



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015119270/04, 22.05.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.05.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.05.2015

(45) Опубликовано: 10.05.2016 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2010/0113722 A1, 06.05.2010. RU
2435778 C2, 10.12.2011. RU 2393171 C1,
27.06.2010. WO 2011/079799 A1, 07.07.2011.

Адрес для переписки:

117997, Москва, Софийская наб., 26/1, ОАО "НК
"Роснефть", ДНТРИИ, Антимоновой Е.П.

(72) Автор(ы):

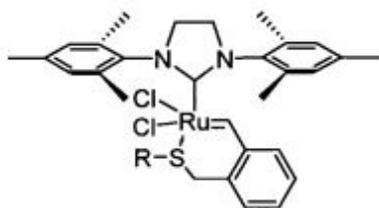
Полянский Кирилл Борисович (RU),
Афанасьев Владимир Владимирович (RU),
Беспалова Наталья Борисовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "Нефтяная
компания "Роснефть" (RU)(54) КАТАЛИЗАТОР МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА,
СОДЕРЖАЩИЙ ТИОБЕНЗИЛИДЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области катализа и касается производства катализаторов метатезисной полимеризации дициклопентадиена. Катализатор общей формулы (1)



где заместитель R выбран из группы: R=i-Pr, R=n-C₈H₁₇, R=Ph или R=C₆H₄COOH-о. Способ получения катализатора включает следующие стадии. Трифенилфосфиновый комплекс рутения взаимодействует с 1,1-дифенил-2-пропин-1-олом в тетрагидрофуране или диоксане при температуре кипения растворителя в инертной атмосфере, а затем с трициклогексилфосфином при комнатной температуре в инертной

атмосфере. Образовавшийся инденилиденный комплекс рутения выделяют и последовательно подвергают взаимодействию с 1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-трихлорметилимидазолидином и тиометилстиролом, выбранным из группы тиометилстиролов: S1 - изопропил(2-винилбензил)сульфид, S2 - октил(2-винилбензил)сульфид, S3 - фенил(2-винилбензил)сульфид, S4 - 2-((2-винилбензил)тио)бензойная кислота. Полученный продукт выделяют и сушат. Изобретение обеспечивает повышение каталитической активности, высокий выход и чистоту катализатора, минимизацию побочных примесей в процессе синтеза, расширение технологических возможностей при полимеризации дициклопентадиена и получение изделия из полидициклопентадиена с высокими потребительскими свойствами. 2 н.п. ф-лы, 5 пр.

RU 2 583 790 C1

RU 2 583 790 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 4/80 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015119270/04, 22.05.2015

(24) Effective date for property rights:
22.05.2015

Priority:

(22) Date of filing: 22.05.2015

(45) Date of publication: 10.05.2016 Bull. № 13

Mail address:

117997, Moskva, Sofijskaja nab., 26/1, OAO "NK
"Rosneft", DNTRI, Antimonovoj E.P.

(72) Inventor(s):

Poljanskij Kirill Borisovich (RU),
Afanasev Vladimir Vladimirovich (RU),
Bespalova Natalja Borisovna (RU)

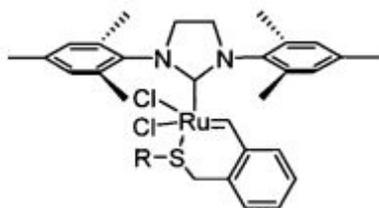
(73) Proprietor(s):

Otkrytoe akcionerное obshchestvo "Neftjanaja
kompanija "Rosneft" (RU)(54) **CATALYST FOR METATHESIS POLYMERISATION OF DICYCLOPENTADIENE, CONTAINING THIOBENZYLIDENE FRAGMENT AND PREPARATION METHOD THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to catalysis and production of catalysts for metathesis polymerisation of dicyclopentadiene. Catalyst of general formula (1)



where substitute

R is selected from: R = i-Pr, R = n-C₈H₁₇, R = Ph or R = C₆H₄COOH-o. Method of producing catalyst includes following steps. Triphenylphosphine complex of ruthenium is reacted with 1,1-diphenyl-2-propyn-1-ol in tetrahydrofuran or dioxane at reflux temperature under an inert atmosphere, and then with

tricyclohexylphosphine at room temperature in an inert atmosphere. Formed indenylidene complex of ruthenium is recovered and subsequently reacted with 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-trichloromethylimidazolidine and thiomethyl styrene selected from thiomethyl styrenes: S1 - isopropyl(2-vinylbenzyl)sulphide, S2 - octyl(2-vinylbenzyl)sulphide, S3 - phenyl(2-vinylbenzyl)sulphide, S4 - 2-((2-vinylbenzyl)thio)benzoic acid. Obtained product is separated and dried.

