

DOI: 10.15643/swipc-2024-1

Синтез эпокси-гексациклотетрадеканов из димеров НБД под действием термического и микроволнового облучения

Р. И. Аминов*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: rishaminov@gmail.com

В настоящей работе под действием термического и микроволнового облучения осуществлены синтезы ранее не описанных 12,13-эпоксигексациклотетрадеканов взаимодействием гексациклических димеров норборнадиена – *ЭКЗО-ЭКЗО*-, *ЭКЗО-ЭНДО*-, *ЭНДО-ЭКЗО*-, *ЭНДО-ЭНДО*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадец-12-енов с органическими окислителями (4-метокси-, 4-этокси-, пентафтор-, 3-хлорнадбензойными кислотами) под действием металлокомплексных катализаторов. Установлено, что максимальные выходы (64–78 %) эпоксидов при термическом облучении наблюдаются при проведении реакций в условиях: 100 °С, 8–12 ч, в запаянной ампуле, помещенной в автоклав из нержавеющей стали, а в условиях микроволнового облучения (1 кВт, 40 °С, 30 мин) максимальные выходы продуктов реакции составили 92–96 %.

Ключевые слова: эпоксидирование, надкислоты, металлокомплексный катализ, микроволновое облучение, димеры норборнадиена

Эпоксидирование алкенов является важным процессом как в промышленности, так и в академической среде, поскольку эпоксиды - это универсальные промежуточные продукты в органическом синтезе, которые широко используются в качестве мономеров для получения функциональных полимеров [1]. Наличие напряженных, объемных фрагментов в структуре исходных мономеров позволяет получать полимеры с повышенной прочностью, термостойкостью и устойчивостью к нагреванию [2, 3]. Например, к таким соединениям относятся норборнадиен (НБД) и его производные, которые занимают важное место в органическом и нефтехимическом синтезе [4]. За короткую историю производные НБД нашли применение в парфюмерной промышленности [5, 6], медицине [7, 8], сельском хозяйстве [9, 10], микроэлектронике и фотонике [11, 12], а также в качестве преобразователей солнечной энергии [13-16], в производстве полимерных материалов с уникальными свойствами [17-20]

и т. д. Поэтому синтез новых соединений, содержащих насыщенные трехчленные кислородсодержащие гетероциклы, является важной и актуальной задачей современной органической химии.

В настоящей работе впервые получены эпоксидные производные гексациклических димеров НБД взаимодействием *ЭКЗО-ЭКЗО*-, *ЭКЗО-ЭНДО*-, *ЭНДО-ЭКЗО*-, *ЭНДО-ЭНДО*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадецен-12 (ГТ) **1-4** с окислителем под действием металлокомплексных катализаторов. В качестве катализаторов были испытаны различные соли молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI), среди которых, согласно экспериментам, наилучшим оказался Mo(CO)₆, а в качестве окислителей использовались: метил-4-формил-, 4-метокси-, 4-этокси-, пентафтор- и 3-хлорнадбензойные кислоты, причем, как показали исследования, наиболее эффективна в эпоксидировании ГТ **1-4** является пентафторнадбензойная кислота (ПФНБК). Реакции проводили в среде хлороформа при мольном соотношении реагентов и катализатора: [ГТ]:[О]:[кат.] = [100]:[100]:[10] с образованием ранее не описанных 12,13-эпоксигексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадеканов **5-8** (схема 1).

