

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ СТРУКТУР ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

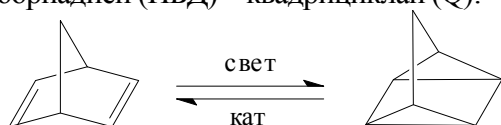
С.В. Леонтьева, В.Р. Флид

Предложены пути химической модификации норборнадиена для практического использования в качестве аккумулятора солнечной энергии. Синтезированные новые карбоциклические аддукты были испытаны в реакции аллилирования (т.е. в реакции содимеризации с ненасыщенным соединением аллилацетатом) в присутствии двух каталитических систем: $Pd_3(OAc)_6 - PPh_3$ и $Ni(C_3H_5)_2 - P(i-C_3H_7O)_3$. Предполагается также возможность применения супрамолекулярных структур, сочетающих норборнадиеновый (НБД) фрагмент и производные ретиналя (5,6-диоксо-5,6-секоретиналь и 4-оксоретиналь), для создания на их основе молекулярных переключателей и оптических волноводов посредством изомеризации НБД в квадрициклан.

По оценкам специалистов при самом экономном расходе топлива все его виды, используемые сейчас человечеством (уголь, нефть, природный газ, уран), в обозримом будущем (100 – 150 лет) будут истрачены. Кроме того, все большую остроту приобретают проблемы, связанные с изменением климата на планете из-за выбросов в атмосферу огромных количеств углекислого газа и продуктов неполного сгорания топлива. Появилась насущная необходимость в переключении на альтернативные, экологически чистые источники энергии (солнечная, ветровая, океаническая и т.п.).

Диапазон возможных путей аккумуляирования солнечной энергии (СЭ) широк. Среди химических и биохимических способов следует отметить фотокаталитические процессы, фото-разложение воды, а также различные фотобиологические процессы, включая искусственный фотосинтез [1].

Перспективным направлением преобразования СЭ является аккумуляирование ее в виде энергии напряжения метастабильных фотоиндуцированных изомеров органических соединений. Наиболее интересна для этих целей система норборнадиен (НБД) – квадрициклан (Q).



Преимущества ее заключаются в том, что аккумуляирование энергии в ней происходит за счет образования метастабильной квадрициклановой структуры, содержащей высоко-напряженные фрагменты: два циклопропановых и циклобутановое кольца, следствием чего является высокий тепловой эффект обратной темновой реакции (110 кДж/моль), и, кроме того, НБД и Q – жидкости, что удобно с технологической точки зрения. Среди недостатков следует отметить низкий квантовый выход валентной изомеризации в отсутствие сенсibilизаторов и УФ-область поглощения света (до 300 нм) [2].

Для практического использования в качестве аккумулятора СЭ необходима химическая модификация НБД, которая позволила бы сместить значения максимума поглощения соединения ($\lambda_{тр}$) в область максимума поглощения Солнца (400–600 нм) и одновременно увеличить квантовый выход изомеризации. В последние годы одним из ведущих направлений аккумуляирования СЭ стало применение полимерных систем, содержащих незамещенный НБД либо его производные в боковой или основной цепи макромолекулы. Такие системы обладают большей устойчивостью по сравнению с несвязанным НБД и позволяют запасать до 94 кДж/моль солнечной энергии.

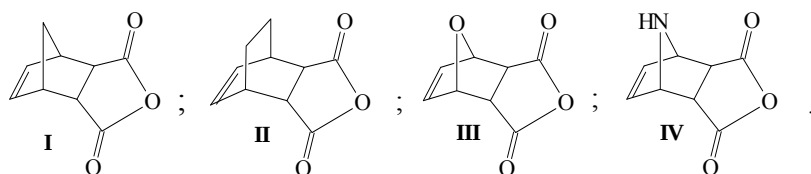
Перспективно также использование 2,3-дизамещенных НБД.

Норборнадиен (НБД) – универсальный субстрат, который производится в промышленных масштабах и применяется для получения широкого спектра органических продуктов. Существенная особенность его и других соединений бицикло[2.2.1]гепт-2-енового (норборненового) ряда заключается в повышенной реакционной способности внутрициклической двойной связи из-за высокого напряжения углеродного каркаса. Использование НБД и получение различных органических соединений на его основе является частью важной проблемы, связанной с рациональным

использованием цикlopentadiена, который образуется в нефтехимии в качестве побочного продукта и служит доступным и дешевым сырьем для получения норборнадиена [1, 2].

В данной работе предложено несколько достаточно удобных и селективных методов получения производных норборнадиена и его аналогов, содержащих вместо мостиковой метиленовой группы различные гетероатомы (кислород, азот и т.д.).

