



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК  
B01J 23/46 (2006.01)  
B01J 31/18 (2006.01)  
C08F 4/80 (2006.01)  
C07F 15/00 (2006.01)  
C08F 32/00 (2006.01)  
C08G 61/08 (2006.01)  
C08K 5/56 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009131789/04, 21.08.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
21.08.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.08.2009

(45) Опубликовано: 20.01.2011 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2008120013/04, 10.12.2009. RU 2168518  
C2, 10.06.2001. US 2005/0261451 A, 24.11.2005.  
US 5969170 A, 19.10.1999. US 6111121 A,  
29.08.2000. EP 1757613 A1, 28.02.2007.

Адрес для переписки:

117997, Москва, ул. Кржижановского, 16,  
корп.1, ОАО "СИБУР Холдинг",  
руководителю службы технологии и  
обеспечения производства

(72) Автор(ы):

Колесник Василий Дмитриевич (RU),  
Аширов Роман Витальевич (RU),  
Щеглова Надежда Михайловна (RU),  
Новикова Екатерина Сергеевна (RU),  
Якимов Роман Викторович (RU),  
Носиков Алексей Александрович (RU),  
Богомолова Мария Николаевна (RU),  
Черемухина Наталия Михайловна (RU)

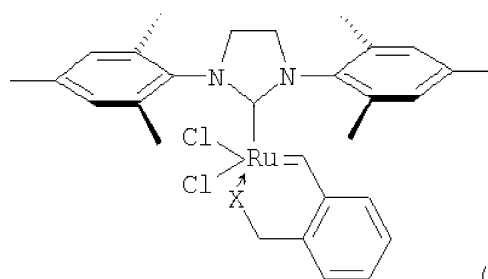
(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "СИБУР  
Холдинг" (RU)

(54) РУТЕНИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлоорганической химии, в частности к новым комплексам переходных металлов восьмой группы, которые используются в качестве катализаторов полимеризации циклических олефинов, в частности дициклопентадиена (ДЦПД). Катализатор представляет собой комплексное соединение рутения общей формулы (1), имеющее в качестве лигандов 1,3-димезитилимидазолидинилиден, два атома хлора и замещенный бензилиден. При этом заместителем в бензилиденовом лиганде является аминзамещенная метильная группа, где в качестве амина выступает ди(гидроксиалкил)амино-группы, а также пиперидин. Аминосодержащий заместитель дополнительно координирует к атому рутения и образует шестичленный хелатный цикл



(1)

где X=N (Alk-OH)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>N, где Alk - неразветвленная насыщенная углеводородная цепь, содержащая два углеводородных атома. Способ получения катализатора заключается в том, что 1,3-димезитил-4,5-дигидроимидазолий хлорид последовательно в одном реакторе подвергают взаимодействию с трет-бутоксидом калия, катализатором Граббса первого поколения (GrI), а затем с аминсодержащим стиролом. Технический эффект - упрощение технологии получения эффективного катализатора метатезисной

R U 2 4 0 9 4 2 0 C 1

R U 2 4 0 9 4 2 0 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*B01J 23/46* (2006.01)*B01J 31/18* (2006.01)*C08F 4/80* (2006.01)*C07F 15/00* (2006.01)*C08F 32/00* (2006.01)*C08G 61/08* (2006.01)*C08K 5/56* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009131789/04, 21.08.2009**(24) Effective date for property rights:  
**21.08.2009**

Priority:

(22) Date of filing: **21.08.2009**(45) Date of publication: **20.01.2011 Bull. 2**

Mail address:

117997, Moskva, ul. Krzhizhanovskogo, 16,  
korp.1, OAO "SIBUR Kholding", rukovoditelju  
sluzhby tekhnologii i obespechenija proizvodstva

(72) Inventor(s):

**Kolesnik Vasilij Dmitrievich (RU),  
Ashirov Roman Vital'evich (RU),  
Shcheglova Nadezhda Mikhajlovna (RU),  
Novikova Ekaterina Sergeevna (RU),  
Jakimov Roman Viktorovich (RU),  
Nosikov Aleksej Aleksandrovich (RU),  
Bogomolova Marija Nikolaevna (RU),  
Cheremukhina Natalija Mikhajlovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

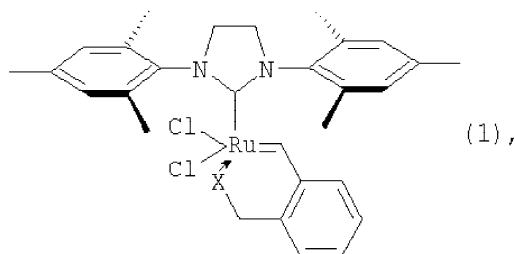
**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "SIBUR  
Kholding" (RU)**