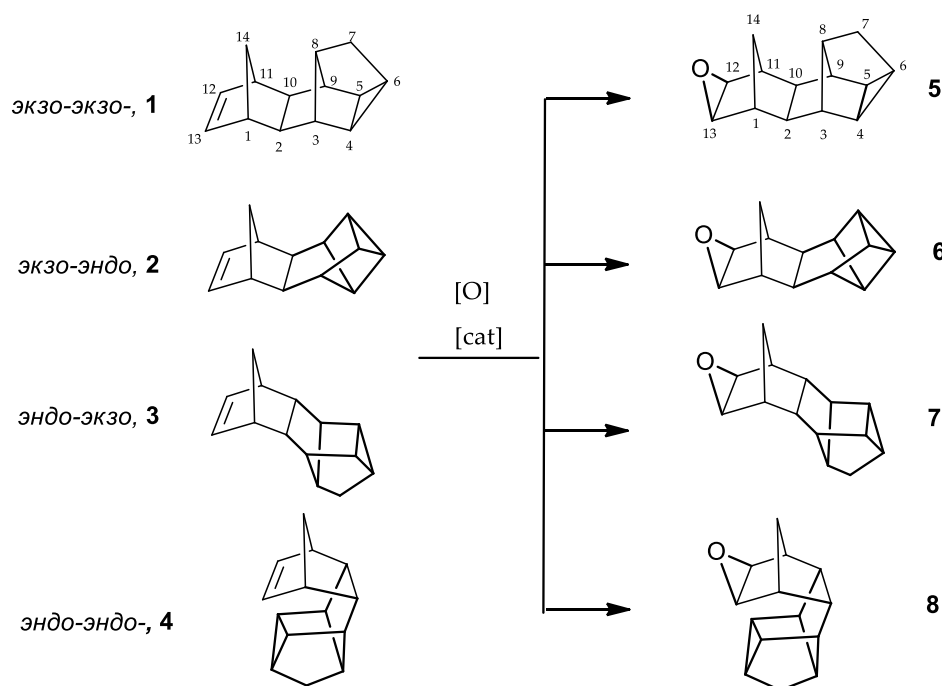


Схема 1. Реакции гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадеканов 1-4 с ПФНБК под действием Mo(CO)₆.

Основные закономерности реакции изучены на примере взаимодействия *ЭКЗО-ЭКЗО*-димера НБД **1** с ПФНБК, в условиях 18-120 °С, 8-48 ч. В результате серии экспериментов установлено, что при проведении опытов при комнатной температуре в течение 8-48 ч конверсия углеводорода **1** не превышает 15 %, повышение температуры (40-60 °С) способствует увеличению конверсии исходных соединений, при этом выход эпоксидного производного **5** не превышает 44 % (таблица 1, № 9).

Таблица 1. Эпоксидирование *экзо-экзо*-димера НБД 1 ПФНБК под действием $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ^a

№№	Темп., °С	Время, ч	Выход 5, (%)	№№	Темп., °С	Время, ч	Выход 5, (%)
1	18-23	8	≤1	8	60	16	38
2	18-23	16	6	9	60	24	44
3	18-23	24	10	10 ^a	80	8	67
4	18-23	48	15	11 ^a	80	12	79
5	40	16	29	12 ^a	100	8	64
6	40	24	33	13 ^a	100	12	78
7	40	48	36	14 ^a	100	16	65

^a Реакция в запаянной ампуле

Максимальные выходы (64–78 %) соединения 5 наблюдаются при проведении реакций в следующих условиях: 100 °С, 8–12 ч в запаянной ампуле, помещенной в автоклав из нержавеющей стали (таблица 1, №№ 12, 13). Кроме того, установлено, что увеличение продолжительности реакции до 16 ч способствует снижению выхода эпоксидного производного 5, что, возможно, связано с образованием смолы (таблица 1, № 14).

Интересные результаты были получены при проведении экспериментов в условиях микроволнового облучения (MW). Эпоксидирование ГТ 1 с ПФНБК проводили при следующих условиях: 0,5–1 кВт, 25–60 °С, 15–60 мин под действием $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в среде хлороформа. Эксперименты показали, что при мощности 0,5–0,8 кВт, температуре 25–60 °С и времени реакции от 15 до 60 мин максимальные выходы соединения 5 не превышают 68 % (0,8 кВт, 40 °С, 60 мин), а дальнейшее повышение температуры и/или времени реакции не влияет на выход соединений 5. С целью увеличения выходов целевых продуктов было принято решение проводить эксперименты при максимальной мощности (1 кВт) MW. По результатам экспериментов, представленным в таблице 2, установлено, что при проведении реакций при температурах от 25 до 40 °С в течение 15–60 мин наблюдается постепенное увеличение конверсии ГТ 1. Кроме того, экспериментально установлено, что при эпоксидировании в условиях MW: 40 °С, 30 мин наблюдается максимальный выход 96 % *экзо-экзо*-12,13-эпоксигексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекана 5 (таблица 2, № 6), а увеличение продолжительности эксперимента до 60 мин приводит к снижению выхода 5, возможно, за счет образования побочных продуктов реакции. Вероятно, эта же причина и в опытах при температуре 60 °С, согласно данным таблицы 2, только при продолжительности реакции 15 мин выход соединения 5 выше, чем при проведении реакции при 40 °С.