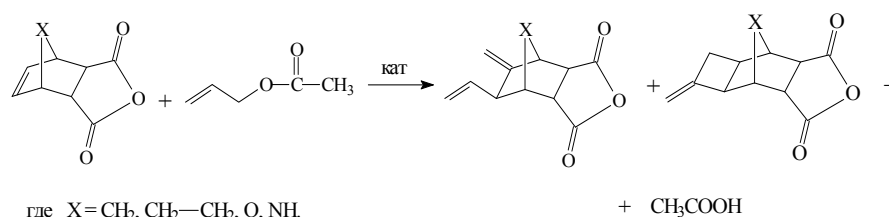
Во-первых, нами синтезированы аддукты малеинового ангидрида с 1,3-циклопентадиеном (I), 1,3-циклогексадиеном (II), фураном (III) и пирролом (IV) на основе реакции Дильса-Альдера:



Данные соединения были испытаны в реакции аллилирования (т.е. в реакции содимеризации с ненасыщенным

соединением аллилацетатом) в присутствии двух каталитических систем:

$\text{Pd}_3(\text{OAc})_6 - \text{PPh}_3$ и $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 - \text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3$:



Соотношение компонентов катализатора – переходный металл / фосфорорганический лиганд во всех экспериментах составляло $\text{Pd} / \text{PPh}_3 = 2$ и $\text{Ni} / \text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3 = 3$, так как оно является оптимальным при аллилировании норборнена, норборнадиена и их производных [3]; остальные условия (температура, растворитель, соотношение реагентов и т.д.) также соответствовали оптимальным условиям при использовании карбоциклических аналогов.

Повышение температуры в общем случае стимулирует образование метиленвинильных производных по сравнению с метиленциклобутановыми.

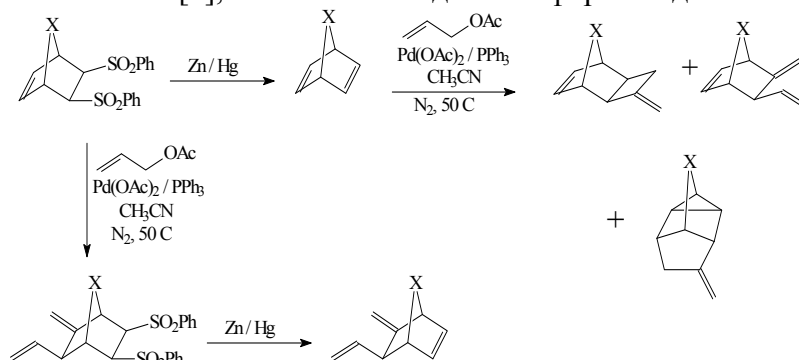
Сопоставление каталитического действия никелевых и палладиевых систем позволяет сделать вывод, что никелевый

катализатор в целом активнее палладиевого, и при его использовании метиленциклобутановые производные образуются с относительно более высоким выходом. Однако использование палладиевой каталитической системы позволяет осуществлять аллилирование оксо- и аза-норборненов (III и IV) более избирательно без нарушения норборненового каркаса.

Во-вторых, с целью модифицирования НБД только по одной из двойных связей для защиты второй двойной связи были использованы фенилсульфонильные защитные группы. К раствору (Е)-1,2-бис(фенилсульфонил)этилена в дихлорметане добавляли 1,3-циклопентадиен (фуран, пиррол и др.) и получали соответствующие аддукты. При их взаимодействии с аллилацетатом

(катализатор – $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{PPh}_3$) получены производные норборнана с метиленовым и винильным заместителями [3], после чего

защитные фенилсульфонильные группы удаляли при помощи амальгамы цинка в диметилформамиде:

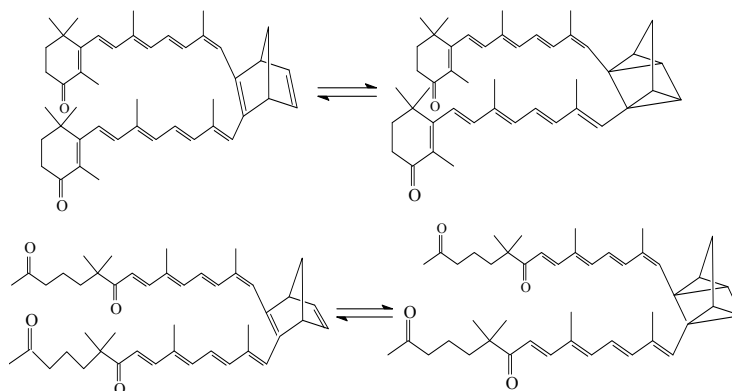


где $\text{X} = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NH}$.