**(54) RUTHENIUM CATALYST FOR METATHESIS POLYMERISATION OF DICYCLOPENTADIENE AND METHOD OF PREPARING SAID CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to organometallic chemistry, in particular to novel complexes of group 8 transition metals, which are used as polymerisation catalysts of cyclic olefins, particularly dicyclopentadiene (DCPD). The catalyst is a ruthenium complex compound of general formula (1), having ligands in form of 1,3-dimesitylimidazolidinylidene, two chlorine atoms and substituted benzylidene. The substitute in the benzylidene ligand is an amino-substituted methyl group, where the amine is a di(hydroxyalkyl)amino group, as well as piperidine. The amine-containing substitute also coordinates to the ruthenium atom and forms a six-member chelate ring



where X=N (Alk-OH)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>N, where Alk is a straight saturated hydrocarbon chain containing 2 carbon atoms. The method of preparing the catalyst involves successive reaction in a single reactor of 1,3-dimesityl-4,5-dihydro-imidazolium chloride with potassium tert-butoxide, first generation Grubb's catalyst (GrI) and then amino-containing styrene.

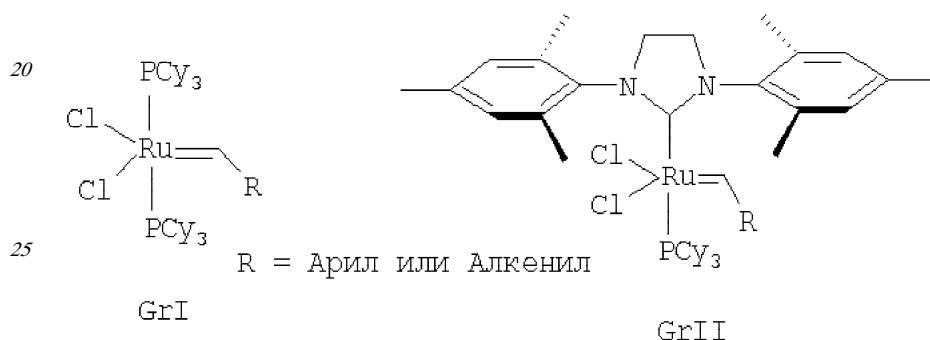
EFFECT: simple technology of obtaining an efficient catalyst for metathesis polymerisation of dicyclopentadiene.

2 cl, 2 ex

Изобретение относится к металлоорганической химии, в частности к новым комплексам переходных металлов восьмой группы, которые используются в качестве катализаторов полимеризации циклических олефинов, в частности дициклопентадиена (ДЦПД). Изобретение может применяться в области катализа, органического синтеза и металлоорганической химии.

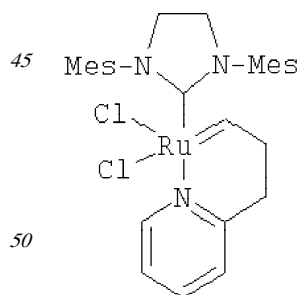
Каталитический метатезис олефинов - это метод, который в последнее время стал предметом пристального внимания, как универсальный способ формирования углерод-углеродных связей, получивший широкое применение в органическом синтезе (R.H.Grubbs, Handbook of Metathesis, Volume 2 - Applications in Organic Synthesis Wiley-VCH, Weinheim, 2003) и химии полимеров (R.H.Grubbs, Handbook of Metathesis, Volume 3 - Applications in Polymer Synthesis; Wiley-VCH, Weinheim, 2003). Широкое распространение реакции метатезиса получили с появлением высокоактивных молибдениевых и рутениевых комплексов с определенной структурой (R.H.Grubbs, Handbook of Metathesis, Volume 1 - Catalyst Development; Wiley-VCH, Weinheim, 2003).

Одними из таких комплексов являются катализаторы Граббса первого (GrI) и второго (GrII) поколений, имеющие следующие структурные формулы:



Большой интерес представляет реакция метатезиса дициклопентадиена с раскрытием цикла и полимеризацией с получением полидициклопентадиена. Полидициклопентадиен (ПДЦПД) - перспективный реактопласт, обладающий рядом уникальных механических свойств и высокой инертностью, что позволяет изготавливать из него ударопрочные изделия больших размеров и сложной формы. Основными недостатками изделий из ПДЦПД, полученных по распространенным в настоящее время технологиям «Metton» и «Telene», являются устойчивый запах мономера и темный цвет, что ограничивает их применение. Внедрение новых катализаторов на основе карбениевых комплексов рутения позволяет получать полимеры, лишенные данных недостатков.