Таблица 2. Синтез *экзо-экзо*-12,13-эпоксигексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекана 5 под действием MW (1кВт) ^a

№№	Темп., °С	Время, ч	Выход 5, (%)	№№	Темп., °С	Время, ч	Выход 5, (%)
1	25	15	19	8	40	60	88
2	25	30	37	9	60	15	77
3	25	45	54	10	60	30	86
4	25	60	72	11	60	45	80
5	40	15	66	12	60	60	71
6	40	30	96				
7	40	45	91				

^a Реагенты: ПФНБК, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, CHCl_3

Затем в разработанных условиях (1 кВт, 40 °С, 30 мин) были проведены реакции эпексидирования *ЭКЗО-ЭНДО-*, *ЭНДО-ЭКЗО-*, *ЭНДО-ЭНДО-* гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадецен-12 **2-4** с ПФНБК под действием Mo(CO)₆ в среде хлороформа с образованием *ЭКЗО-ЭНДО-*, *ЭНДО-ЭКЗО-*, *ЭНДО-ЭНДО-*12,13-эпоксигексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадеканов **6-8** с высокими выходами.

Таким образом, реакцией эпексидирования пентафторнадбензойной кислотой четырех димеров норборнадиена различных конфигураций под действием Mo(CO)₆ впервые осуществлены синтезы *ЭКЗО-ЭКЗО-*, *ЭКЗО-ЭНДО-*, *ЭНДО-ЭКЗО-*, *ЭНДО-ЭНДО-*12,13-эпоксигексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадеканов **5-8** с выходами 92–96 % и разработаны условия их получения. Установлено, что максимальные выходы соединений **5-8** наблюдаются при проведении опытов в запаянной ампуле в условиях: 100 °С, 8 ч и под микроволновым облучением (1 kW) при 40 °С за 30 мин.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FRMS-2022-0076).

Результаты получены на уникальном оборудовании в Центре коллективного пользования «Агидель» (Уфимский федеральный исследовательский центр РАН).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на приборе Bruker Avance-II 400 Ascend (400 МГц для ¹H и 100 МГц для ¹³C в CDCl₃). Масс-спектры сняты на масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010Plus (капиллярная колонка СПб-5, 30м×0,25 мм, газ-носитель гелий, программирование температуры от 40 до 300 °С со скоростью 8 °С/мин, температура испарения 280 °С, источник ионов температура 200 °С, энергия ионизации 70 эВ). Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе Carlo Erba 1106. Ход реакции и чистоту продуктов контролировали методом газожидкостной хроматографии на приборе Shimadzu GC-9A, GC-2014 [колонка 2м×3мм, силикон SE-30 (5 %) на Chromaton N-AW-HMDS как стационарная фаза, программирование температуры от 50 до 270 °С со скоростью 8 °С/мин, газ-носитель гелий (47 мл/мин)].

Димеры норборнадиена, *ЭКЗО-ЭКЗО-* [21], *ЭКЗО-ЭНДО-* [22], *ЭНДО-ЭКЗО-* [23] и *ЭНДО-ЭНДО-* гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадец-12-ены [24] были получены как описано в работах.

Общая методика озонолиза. Смесь O₂/O₃ (производительность озонатора 30 ммоль O₃/ч) пропускали через раствор альдегидов в 5 мл CCl₄ при комнатной температуре с перемешиванием в течение 3 ч.

Общая методика эпексидирования димеров норборнадиена. В стеклянном реакторе в 5-10 мл хлороформа растворяли 0,1 ммоль катализатора, 1 ммоль димера НБД и 1 ммоль окислителя. Реакционную смесь перемешивали при 18-60 °С в течение 8-48 ч. После завершения реакции смесь фильтровали через слой оксида алюминия, высушивали над прокаленным MgSO₄ и концентрировали в вакууме. Реакции при 80-100 °С в течение 8-16 ч проводили в запаянной ампуле (V = 10 мл), помещенной в микроавтоклав из нержавеющей стали (V = 17 мл). В случае экспериментов с микроволновым облучением стеклянный реактор помещали в микроволновую установку и задавали необходимые параметры реакции (0,5–1 кВт, 25–60 °С, 15–60 мин).

12,13-Эпокси-*экзо-экзо*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекан 5. Белый порошок, выход 96 %; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.86 (д, 1H, J = 8 Гц), 1.02-1.09 (м, 2H), 1.32-1.35 (м, 4H), 1.52 (с, 2H), 1.86 (с, 2H), 1.97 (с, 2H), 2.16 (с, 1H), 2.27 (с, 2H), 3.02 (с, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 12.70, 17.29, 22.21, 33.60, 39.94, 40.45, 45.15, 49.00, 52.04. EIMS (70 eV, m/z): 202 (100) [M]⁺. Вычислено, C₁₄H₁₈O: С 83.12; Н 8.97; найдено: С 82.05; Н 9.77.