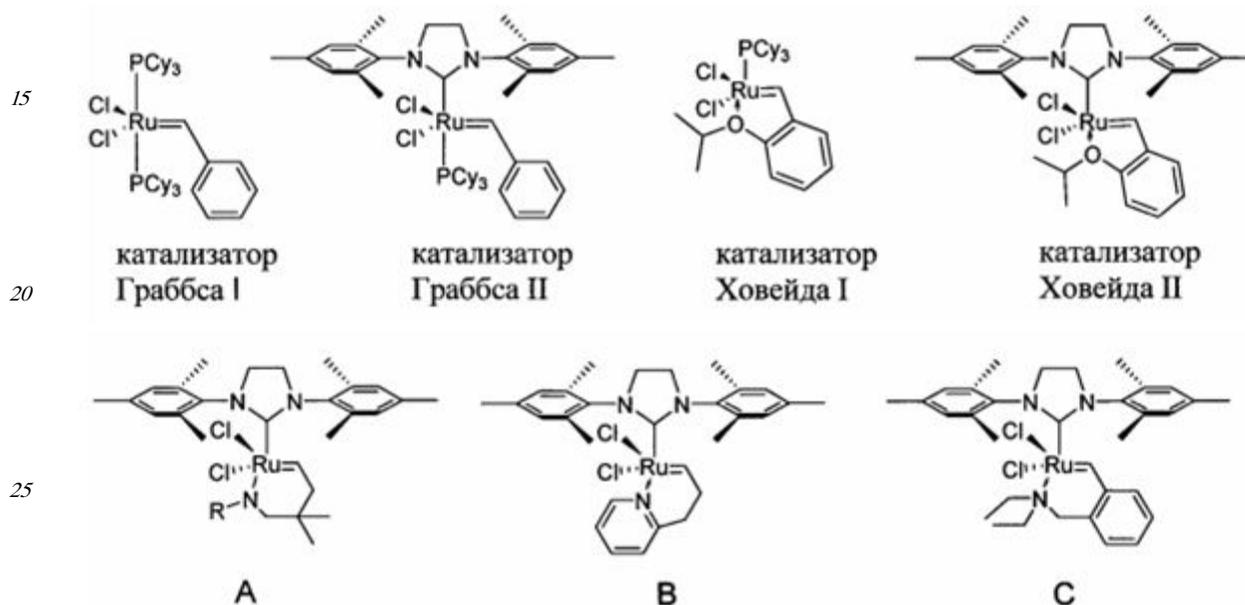
EFFECT: invention provides an increase in catalytic activity, high yield and purity of catalyst, minimisation of incidental impurities in synthesis process, broader process capabilities of polymerisation product of dicyclopentadiene and reception of polydicyclopentadiene with high application properties.

2 cl, 5 ex

Изобретение относится к области гомогенного катализа, в частности к способу получения катализаторов метатезисной полимеризации дициклопентадиена (ДЦПД) с высокой каталитической активностью, а также к его применению - возможности управления метатезисной полимеризацией ДЦПД.

Каталитическая реакция метатезиса олефинов в последние годы зарекомендовала себя как универсальный метод образования С-С - связей и нашла большое применение в органическом синтезе и полимерной химии (R.H. Grubbs, Handbook of Metathesis, Vol 2 and 3; Wiley VCH, Weiheim, 2003).

Семейство метатезисных реакций олефинов включает в себя метатезис с замыканием цепи (циклизация) (RCM), метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP), кросс-метатезис (CM), метатезис ациклических α,ω -диенов (ADMET) (R.H. Grubbs, Handbook of Metathesis, Vol 1; Wiley VCH, Weiheim, 2003).



Было показано, что рутениевые алкилиденные комплексы (катализаторы Граббса и Ховейда первого и второго поколения) катализируют различные реакции метатезиса (S. Nguyen, L. Johnson, R. Grubbs, J. Ziller. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114 (10), 3974-3975; M. Scholl, S. Ding, Lee, W. Choon, R. Grubbs. Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands., Org. Lett., 1999, 1(6), 953-956; J. Kingsbury, J. Harrity, P. Bonitatebus, A. Hoveyda. A recyclable Ru-based metathesis catalyst. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121(4), 791-799; S. Garber, J. Kingsbury, B. Gray, and A. Hoveyda. Efficient and recyclable monomeric and dendritic Ru-based metathesis catalysts., J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8168-8179).

