

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук  
(УФИЦ РАН)

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского  
федерального исследовательского центра Российской академии наук  
(ИНК УФИЦ РАН)

*На правах рукописи*



ИСЛАМОВ ДЕНИС НАСИМОВИЧ

**РЕАКЦИЯ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ  $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ  
С ПОМОЩЬЮ  $\text{Et}_3\text{Al}$ , КАТАЛИЗИРУЕМАЯ  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ : КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ – 1,3-  
ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЛЮМОЛАНОВ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук, доцент  
Тюмкина Татьяна Викторовна

Уфа – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Спектроскопия ЯМР металлациклопентанов непереходных металлов III группы.....	12
1.1.1 Спектроскопия ЯМР алюминачиклопентанов.....	12
1.1.2 Спектроскопия ЯМР галлациклопентанов.....	19
1.1.3 Спектроскопия ЯМР индациклопентанов и таллациклопентанов.....	21
1.2 Спектроскопия ЯМР металлациклопентанов непереходных металлов на основе олова, свинца и висмута.....	21
1.3 Заключение по литературному обзору.....	32
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	34
2.1 Структура и конформация 1-этил-2- и 3-замещенных алюмоланов в полярных растворителях.....	34
2.1.1 Мультиядерное ЯМР исследование 3-замещенных алюмоланов.....	34
2.1.2 Конформационный анализ алюмоланов квантовохимическими методами.....	40
2.1.3 Процессы комплексообразования и эпимеризации в растворах алюмоланов в полярных растворителях.....	44
2.1.4 ЯМР и DFT исследование 1-этил-2-фенилалюмолана.....	51
2.2 Исследование процессов самоассоциации 1-этил-2(3)-замещенных алюмоланов в неполярных и хлорсодержащих растворителях.....	55
2.2.1 Описание $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{27}\text{Al}$ ЯМР спектральных данных 1-этил-3- <i>n</i> -алкилалюмоланов в толуоле- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	55
2.2.2 Квантовохимическое моделирование димеризации на примере 1,3-диэтилалюмолана.....	60
2.2.3 Интерпретация $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{27}\text{Al}$ ЯМР спектральных данных.....	67
2.2.4 Спектры ЯМР и сольватация алюмоланов в дихлорметане и циклогексане.....	72
2.3 Квантовохимическое изучение реакции циклоалюминирования $\alpha$ -олефинов с помощью $\text{AlEt}_3$ в присутствии катализатора $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ .....	74
2.3.1 Лигандный обмен между $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ и $\text{AlEt}_3$ .....	75
2.3.2 Процессы $\beta$ -C-H активации в этилзамещенных цирконоценах.....	78
2.3.3 Строение вероятных активных центров реакции циклоалюминирования алкенов.....	83
2.3.4 Взаимодействие $\alpha$ -олефинов с цирконациклопропаном.....	85
2.3.5 Взаимодействие олефинов с циклическим пятичленным биметаллическим Zr,Al-комплексом $[\text{Cr}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2]$ .....	87

2.3.6 Переметаллирование цирконациклопентанов.....	89
2.3.7 Взаимодействие $\alpha$ -олефинов с пятичленным биметаллическим комплексом [Cp <sub>2</sub> Zr( $\mu$ -H)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> AlEt <sub>2</sub> ].....	96
2.3.8 Механизм образования побочных продуктов в реакции каталитического циклоалюминирования стирола.....	97
2.3.9 Общая схема реакции каталитического циклоалюминирования $\alpha$ -олефинов.....	101
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	106
3.1 Синтез алюмоланов.....	106
3.2 Методика ЯМР-экспериментов.....	106
3.3 Квантовохимические расчеты.....	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	114
ВЫВОДЫ.....	115
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118
Приложение А (справочное).....	139
Приложение Б (справочное).....	166
Приложение В (справочное).....	186
Приложение Г (справочное).....	187

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Каталитические системы на основе комплексов металлов четвертой группы периодической системы химических элементов (Ti, Zr, Hf) в сочетании с алюминийорганическими соединениями (АОС) широко используются в органическом синтезе для формирования углерод-водородной, углерод-углеродной и металл-углеродной связей через образование металлоорганических соединений. Наиболее широкое распространение в лабораторной практике и промышленности получили металлоценовые циркониевые комплексы вследствие своей относительной доступности и широкого спектра катализируемых ими реакций. Так, кроме ди-, олиго- и полимеризации непредельных соединений цирконоцены в присутствии АОС катализируют реакции карбо-, гидро- и циклометаллирования алкенов и ацетиленов, идущие с образованием низкомолекулярных алюминийорганических продуктов.