12,13-Эпокси-*экзо-эндо*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекан 6. Белый порошок, выход 94 %; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.85 (д, 1H, J = 8 Гц), 1.11 (с, 2H), 1.33 (д, 4H, J = 8 Гц), 1.77 (с, 2H), 1.88 (с, 2H), 1.95 (с, 2H), 2.01 (д, 1H), 2.41 (с, 2H), 3.01 (д, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 13.12, 18.18, 21.07, 28.08, 38.49, 45.26, 45.62, 45.80, 53.44. EIMS (70 eV, m/z): 202 (100) [M]⁺. Вычислено, C₁₄H₁₈O: С 83.12; Н 8.97; найдено: С 83.94; Н 7.96.

12,13-Эпокси-*эндо-экзо*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекан 7. Белый порошок, выход 95 %; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.68 (д, 1H, J = 8 Гц), 0.82 (с, 1H), 1.08 (с, 1H), 1.35 (д, 4H, J = 8 Гц), 1.52 (с, 1H), 1.97 (с, 2H), 2.08 (с, 2H), 2.31 (с, 2H), 2.48 (с, 2H), 3.11 (с, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 14.22, 18.13, 28.44, 33.71, 40.40, 40.44, 42.70, 48.87, 51.76 EIMS (70 eV, m/z): 202 (100) [M]⁺. Вычислено, C₁₄H₁₈O: С 83.12; Н 8.97; найдено: С 82.88; Н 8.88;

12,13-Эпокси-*эндо-эндо*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекан 8. Белый порошок, выход 92 %; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.82 (д, 1H, J = 8 Гц), 1.14 (д, 2H), 1.38 (д, 4H, J = 8 Гц), 1.81 (с, 2H), 1.91 (с, 2H), 1.99 (с, 2H), 2.09 (д, 1H), 2.48 (с, 2H), 3.11 (с, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 12.15, 19.11, 21.47, 28.27, 38.64, 46.01, 45.71, 45.96, 55.84. EIMS (70 eV, m/z): 202 (100) [M]⁺. Вычислено, C₁₄H₁₈O: С 83.12; Н 8.97; найдено: С 83.66; Н 7.99.

Литература

1. He J., Ling J., Chiu P. Vinyl Epoxides in Organic Synthesis // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 8037-8128.
2. Longo J. M., Sanford M. J., Coates G. W. Ring-Opening Copolymerization of Epoxides and Cyclic Anhydrides with Discrete Metal Complexes: Structure–Property Relationships // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 15167-15197.
3. Herzberger J., Niederer K., Pohlit H., Seiwert J., Worm M., Wurm F. R., Frey H. Polymerization of Ethylene Oxide, Propylene Oxide, and Other Alkylene Oxides: Synthesis, Novel Polymer Architectures, and Bioconjugation // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2170-2243.
4. Флид В. Р., Грингольц М. Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Э.Ш. Норборнен, норборнадиен и их производные: перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1169-1205.
5. Gusevskaya E.V., Jiménez-Pinto J., Börner A. Hydroformylation in the Realm of Scents // Chem. Cat. Chem. 2014. V. 6. P. 382-411.
6. Buchbauer G., Stappen I., Pretterklieber C., Wolschann P. Structure–activity relationships of sandalwood odorants: synthesis and odor of tricyclo β-santalol // Eur. J. Med. Chem. 2004. V. 39. P. 1039–1046.
7. Monti H., Corriol C., Bertrand M. Syntheses stereoselective DU (±)-β-santalol // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 5539–5540.