Катализаторы Граббса первого поколения на основе алкилиденных комплексов рутения используют для полимеризации цикло- и бициклоолефинов с раскрытием кольца с помощью метатезиса. Известны способы получения полидициклопентадиена под действием рутениевых катализаторов - карбеновых комплексов с фосфиновыми лигандами, которые отличаются хорошей устойчивостью и эффективностью, в 5 раз превосходящей комплексы вольфрама, что позволяет использовать мольное соотношение мономер: катализатор до 15000:1 (WO 9960030 A1, 25.11.1999 и WO 9720865 A1, 12.06.1997).

Основным недостатком рутениевых катализаторов первого поколения является

низкая каталитическая активность, что обуславливает необходимость использования большого количества катализатора от 1:8000 до 1:15000.

По активности рутениевые катализаторы второго поколения в несколько раз превосходят катализаторы первого поколения. К их недостаткам можно отнести их плохую растворимость, что наряду с высокой скоростью полимеризации дициклопентадиена затрудняет их использование. Катализатор, не успевая раствориться в мономере, покрывается слоем полимера - капсулируется и теряет активность. Это приводит к необходимости существенного увеличения расхода катализатора. Кроме того, при изготовлении изделий из полидициклопентадиена (ПДЦПД) методом литьевого формования возникают технологические проблемы, поскольку отсутствует возможность управления временем начала полимеризации и образующийся слишком рано полимер может забивать узлы подачи смеси мономера и катализатора.

Известен ряд катализаторов метатезисной полимеризации с контролируемой каталитической активностью, опубликованных Граббсом и запатентованных Калифорнийским Технологическим институтом (комплексы А и В) (А. Hejl, M. Day, R. Grubbs. Latent olefin metathesis catalysts featuring chelating alkylidenes II. Organomet. 2006, 25, p. 6149-6154; T. Ung, A. Hejl, R. Grubbs, Y. Schrodi. Latent Ruthenium olefin metathesis catalysts that contain an N-Heterocyclic carbene ligand. Organomet. 2004, 23, p. 5399-5401).

Катализаторы используют для получения полимеров из циклоолефинов и бициклоолефинов по реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла при мольном соотношении мономер: катализатор в интервале от 30000:1 до 40000:1.

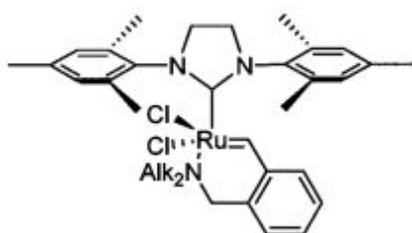
Недостатки этих катализаторов аналогичны недостаткам комплексов второго поколения.

Предварительное растворение катализатора в инертном растворителе снижает показатели качества полимера - полидициклопентадиена (ПДЦПД).

Известен способ получения катализатора метатезисной полимеризации дициклопентадиена, заключающийся в том, что катализатор Граббса второго поколения или его производные обрабатываются соответствующим стирилом в хлористом метилене при температуре 40°C. Процесс метатезисной полимеризации дициклопентадиена начинается через 4 мин при 30°C и мольном соотношении мономер:катализатор от 30000:1 до 40000:1 (US 2005261451 A, 24.11.2005).

Недостатком данного способа является низкий выход целевого продукта, что обусловлено многостадийностью синтеза и несовершенством методики.

Известен катализатор полимеризации дициклопентадиена общей формулы



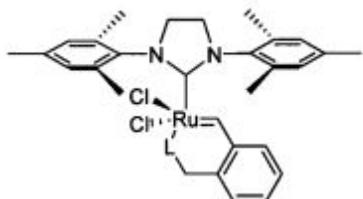
где NAlk₂ выбран из группы аминов (комплекс С).

Катализатор получают взаимодействием трифенилфосфинового комплекса рутения с 1,1-дифенил-2-пропин-1-олом в тетрагидрофуране или диоксане при температуре кипения растворителя в инертной атмосфере, а затем с трициклогексилфосфином при комнатной температуре в инертной атмосфере выделяют образовавшийся инденилиденовый комплекс рутения. Последовательное взаимодействие с 1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-трихлорметилимидазолидином и соответствующим 2-

винилбензиламином приводит к образованию целевого продукта (RU 2393171 C1, 27.08.2010).