Особый интерес представляет реакция циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $AlEt_3$ , катализируемая  $Cr_2ZrCl_2$ , поскольку она позволяет в мягких условиях с высокой региоселективностью получать уникальный класс алуминакарбоциклов – 1-этил-3-R-замещенные алюмоланы, которые без предварительного выделения *in situ* могут быть вовлечены в реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами с получением широкого спектра органических и элементорганических соединений, например, 1,4-бутандиолов, гетероциклов, замещенных фосфоланов, бороланов и др. Циклометаллирование  $\alpha$ -олефинов триалкилаланами может рассматриваться как одна из стадий полимеризационного процесса, идущего с участием различных интермедиатов, поэтому изучение механизма данной реакции чрезвычайно актуально с фундаментальной точки зрения.

Учитывая ценность алюминийорганических соединений в качестве реагентов и сокатализаторов в металлоорганическом синтезе, изучение структурных особенностей алюмоланов также является важной и актуальной задачей современной металлоорганической химии.

Работа выполнена в соответствии с научным направлением ИНК УФИЦ РАН по бюджетной теме «Механизм действия биметаллических каталитических систем на основе металлоценовых комплексов и АОС в реакциях хемо- и стереоконтролируемого построения новых С-Н, С-С и металл-С связей» (№ гос. регистрации 01201460331, 2014-2016 г.г.) и «Металлокомплексный катализ в химии металлокарбоциклов непереходных металлов (Al, Mg, V) – механизм и структура активных центров» (№ гос. регистрации - АААА-А17-117012610062-1, 2017 г.).

**Степень разработанности темы** В ИНК УФИЦ РАН под руководством чл.-корр. РАН У.М. Джемилева ведутся исследования по установлению механизма реакции каталитического циклоалюминирования алкенов и ацетиленов. В результате, с использованием методов спектроскопии ЯМР были установлены структуры промежуточных комплексов и ключевых интермедиатов [1]. Квантовохимическое исследование механизма данной реакции, которое могло бы детализировать «теневые» для экспериментальных методов стадии, ранее проведено с помощью метода PM3, не предполагающего учета электронной корреляции между атомами [2]. Кроме того, не были рассмотрены ряд возможных альтернативных маршрутов. В связи с этим, актуальной является разработка детализированной схемы механизма реакции циклоалюминирования, катализируемой цирконоценами, с использованием современных методов, адекватно описывающих энергетические параметры реакций на DFT уровне.

Несмотря на широкое использование в лабораторной практике реакции циклоалюминирования, результатом которой является образование 1-этил-3-R-замещённых алюмоланов, их структура и конформационные особенности с использованием мультядерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  не изучались. Кроме того, в отличие от известных ациклических алкилаланов ( $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ) процессы самоассоциации и комплексообразования в неполярных и полярных растворителях для уникального класса пятичленных алюминакарбоциклов в литературе не описаны.

**Цели работы.** Квантовохимическое исследование механизма реакции циклометаллирования  $\alpha$ -олефинов триалкилаланами, катализируемой  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , на DFT уровне и установление ЯМР спектральных критериев идентификации структуры целевых продуктов реакции - 1-этил-3-R-замещённых алюмоланов.

**Задачи исследования:**

- Провести квантовохимическое моделирование теоретически возможных маршрутов каталитического циклометаллирования на примере пропена и стирола в присутствии  $\text{AlEt}_3$  и установить наиболее энергетически выгодные пути прохождения реакции. Теоретически обосновать экспериментально наблюдаемую зависимость региоселективности каталитического циклоалюминирования от природы  $\alpha$ -олефина.
- Разработать ЯМР спектральные критерии для определения структуры 1-этил-3-замещённых алюмоланов по данным мультядерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  в полярных растворителях. Определить преимущественную конформацию пятичленного насыщенного алюминакарбоцикла на основе экспериментальных данных и теоретического конформационного анализа.
- Изучить эффекты самоассоциации 1-этил-3-R-замещённых алюмоланов в неполярных растворителях на основе комплексного анализа данных мультядерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,

$^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и квантовохимических расчетов термодинамических и активационных параметров реакций димеризации с образованием теоретически возможных изомерных форм димеров на примере 1,3-диэтилалюмолана.