Существует катализатор метатезисной полимеризации циклических соединений с раскрытием цикла (California Institute of Technology, Patent Application Publication US 2005261451, 24.11.05), представляющий собой рутениевый комплекс следующей структуры:

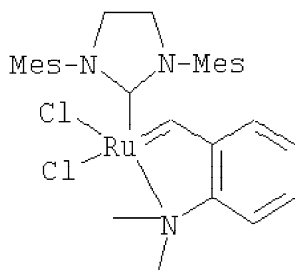


Данный катализатор обладает продолжительным индуктивным периодом в

процессе метатезисной полимеризации, что позволяет проводить контролируемую полимеризацию дициклопентадиена. При использовании этого катализатора полимеризация начинается через 25 минут при температуре 30°C и соотношении катализатор:мономер 1:30000.

Недостатком такого катализатора является необходимость использования больших количеств катализатора по отношению к мономеру для достижения высокой степени полимеризации.

Наиболее близким катализатором по структуре и назначению является катализатор метатезисной полимеризации циклических соединений с раскрытием цикла (California Institute of Technology, Patent Application Publication US 2005261451, 24.11.05), представляющий собой рутениевый комплекс следующей структуры:



В случае применения вышеописанного катализатора процесс метатезисной полимеризации дициклопентадиена начинается через 4 минуты при 30°C и соотношении катализатор:мономер 1:30000.

Недостатком катализатора-прототипа является короткий индукционный период, что затрудняет контроль за началом и протеканием процесса полимеризации. К недостаткам прототипа также относится необходимость использования больших количеств дорогостоящего катализатора по отношению к мономеру, что приводит к увеличению стоимости конечного продукта.

Синтез карбеновых комплексов рутения, содержащих в своем составе N-гетероциклические карбеновые лиганды, обычно проводят через стадию образования промежуточного полупродукта, которым является катализатор Граббса второго поколения (GrII).

Существует способ получения карбенового комплекса рутения, заключающийся в том, что этот полупродукт (GrII) получают при взаимодействии катализатора Граббса первого поколения (GrI) с соединением, способным генерировать в условиях проведения реакции N-гетероциклический карбен (Trnka, T.M.; Morgan, J.P.; Sanford, M.S.; Wilhelm, T.E.; Scholl, M.; Choi, T.-L.; Ding, S.; Day, M.W.; Grubbs, R.H. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 2546-2558).

Недостатком данного способа является необходимость получения промежуточного нестабильного соединения, генерирующего N-гетероциклический карбен.

Существует способ получения карбенового комплекса рутения, который заключается в том, что промежуточный катализатор Граббса второго поколения образуется в результате взаимодействия катализатора Граббса первого поколения с N-гетероциклическим карбеном, полученным действием сильного основания на дигидроимидазолиевую соль (Frank Glorius "N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis Series: Topics in Organometallic Chemistry", Vol.21 Berlin; New York: Springer, 2007).

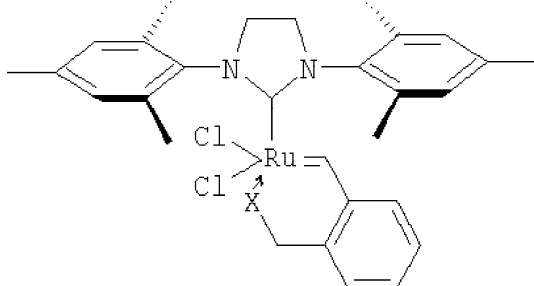
Реализация данного способа ограничивается использованием в качестве субстратов и продуктов соединений, устойчивых в присутствии сильного основания.

Задачей изобретения является получение эффективного катализатора для

проведения контролируемой метатезисной полимеризации дициклопентадиена.

Поставленная задача решается тем, что предложен катализатор, представляющий собой комплексное соединение рутения, имеющее в качестве лигандов 1,3-димезитилимидазолидинилиден, два атома хлора и замещенный бензилиден. При этом заместителем в бензилиденовом лиганде является аминозамещенная метильная группа, где в качестве амина выступают ди(гидроксиалкил)амино-группы, а также циклические амины, в частности пиперидин. Аминосодержащий заместитель дополнительно координирует к атому рутения и образует шестичленный хелатный цикл.