Процесс метатезисной полимеризации дициклопентадиена начинается через 4 мин при 30°C и мольном соотношении мономер:катализатор от 30000:1 до 40000:1.

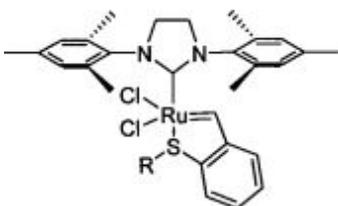
Известен катализатор полимеризации дициклопентадиена (ДЦПД), имеющий формулу



где L - заместитель, выбран из группы соответствующих аминотиололов.

Получают катализатор взаимодействием трифенилфосфинового комплекса рутения с 1,1-дифенил-2-пропин-1-олом в тетрагидрофуране или диоксане при температуре кипения растворителя в инертной атмосфере, а затем с трициклогексилфосфином при комнатной температуре в инертной атмосфере выделяют образовавшийся инденилиденовый комплекс рутения. Последовательное взаимодействие с 1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-трихлорметилимидазолидином и соответствующим 2-винилбензиламином приводит к образованию целевого продукта (RU 2462308 C1, 27.09.2012).

Наиболее близким по технической сущности к предложенному является катализатор метатезисной полимеризации (US 20100113722 A1, 06.05.2010), имеющий формулу



где R-S выбран из группы алифатических или ароматических тиолов.

Получают катализатор взаимодействием соответствующего тиостирола с (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидин)дихлоро(фенилметил)- (трициклогексилфосфин) рутением в присутствии хлорида меди, кипячением в растворе дихлорметана, с последующим хроматографическим выделением.

К его недостаткам можно отнести высокую стоимость и сложность аппаратного оформления синтеза, а также недостаточную активность катализатора.

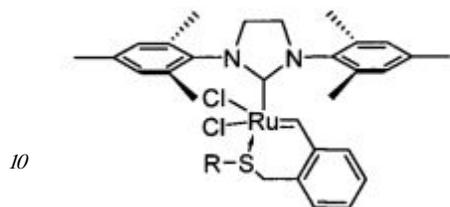
Основными недостатками известных катализаторов для получения полидициклопентадиена и материалов на его основе является недостаточная каталитическая активность, затрудненность управления временем начала полимеризации и невозможность вовлекать в реакцию модифицирующие добавки, что приводит к нарушениям технологического цикла и неоднородности получаемого продукта.

Техническая задача, решаемая изобретением, заключается в создании нового эффективного рутениевого катализатора метатезисной полимеризации дициклопентадиена с тиобензилиденовой группой в составе, позволяющего управлять временем начала полимеризации и способа его получения, обеспечивающего высокий выход и чистоту катализатора с высокой каталитической активностью.

Технический результат от реализации группы изобретений заключается в повышении каталитической активности катализатора по отношению к ДЦПД и широкому спектру используемых добавок. Изменение концентрации катализатора и температуры полимеризации позволяет задавать время начала и скорость полимеризации. При этом

достигается высокий выход катализатора и его чистота, минимизируются побочные примеси в процессе синтеза. Все это позволяет расширять технологические возможности при полимеризации дициклопентадиена и получать изделия из полидициклопентадиена с высокими потребительскими свойствами.

5 Техническая задача решается тем, что заместитель R в общей формуле



выбран из группы: R=i-Pr, [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден] дихлоро(o-S-изопропилтиометилфенил-метиле)нрутений - K1, R=n-C₈H₁₇, [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(o-S-октилтиометил-фенилметиле)нрутений - K2, R=Ph, [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(o-S-фенилтиометил-фенилметиле)нрутений - K3 или R=C₆H₄COOH-o[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(o-8-(2-карбоксифенил)тиометил-фенилметиле)нрутений - K4.

20 Заявленный катализатор позволяет осуществлять полимеризацию дициклопентадиена при мольном соотношении субстрат:катализатор от 20000:1 до 250000:1 в интервале температур от 0°C до 200°C. Время цикла составляет от 10 мин до 4 ч. Время цикла полимеризации и скорость регулируют задаваемыми температурами в указанном интервале. Катализатор имеет высокую каталитическую активность, химически активен по отношению к широкому спектру добавок и расширяет технологические возможности при изготовлении изделий из полидициклопентадиена.