**Научная новизна.** В работе впервые получены следующие результаты:

1. На основе расчетных данных, полученных с использованием DFT методов, предложен детализированный теоретически обоснованный механизм реакции каталитического циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{AlEt}_3$ , катализируемой  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . Установлен вклад равновесных процессов между интермедиатами - замещенными цирконациклопентанами и соответствующими *бис*-олефиновыми комплексами в регио- и хемоселективность реакции с участием ациклических алифатических и ароматических алкенов.
2. Проведена прямая идентификация структуры 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов ( $\text{R} = n\text{-Bu}$ ,  $n\text{-Hex}$ ,  $n\text{-Oct}$ ,  $i\text{-Bu}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Bn}$ ,  $\text{SiEt}_3$ , циклогекс-2-ен-1-ил) в полярных растворителях ( $\text{Et}_2\text{O}$ , ТГФ, пиридин, хлористый метилен) на основе систематического анализа спектральных данных ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$ . Определена преимущественная конформация металлокарбоцикла как *твист* форма с *псевдо*-экваториальным расположением заместителя в третьем положении. Установлена стереоспецифичность прямых гетероядерных  $J(^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H})$  констант спин-спинового взаимодействия в алюминакарбоцикле.
3. Изучены процессы самоассоциации циклических пятичленных алюминийорганических соединений – 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов – в неполярных растворителях (бензол, толуол). На основе комплексного анализа данных мультиядерной спектроскопии ЯМР и квантовохимических расчетов показана возможность образования димеров с участием циклических Al-C связей.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Изучение стадий лигандного обмена между катализатором и алюминийорганическим соединением,  $\beta$ - C-H активации, переметаллирования атома переходного металла на непереходный в пятичленных циклических структурах в реакции каталитического циклоалюминирования создало теоретическую базу для дальнейшего моделирования процессов циклометаллирования с участием различных комплексов переходных металлов. Рассчитанные энергетические параметры элементарных стадий и сведения о строении активных центров реакции позволили объяснить наблюдаемые эффекты регио- и хемоселективности при варьировании олефинового субстрата. Полученные теоретические данные вносят вклад в понимание механизмов превращений непредельных углеводородов под действием каталитических систем на основе алюминийорганических соединений и металлокомплексов.

Разработанные ЯМР-спектральные критерии позволяют идентифицировать структуру пятичленных алюминакарбоциклов в полярных и неполярных растворителях. Найденные в ходе

работы экспериментальные и теоретические сведения расширяют имеющиеся на сегодняшний день знания о структуре, конформационной динамике, процессах сольватации и самоассоциации пятичленных металлокарбоциклов и могут быть применены в структурном анализе циклических элементоорганических соединений.

**Методология и методы исследования.** Для достижения поставленных целей использовались методы квантовохимического моделирования и ЯМР-спектроскопии.

DFT расчеты с использованием функционала PBE [3] в комбинации с базисным набором 3 $\zeta$  [4] были проведены в программе Природа-06 [5]. Равновесные геометрии и термодинамические параметры интермедиатов и переходных состояний, найденных в приближении PBE/3 $\zeta$ , были пересчитаны в программе Gaussian 09 [6] с помощью функционала M06-2X в комбинации с электронно-коррелированным базисным набором Даннинга cc-pVDZ для H, C, Cl и Al и релятивистски скорректированным ECP-содержащим базисным набором cc-pVDZ-PP для Zr (взяты с портала EMSL Basis Set Exchange [7]). Вычисления проводились с повышенной точностью численного интегрирования (Integral=UltraFine).

Регистрацию одномерных ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$ ) и двумерных ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC, HMBSC) спектров ЯМР проводили на спектрометре Bruker Avance 400 (400.13 МГц ( $^1\text{H}$ ), 100.62 МГц ( $^{13}\text{C}$ ), 104.26 МГц ( $^{27}\text{Al}$ )) при 200-333 К с использованием оборудования РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

**Основные положения, выносимые на защиту.** Квантовохимическое исследование элементарных стадий возможных маршрутов реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов триэтилалюминием, катализируемой  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ .

Структура и конформация, эффекты сольватации и самоассоциации в неполярных и полярных средах 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов, продуктов каталитического циклоалюминирования по данным мультаядерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$ .

**Личный вклад автора.** Постановка цели и задач работы, обсуждение результатов и подготовка материалов для публикаций выполнены совместно с руководителем. Автором работы выполнен поиск и анализ литературных данных по теме диссертации, выбор метода квантовохимических расчетов, проведены расчеты и ЯМР эксперименты, проведена работа по обработке и обобщению результатов исследования, подготовке докладов по теме работы. В совместных публикациях автору принадлежат результаты, полученные с помощью квантовохимических и экспериментальных методов исследования.

**Достоверность результатов** диссертационного исследования подтверждается современными методами структурных и квантовохимических исследований. Расчеты осуществлялись с использованием метода M06-2X/cc-pVDZ-PP (для атома циркония)//cc-pVDZ (для других атомов), как наиболее адекватного подхода для моделирования реакций с участием

комплексов циркония [8]. В соответствии с поставленными целями и задачами были использованы методы одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , спектроскопии ЯМР на ядрах алюминия, пакеты программ фирмы Bruker для регистрации и обработки спектров. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены экспериментальными и расчетными данными.

**Апробация работы.** Материалы диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях: II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013), Международном симпозиуме «Modern trends in organometallic chemistry and catalysis» (Москва, 2013), II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Новосибирск, 2014), V Научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки-2015» (Санкт-Петербург, 2015), VI Всероссийской конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях» (Казань, 2015), Международном научном форуме «Бутлеровское наследие – 2015» (Казань, 2015), Всероссийской конференции «Физико-химия наноструктурированных катализаторов» (Звенигород, 2016), «4th EMN (Energy Materials and Nanotechnology) Meeting on Computation and Theory» (Сан-Себастьян, Испания, 2018).