Данное направление в синтезе перспективно и удобно тем, что позволяет получать целенаправленно норборненовые производные, сохраняя активную внутрициклическую двойную связь для последующих превращений, например, традиционной или метатезисной полимеризации.

В-третьих, возможности супрамолекулярной химии позволяют создавать принципиально новые материалы, обладающие заданными структурными, конформационными, термодинамически-

ми, кинетическими и динамическими свойствами [4]. В связи с этим может оказаться перспективна супрамолекулярная структура, сочетающая норборнадиеновый (НБД) фрагмент и производные ретиналя: 5,6-диоксо-5,6-секоретиналь и 4-оксоретиналь. Такие соединения, аккумулируя световую энергию посредством изомеризации НБД в квадрициклан, могут быть использованы для создания на их основе молекулярных переключателей и оптических волноводов [5]:



ЛИТЕРАТУРА:

1. Smith, M. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure (5th ed.) / M. Smith, J. March. – New York: Wiley, 2001. – 1021p.
2. Flid, V. // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2001. – Vol. 3. – P. 73.
3. Евстигнеева, Е.М., Нетрадиционное аллилирование норборнадиена, катализируемое комплексами палладия / Е.М. Евстигнеева, О.С. Манулик, В.Р. Флид // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45. – С. 188-191.
4. Лен, Жан-Мари Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы / Жан-Мари Лен – Новосибирск. : Наука, 1998. – 334 с.
5. Дубоносов, А.Д. Норборнадиен-квадрициклан – абиотическая система для аккумуляции солнечной энергии / А.Д. Дубоносов, В.А. Брень, В.А. Черноиванов // Успехи химии. – 2002. – № 71. – С. 1040.

ABSTRACT

M.A. Ryashentseva. Rhenium containing catalysts are in the petroleum chemical and in organic reactions. 12

We have made an overview of the studies of rhenium-containing catalysts for the industrial petroleum chemical processes in their historical development: the reforming of hydrocarbons, gasoline fractions, disproportion of olefines – metathesise, and the possibility of future application of rheniumcontaining catalysts in organic reactions.

E.A. Ananieva, E.V. Egorova, L.B. Larin. Current status and future tends of combined process producing acetone and phenol. 1. The market review and modern state phenol preparation processes. 27

The combined preparation of phenol and acetone from cumol is one of the large-scale production processes of general organic synthesis. Accordingly increasing requirements of isopropylbenzene hydroperoxid as the raw material for the preparation of phenol and acetone and as the individual product, leads to constant development of effective methods of improving process with aim to minimize energy expenses and resources costs.

The review of consumption market, phenol production, dynamic of the average product cost is described and the main directions and volumes of cargo are performed.

S.I.Vorobyev, E.V. Eskova, U.V.Luzganov, M.M. Ignatova. Making disperse nanosystems on the base of perfluoride organic compounds. 44

In this paper different methods of colloid dispersions nanosystems synthesis were perflurorganic investigated and also an influence of partical size distribution on the toxicity of the obtained emulsions was concerned.

M.L.Golovanov, A.V.Oskirko, A.V. Timoshenko, E.N. Voronov. Efficiency increasing of Kuibyshevski refinery gas fractionation unit due to replacement of fractionation absorber to rectification column. 55

The efficiency comparative analysis was carried out for fractionation absorber and rectification columns for feed deethanization at the Kuibyshevski Refinery gas fractionation unit for power inputs decreasing.

E.A. Chernyshev, G.N. Yakovleva, V.G. Bykovchenko, N.G. Komalenkova, V.G. Lakhtin. Tetrachlorogermane gas-phase interaction with benzene and thiophene dichloroderivatives in hexachlorodisilane presence. 59

Gas-phase interaction of dichlorogermylenes formed in $\text{GeCl}_4\text{--Si}_2\text{Cl}_6$ system with o- and p-dichlorobenzene (Ia, Ib), 2,5-dichlorothiophen (V) was studied. :GeCl_2 was shown to insert by (Ia, (Ib), (V) C-Cl bond and form their derivatives with one or two trichlorogemylene groups. Reactions proceeding in organochlorogermanes synthesis are discussed.

G.I. Lapshenkov. Qualitative investigation of non-linear models of aerobic microorganisms cultivation 64

Non-linear models of aerobic microorganisms cultivation were studied as controlled dynamic systems. It was found out that depending on kinetics there can be several regimes of biomass formation (stationary states) in the process. By the roots of characteristic equation we found out values of stationary states' stability degree. We propose to choose process regulations regime according to its dynamic characteristics