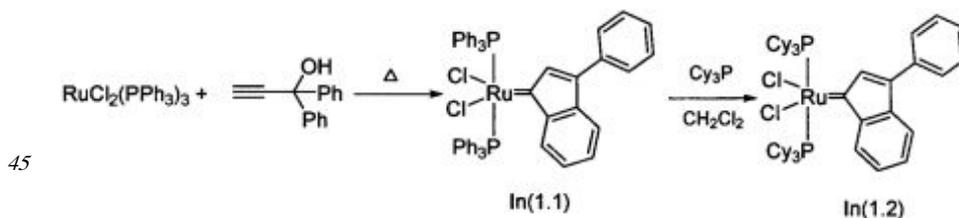
Пример полимеризации ДЦПД.

30 Пример 1. Раствор 1,25 мг катализатора K1 и 0,33 г (1,2 мас.%) пентаэритритол тетракис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксициннамата) в 26,44 г ДЦПД (мольное соотношение ДЦПД: катализатор = 100000:1) помещают в литьевую форму, нагретую до температуры 40°C, поднимают температуру до 200°C и поддерживают эту температуру в течение 30 мин. Получают твердый прозрачный образец ПДЦПД без запаха. Температура стеклования T_g 154°C, модуль упругости на изгиб 1,61 ГПа, прочность при растяжении: предел текучести 59,3 МПа, разрушающее напряжение 49,7 МПа, относительное

35 удлинение при разрыве 92%. Ударная вязкость по Изоду с надрезом 4,6 кДж/м², твердость по Шору D83.

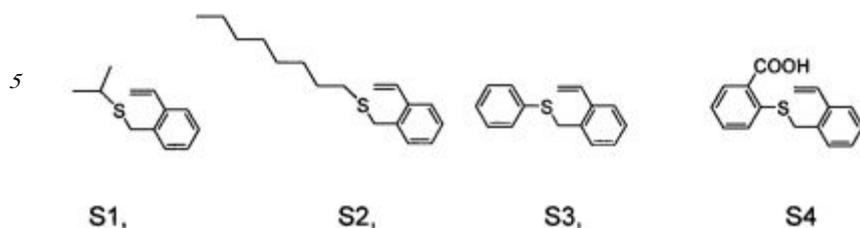
В соответствии с поставленной задачей разработан способ получения заявленного катализатора. Способ получения катализатора выше обозначенной формулы осуществляют в две стадии:

40 Первая стадия - синтез инденилиденового комплекса In(1.2) по следующей схеме:

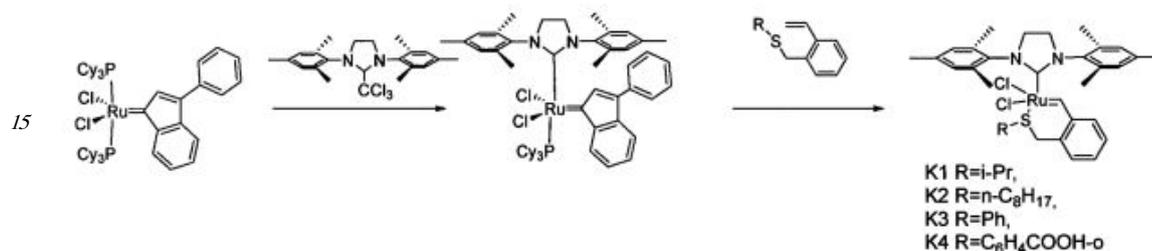


Вторая стадия включает обработку инденилиденового комплекса рутения N-гетероциклическим карбеновым лигандом: [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-

трихлорметилимидазолидином, $\text{H}_2\text{IMesHCCl}_3$] и соответствующим тиометилстиролом, выбранным из заданной группы тиометилстиролов:



10 где S1 - изопропил(2-винилбензил)сульфид, S2 - октил(2-винилбензил)сульфид, S3 - фенил(2-винилбензил)сульфид, S4 - 2-((2-винилбензил)тио)бензойная кислота.



20 Полученный продукт выделяют и сушат. Выход катализатора составляет до 74%. Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 2.