Катализатор имеет общую формулу



где  $X = N(\text{Alk-OH})_2$ ,  $(\text{CH}_2)_5\text{N}$

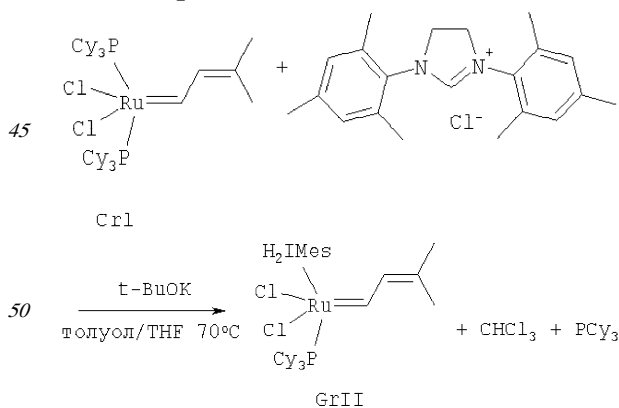
Также объектом изобретения является способ получения катализатора, заключающийся в том, что 1,3-димезитил-4,5-дигидро-имидазолий хлорид последовательно в одном реакторе подвергают взаимодействию с трет-бутоксидом калия, катализатором Граббса первого поколения (GrI), а затем с аминсодержащим стиролом.

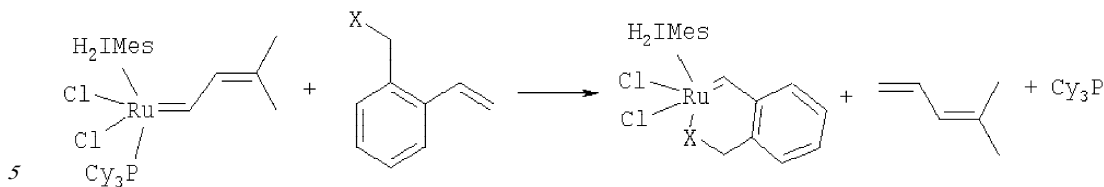
Технический результат, достигаемый при осуществлении этого способа, состоит в получении нового катализатора с выходом продукта 20-60%. Выход зависит от структуры аминостирола. Катализатор, полученный данным способом, устойчив на воздухе и инертен к большинству функциональных групп.

Данный способ получения катализатора позволяет избежать промежуточного синтеза и выделения нестабильного соединения, являющегося источником N-гетероциклического карбена.

Заявленный катализатор проявляет активность в процессе метатезисной полимеризации дициклопентадиена при мольном соотношении катализатор:мономер от 1:70000 до 1:250000, хорошо растворим в мономере, стабилен при хранении, устойчив при контакте с кислородом и влагой воздуха.

Получение заявленного катализатора осуществляется из катализатора Граббса I (GrI) по реакции





CrII

Предлагаемое изобретение, а также активность катализатора иллюстрируются примерами конкретного выполнения.

10 Пример 1. Получение [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(о-N,N-диэтиламинометилбензилиден)рутения

Синтез проводят в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

15 В стакане объемом 100 мл растворяют 0,98 г (8,74 ммоль) трет-бутоксид калия в 50 мл сухого тетрагидрофурана, после чего добавляют 3,43 г (9,99 ммоль) 1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)дигидроимидазолий хлорида, перемешивают в течение 15 минут.

Раствор фильтруют и добавляют в круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, масляной баней и воздушным холодильником, содержащую

20 раствор 5,0 г (6,24 ммоль) катализатора Граббса первого поколения (бис-(трициклогексилфосфин)-дихлоро-(3-метилбут-2-енилиден)рутения) в 150 мл сухого толуола. Реакционную массу перемешивают при температуре 80°C в течение 1,5 часов. Затем добавляют 2,51 г (15,6 ммоль) N,N-диэтиламинометилстирола и перемешивают в течение 2,5 часов. Растворитель удаляют на вакуумном ротационном испарителе.

25 Осадок суспендируют в 100 мл гексана, фильтруют, промывают гексаном (2×30 мл), затем метанолом (4×30 мл), сушат. Получают 2,44 г светло-зеленого порошка. Выход составляет 60%. ЯМР 1H (CDCl3, 400 МГц), м.д.: 18,68 (1H, с); 7,42 (1H, т, J7,5 Гц); 7,07 (1H, т, J7,5 Гц); 6,99 (4H, с); 6,92 (1H, д, J7,5); 6,53 (1H, д, J7,5); 4,21 (2H, с); 4,04 (4H, м); 2,91 (2H, м); 2,63 (6H, с); 2,40 (3H, с); 2,32 (6H, с); 2,30 (3H, с); 1,96 (2H, м); 0,43 (6H, т, J7,2).

