы способные к солюбилизации, что по видимому определяет их высокую эффективность при проведении метатезиса в полярных средах, так как придает большую растворимость в воде и метаноле. Катализатор для осуществления метатезиса в полярных средах способный к солюбилизации приведен ниже[5]:



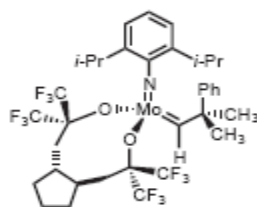
Зачастую, когда катализаторы Граббса и Шрока не позволяют осуществить реакцию с большими выходами реакция могут оказаться эффективными нижеприведенные катализаторы[6]:



Иллюстрацией относительной активности упомянутых каталитических систем могут быть ниже приведенные данные[6,7]:

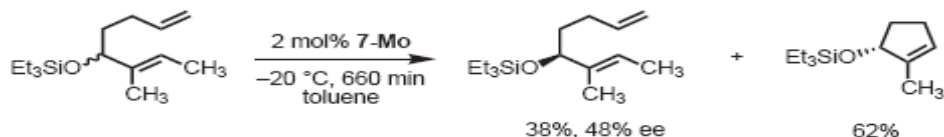
	Субстрат	Продукт	Время (ч)	1-Мо	3-Ру	6-Ру	
7-Ру			1	37	0	100	100
			24	93	0	40°	31
			1.5	52	0	95	90

В некоторых случаях удается осуществить асимметрический синтез путем проведения метатезиса на каталитических системах представляющих структурно жесткую хиральную систему. Так например осуществлено кинетическое расщепление с использованием каркасного хирального катализатора 8 – Mo[8,9]

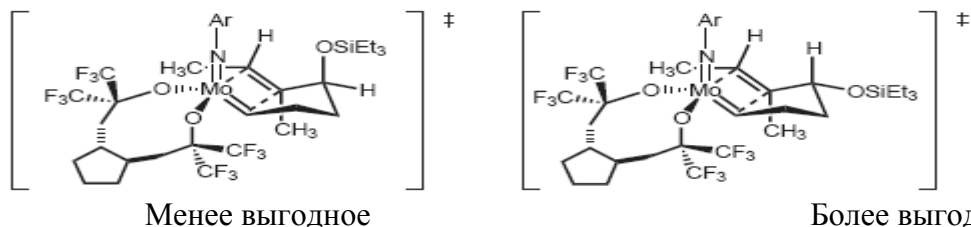


8-Mo

согласно приведенной ниже схеме[8,9]:

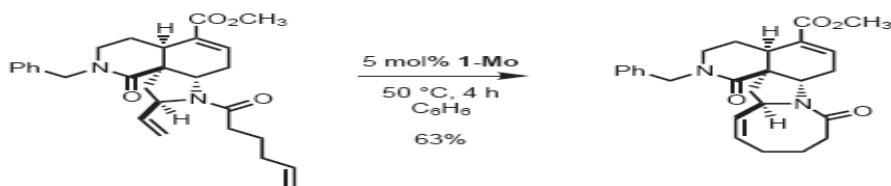


Кинетическое расщепление возможно ввиду образования диастереомерного переходного состояния. В принципе возможно образование пары диастереомеров в качестве интермедиатов, причем один из них более выгоден ввиду минимизации взаимодействия триэтилсилильного фрагмента с громоздким арилнитреновым лигандом. Схемы переходных состояний приведены ниже.



При расщеплении рацемата соответствующего силилового эфира в системе накапливается тот энантиомер метатезис которого приводит к менее выгодному переходному состоянию, а значит реализуется медленнее, что и определяет возможность кинетического расщепления.

Реакция метатезиса часто применима для синтеза биологически активных соединений, так например мензамин А, обладающий выраженной противораковой активностью, может быть получен при применении реакции метатезиса в качестве стратегической стадии. Ключевая стадия его синтеза приведена ниже:



Рассмотренные каталитические системы обеспечивают проведение метатезиса широкого круга субстратов в требуемых условиях. Возможно осуществление стереоконтролируемых превращений. Несмотря на громадные успехи в разработке каталитических систем метатезиса поиски новых катализаторов активно ведутся как с целью удешевления известных каталитических систем, так и с целью увеличения их эффективности. Наибольших успехов стоит ждать в области асимметрических синтезов проводимых с помощью реакции метатезиса, а так же в разработке методов проведения метатезиса в полярных средах.