25 Синтез катализатора проводят в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха в реакционную систему. Используют технику и реакторы Шленка, подсоединенные к вакуумной системе и линии сухого аргона. Растворители: хлористый метилен, толуол, гексан, метанол абсолютируют по стандартным методикам и хранят в инертной атмосфере. Чистоту катализаторов оценивают на основании спектров протонного магнитного резонанса (ЯМР ^1H) и тонкослойной хроматографии ТСХ (гексан/этилацетат 4/1).

30 В сосуд Шленка объемом 1000 мл помещают 15 г (15,64 ммоль) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, 5,3 г (25,45 ммоль) 1,1-дифенил-2-пропин-1-ола прибор заполняют аргоном. Добавляют 800 мл абсолютного тетрагидрофурана и кипятят в атмосфере аргона в течение 3 ч при перемешивании. Смесь упаривают в вакууме при комнатной температуре на 50% и прибавляют в токе аргона 14 г (50,04 ммоль) трициклогексилфосфина и перемешивают в течение 3 ч. Растворитель отгоняют в вакууме и к остатку добавляют 400 мл ацетона, после чего суспензию выдерживают при температуре -20°C в течение 10 ч. Осадок отфильтровывают и промывают метанолом 2 раза по 70 мл, ацетоном 2 раза по 80 мл и холодным гексаном 80 мл и высушивают в вакууме. Получают 15,3 г инденилиденового комплекса рутения In(1.2) с выходом 14,83 ммоль (94,8%).

40 Аналогичным образом получено 14,8 г In(1.2) с выходом 92% при проведении реакции в диоксане при кипячении вместо тетрагидрофурана.

45 В сосуд Шленка объемом 100 мл помещают 3,521 г (3,8 ммоль) In(1.2), 1,942 г (4,56 ммоль) 1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-трихлорметилимидазолидина, 50 мл абсолютного толуола. Нагревают в инертной атмосфере при температуре 70°C в течение 15 ч. Смесь охлаждают и в токе аргона добавляют 1,1 г (5,71 ммоль) изопропил(2-винилбензил)сульфида - S1. Нагревают в инертной атмосфере в течение 6 ч. Смесь охлаждают и фильтруют. Толуол отгоняют в вакууме и остаток суспендируют в 25 мл гексана. Смесь выдерживают при температуре -20°C в течение 10 ч. Осадок отфильтровывают и промывают 3×8 мл гексаном и 2×8 мл метанолом. После

высушивания в вакууме получают катализатор К1 в количестве 1,8 г в виде зеленого порошка. Выход катализатора 71%, чистый по данным ТСХ и ЯМР. Спектр 1H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δH, м.д.: 1,04 (9H, с, SC(CH₃)₃), 1,92-2,84 (18H, м, 6CH₃Ar), 3,41 (1H, уш.с, SCH₂Ar), 4,11 (4H, уш.с, NCH₂CH₂N), 5,32 (1H, с, SCH₂Ar), 6,45 (1H, д, J=7,5 Гц, H_{Ar}), 6,82-7,16 (6H, м, H_{Ar}), 7,42 (1H, т, J=7,5 Гц, H_{Ar}), 18,93 (1H, с, Ru=CH).

Пример 3.

Осуществляют аналогично Примеру 2, но вместо изопропил(2-винилбензил)сульфида - S1 взято 1,5 г октил(2-винилбензил)сульфид - S2. Получен катализатор К2 в количестве 1,9 г в виде светло-зеленого порошка. Выход 68%, чистый по данным ТСХ и ЯМР. Спектр 1H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δH, м.д.: 0,72-1,54 (17H, м, SC₈H₁₇), 2,29-2,66 (18H, м, 6CH₃Ar), 3,73-4,01 (1H, с, SCH₂Ar), 4,10 (4H, с, NCH₂CH₂N), 4,55-4,75 (1H, с, SCH₂Ar), 6,59 (1H, д, J=7,6 Гц, H_{Ar}), 7,01-7,29 (6H, м, H_{Ar}), 7,51 (1H, т, J=7,5 Гц, H_{Ar}), 18,98 (1H, с, Ru=CH).

Пример 4.