По приведенному выше способу были также получены:

- [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-морфолинометилбензилиден)рутения

35 ЯМР 1H (CDCl3, 400 МГц), м.д.: 18,87 (1H, с); 7,38 (1H, т, J7,4 Гц); 7,12 (1H, т, J7,4 Гц); 7,02 (4H, с); 6,95 (1H, д, J7,4 Гц); 6,55 (1H, д, J7,4 Гц); 4,11 (2H, с); 4,07 (4H, с); 3,50 (2H, м); 3,20 (2H, м); 3,05 (2H, м); 2,30-2,65 (18H, м); 2,05 (2H, м);

- [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-(пиперидин-1-илметил)бензилиден)рутения

40 ЯМР 1H (CDCl3, 400 МГц), м.д.: 18,67 (1H, с); 7,40 (1H, т, J7,5 Гц); 7,08 (1H, т, J7,5 Гц); 7,00 (4H, с); 6,97 (1H, д, J7,5 Гц); 6,62 (1H, д, J7,5 Гц); 4,48 (2H, с); 4,06 (4H, с); 2,2-2,7 (22H, м); 1,4-1,65 (6H, м);

- [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-(N,N-бис(гидроксиэтил)аминометил)бензилиден)рутения

45 ЯМР 1H (CDCl3, 400 МГц), м.д.: 17,75 (1H, с); 7,24 (1H, т, J7,5 Гц); 7,07 (1H, т, J7,5); 7,02 (4H, с); 6,83 (1H, д, J7,5); 6,50 (1H, д, J7,5); 4,33 (1H, д, J13,8 Гц); 4,01 (4H, с); 3,05 (1H, м); 2,95 (2H, м); 2,85 (1H, д, J9,8 Гц); 2,47 (6H, с); 2,43 (6H, с); 2,36 (6H, с); 2,25 (1H, м); 1,95 (2H, д, J10,2 Гц); 1,68 (2H, д, J10,2 Гц).

50 Пример 2. Каталитические свойства [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(о-N,N-диэтиламино метилбензилиден)рутения

Рутениевый комплекс (0,5 мг, 0,00076 ммоль) растворяют в 10,0 г (75,75 ммоль) ДЦПД 97,0% (1:100000) при температуре 25°C. Смесь нагревают в химическом стакане

при 60°C в течение 15 мин и еще 15 мин при 180°C. Получают твердый прозрачный образец без запаха. T<sub>g</sub> (стеклования) составляет 133°C, модуль упр. - E 1.72 GPa; предел прочности при растяжении - 44.7 МПа.

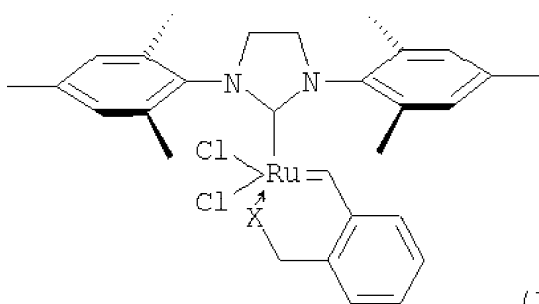
5

### Формула изобретения

1. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена, представляющий собой комплексное соединение рутения, имеющее в качестве лигандов 1,3-димезитилимидазолидинилиден, два атома хлора и замещенный бензилиден, отличающийся тем, что заместителем в бензилидене является аминозамещенная метильная группа, где в качестве амина выступает ди(гидроксиалкил)амино-группы, а также пиперидин; катализатор имеет общую формулу:

15

20



(1)

где X=N(Alk-OH)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>N, где Alk - неразветвленная насыщенная углеводородная цепь, содержащая 2 углеродных атома.

25

2. Способ получения катализатора по п.1, в котором катализатор Граббса первого поколения взаимодействует с 1,3-димезитил-4,5-дигидро-имидазолий хлоридом в присутствии основания, отличающийся тем, что последовательно в одном реакторе 1,3-димезитил-4,5-дигидро-имидазолий хлорид подвергают взаимодействию с трет-бутоксидом калия, катализатором Граббса первого поколения (GrI), а затем с аминсодержащим стиролом.

30

35

40

45

50