Список литературы

1. Grubbs R. H. ; Chang S. Tetrahedron 1998, 54, 4413 – 4450
2. Fu G. C.; Nguyen S.- B. T.; Grubbs R. H.; J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9856 – 9857.

3. Kirkland T. A.; Grubbs R. H. J. Org. Chem. 1997, 62, 7310 – 7318.
4. Kingsbury J. S.; Harrity J. P. A. Bonitatebus P. J. Jr; Hoveyda A. H. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 791 – 799.
5. Kirkland T. A.; Lynn D. M.; Grubbs R. H. J. Org. Chem. 1998, 63, 9904 – 9909.
6. Scholl M.; Ding S.; Lee C. – W.; Grubbs R. H. Org. Lett. 1999, 40, 2247 – 2250.
7. Scholl M.; Tmka T. M.; Morgan J. P.; Grubbs R. H. Tetrahedron Lett 1999, 40, 2247 – 2250.
8. Fugimura O.; Grubbs R. H. J. Org. Chem. 1998, 63, 824 – 832.
9. Fugimura O.; Grubbs R. H. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 2499 – 2500.
10. Долгоплоск, Б.А. Металлорганический катализ в процессах полимеризации диенов и циклоолефинов. Реакция метатезиса в химии полимеров/ Б.А.Долгоплоск, Ю.В Коршак// Успехи химии., 1984.-Т. 53.- С.65 – 86.

УДК 678.048;661.2;547.56

С.Е. Митрофанова, Ю.С. Карасева. Т.В. Башкатова

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

КОМПЛЕКСНАЯ ДОБАВКА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

The single-stage synthesis of poly functional compound for polymeric materials has been studied. The base product present the mixed composition of dicyclopentadiene and sulphur with the sterically-hindered hydroxybenzyl-terminated fragments. The action of this compound as a stabilizer, modifier and vulcanizing agent for the rubbers and their vulcanizates has been considered.

Разработан одностадийный метод синтеза многофункциональной добавки для полимерных материалов. Целевой продукт представляет собой смесевую композицию, состоящую из сополимера дициклопентадиена с серой и бис(2,6-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)полисульфида. Рассмотрено действие добавки в качестве модификатора, стабилизатора и вулканизирующего агента для каучуков и их вулканизатов.

В настоящее время широкое распространение в полимерной промышленности получили полисульфидные олигомеры, применяемые в первую очередь в качестве компонентов герметизирующих материалов и агентов вулканизации. Атомы сульфидной серы, содержащиеся в составе таких олигомеров, потенциально способны выполнять функцию вторичных антиоксидантов (разрушителей гидропероксидов, возникающих в ходе окисления полимера) [1]. Возрастание стабильности полимерных материалов, содержащих полисульфидные высокомолекулярные добавки, было отмечено ранее в ряде публикаций [2,3]. Однако, стабилизирующая роль полисульфидных олигомеров, как правило, не принимается во внимание вследствие малого антиокислительного эффекта. По-видимому, путем введения в состав полисульфидных олигомеров фрагментов, способных более эффективно тормозить окисление полимеров, в частности акцептировать пероксидные радикалы, или используя их в композиции с акцепторами пероксидных радикалов (например, с пространственно затрудненными фенолами (ПЗФ) [4]), можно значительно усилить стабилизирующую роль тиоколов, добиваясь появления синергического антиокислительного эффекта.

Необходимо отметить, что на сегодняшний момент интенсивно начинает развиваться направление, связанное с разработкой методов синтеза органических продуктов различного назначения с использованием элементной серы. Это связано в первую очередь с необходимостью утилизации накапливающейся «газовой» серы - побочного продукта процесса гидроочистки нефти и углеводородного сырья.