Осуществляют аналогично Примеру 2, но вместо изопропил(2-винилбензил)сульфида - S1 взято 1,3 г фенил(2-винилбензил)сульфида - S3. Получен катализатор К3 в количестве 1,9 г в виде темно-зеленого порошка. Выход 74%, чистый по данным ТСХ и ЯМР. Спектр 1H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δH, м.д.: 1,69 (3H, с, CH₃), 1,88 (3H, с, CH₃), 2,09 (3H, с, CH₃), 2,33 (3H, с, CH₃), 2,85 (3H, с, CH₃), 2,95 (3H, с, CH₃), 3,81 (2H, с, NCH₂CH₂N), 4,17 (2H, с, NCH₂CH₂N), 5,61 (1H, д, J=11,44 Гц, SCH₂Ar), 5,81 (1H, с, SCH₂Ar), 6,34 (1H, с, H_{Ar}), 6,45 (s, 1H) 7,00-7,51 (8H, м, H_{Ar}), 7,83 (2H, уш. с, H_{Ar}), 18,43 (1H, с, Ru=CH).

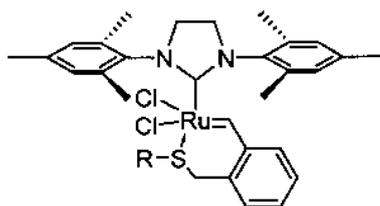
Пример 5.

Осуществляют аналогично Примеру 2, но вместо изопропил(2-винилбензил)сульфида - S1 взято 1,5 г 2-((2-винилбензил)тио)бензойная кислоты - S4. Получен катализатор К4 в количестве 1,8 г в виде темно-зеленого порошка. Выход 65%, чистый по данным ТСХ и ЯМР. Спектр 1H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δH, м.д.: 2,16-2,79 (18H, м, 6CH₃Ar), 4,15 (4H, с, NCH₂CH₂N), 4,39 (1H, д, J=11,44 Гц, SCH₂Ar), 5,02 (1H, д, J=11,44 Гц, SCH₂Ar), 6,43 (1H, д, J=7,6 Гц, H_{Ar}), 6,89-7,36 (9H, м, H_{Ar}), 7,44 (1H, т, J=7,3 Гц, H_{Ar}), 7,78 (1H, т, J=7,5 Гц, H_{Ar}), 18,94 (1H, с, Ru=CH).

Катализаторы метатезисной полимеризации дициклопентадиена могут использоваться для промышленного производства изделий различных размеров из полидициклопентадиена. Получаемые полимеры не обладают запахом, механические и термические показатели соответствуют, а в ряде случаев превосходят таковые для промышленных материалов из полидициклопентадиена.

Формула изобретения

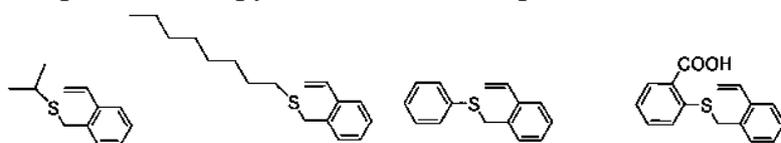
1. Катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена общей формулы



характеризующийся тем, что заместитель R выбран из группы: R=i-Pr, [1,3-бис-(2,4,6-

триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(о-S-изопропилтиометилфенил-метиле
 рутений - K1, R=n-C₈H₁₇, [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро
 (о-S-октилтиометил-фенилметиле)рутений - K2, R=Ph, [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)
 -2-имидазолидинилиден]дихлоро(о-S-фенилтиометил-фенилметиле)рутений - K3 или
 5 R=C₆H₄COOH-о [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(о-S-(2-
 карбоксифенил)тиометилфенилметиле)рутений - K4.

2. Способ получения катализатора по п. 1, характеризующийся тем, что
 трифенилфосфиновый комплекс рутения подвергают взаимодействию с 1,1-дифенил-
 2-пропин-1-олом в тетрагидрофуране или диоксане при температуре кипения
 10 растворителя в инертной атмосфере, а затем с трициклогексилфосфином при комнатной
 температуре в инертной атмосфере, выделяют образовавшийся инденилиденновый
 комплекс рутения, который последовательно подвергают взаимодействию с 1,3-бис-
 (2,4,6-триметилфенил)-2-трихлорометилимидазолидином и тиометилстиролом,
 15 выбранным из группы тиометилстиролов:



20 S1, S2, S3, S4 ,

где S1 - изопропил(2-винилбензил)сульфид, S2 - октил(2-винилбензил)сульфид, S3
 - фенил(2-винилбензил)сульфид, S4 - 2-((2-винилбензил)тио)бензойная кислота,
 полученный продукт выделяют и сушат.

25

30

35

40

45