8. Lee M., Ikeda I., Kawabe T., Mori S., Kanematsu K. Enantioselective Total Synthesis of cis-Triketrin B // *J. Org. Chem.* 1996. V. 61. P. 3406-3416.
9. Songstad D. D., Duncan D. R., Widholm J. M. Effect of l-aminocyclopropane-l-carboxylic acid, silver nitrate, and norborna-diene on plant regeneration from maize callus cultures // *Plant Cell Reports.* 1988. V. 7. P. 262-265.
10. Brooks G. T., *Chlorinated Insecticides: Technology and Application* // CRC Press 2017. 249 p.
11. Wang Z., Chan C. L. C., Zhao T. H., Parker R. M., Vignolini S. Recent Advances in Block Copolymer Self-Assembly for the Fabrication of Photonic Films and Pigments // *Adv. Optical Mater.* 2021. V. 9. P. 2100519.
12. Kato Y., Muta H., Takahashi S., Horie K., Nagai T. Large Photoinduced Refractive Index Change of Polymer Films Con-taining and Bearing Norbornadiene Groups and Its Application to Submicron-Scale Refractive-Index Patterning // *Polym. J.* 2001. V. 33. P. 868-873.
13. Брен В. А., Дубоносов А. Д., Минкин В. И., Черноиванов В. А. Норборнадиен –квадрициклан – эффективная молекулярная система для хранения солнечной энергии // *Успехи химии.* 1991. Т. 60. С. 451-469.
14. Дубоносов А. Д., Брен В. А., Черноиванов В. А. Норборнадиен –квадрициклан как абиотическая система для хранения солнечной энергии // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. С. 917-927.
15. Jevric M., Petersen A. U., Manso M., Singh S. K., Wang Z., Dreos A. Norbornadiene-Based Photoswitches with Exceptional Combination of Solar Spectrum Match and Long-Term Energy Storage // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 12767-12772.
16. Wang Z., Roffey A., Losantos R., Lennartson A., Jevric M., Petersen A. U. Macroscopic heat release in a molecular solar thermal energy storage system // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 187-193.
17. Tanaka R., Kamei I., Cai Z., Nakayama Y., Shiono T. Ethylene-Propylene Copolymerization Behavior of an-sa-Dimethylsilylene(fluorenyl)(amido)dimethyltitanium Complex: Application to Ethylene-Propylene-Diene or Eth-ylene-Propylene-Norbornene Terpolymers // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2015. V. 53. P. 685-691.
18. Финкельштейн Э. Ш., Бермешев М. В., Грингольц М. Л., Старанникова Л. Е., Ямпольский Ю. П. Замещенные полинорборнены как перспективные материалы для газоразделительных мембран // *Успехи химии.* 2011. V. 80. P. 341-361.
19. Fonseca L. R., Silva J. L., Carvalho V. P., Lima-Neto B. S. Cross-link in norbornadiene-based polymers from ring-opening metathesis polymerization with pyrrolidinebased Ru complex // *Polym. Bull.* 2018. V. 75. P. 3705-3721.
20. Yalcinkaya E. E., Balcan M., Güler C. Synthesis, characterization and dielectric properties of polynorbornadiene-clay nanocomposites by ROMP using intercalated Ruthenium catalyst // *Mater. Chem. Phys.* 2013. V. 143. P. 380-386.
21. Myers H. K. Schneider A., Suld G. Dimerization of norbornadiene to an exo-exo hexacyclic dimer // USA Patent US4207080, 93.204160g, 1980.

22. Гольдшлегер Н. Ф., Азбель Б. Н., Григорьев А. А., Сиротина И. Г., Хидекель М. Л. Димеризация бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена в присутствии комплексов карбоксилата родия // Журнал органической химии. 1982. Т. 3. С. 561-566.
23. Katz T. J., Carnahan J. C., Boecke R. The preparation of tetracyclo[4.3.0.0^{2,3}.0^{3,7}]non-8-ene and the dimerization of it and of benzonorbornadiene by rhodium on carbon // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 1301-1304.
24. Патент РА 2640204С2. Способ получения эндо-эндо-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадек-12-ена / Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Аминов Р.И., Томилов Ю. В., Нефедов О. М., Курбатов В. Е., Виноградова М. Е., Тупахина Е. А. Опубликовано 27.12.2017.

Synthesis of epoxy-hexacyclotetradecanes from NBD dimers under thermal and microwave irradiation

R. I. Aminov*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: rishaminov@gmail.com

In the present work, under the action of thermal and microwave irradiation, the syntheses of previously undescribed 12,13-epoxyhexacyclotetradecanes were carried out by the interaction of hexacyclic dimers of norbornadiene - *exo-exo*-, *exo-endo*-, *endo-exo*-, *endo-endo*-hexacyclo[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]tetradec-12-enes with organic oxidants (4-methoxy-, 4-ethoxy-, pentafluoro-, 3-chloroperbenzoic acids) under the action of metal complex catalysts. It was established that the maximum yields (64–78 %) of epoxides under thermal irradiation are observed when reactions are carried out under the following conditions: 100 °C, 8–12 h, in a sealed ampoule placed in a stainless-steel autoclave, and under microwave irradiation conditions (1 kW, 40 °C, 30 min) the maximum yields of reaction products were 92–96 %.

Keywords: epoxidation; peracids; metal complex catalysis; microwave irradiation; norbornadiene dimers