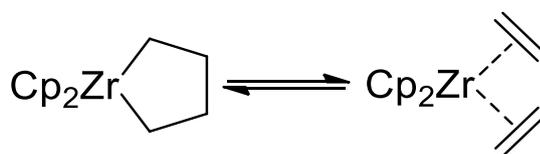
**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в системах Scopus и Web of Science, и тезисы 8 докладов на конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 187 страницах, включает 39 рисунков, 19 таблиц, 33 схемы и состоит из введения, литературного обзора на тему «ЯМР спектроскопия насыщенных пятичленных металлокарбоциклов переходных металлов», экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (242 наименований) и приложения. Обзор по механизмам каталитических реакций алюминийорганических соединений с алкенами ранее опубликован [1].

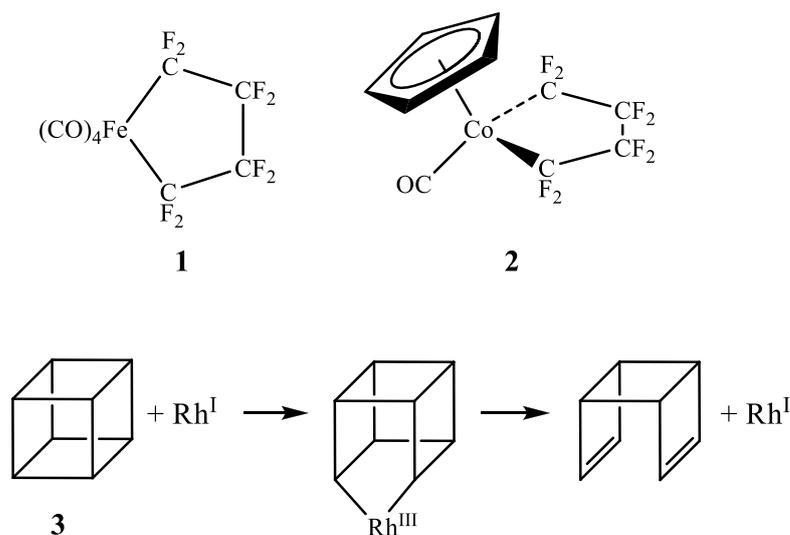
**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность чл.-корр. РАН Джемилеву У.М. за помощь в постановке цели работы и обсуждении полученных результатов. Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Халилову Л.М. и д.х.н. Парфеновой Л.В. за предоставление экспериментальных данных в процессе исследования механизма каталитического циклоалюминирования и помощь при обсуждении результатов. Автор выражает глубокую признательность сотруднику лаборатории структурной химии ИНК УФИЦ РАН к.х.н. Ковязину П.В. за помощь в синтезе алюминийорганических соединений.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Пятичленные насыщенные металакарбоциклы представляют большой класс металлоорганических соединений, который, однако, до настоящего времени остается относительно малоизученным в структурном плане. Это связано в первую очередь с нестабильностью данных металлоорганических соединений в стандартных условиях. Известно, что для некоторых пятичленных металациклов переходных металлов, например, подгруппы титана, характерна конфигурационная нестабильность Me-C связи, в результате чего в растворах существуют равновесие между металациклопентанами и бис-олефиновыми комплексами:



Для многих пятичленных Pt карбоциклов характерна термическая нестабильность [9]. В результате, как правило, ЯМР спектральные данные для металакарбоциклов переходных металлов в литературе либо не приводятся, либо приводятся без каких-либо комментариев. Тем не менее, в 1961 из тетрафторэтилена были впервые получены и охарактеризованы металакарбоциклы **1** и **2** [10, 11]. Позже группе Стоуна (F.G.A. Stone) удалось синтезировать многие близкие по структуре соединения [12-14]. В 1970 группа Халперна (J. Halpern) и Итона (P. E. Eaton) [15-17] опубликовала работу о реакции раскрытия цикла в кубане **3**, катализируемой родием(I), в которой впервые было продемонстрировано участие пятичленного предельного металацикла в каталитических превращениях в качестве интермедиата. Начиная с



данной работы, металациклопентаны стали часто фигурировать в литературе в роли предполагаемых или действительных ключевых интермедиатов в различных каталитических

процессах, связанных с взаимодействием непредельных углеводородов с металлическими центрами, например, в метатезисе [18], [2+2] циклоприсоединении [19-21], олигомеризации [22-29] и полимеризации [30-32] олефинов, изомеризации напряженных карбоциклов [33], олигомеризации 1,3- [13] и 1,2-диенов [34-39].

На данный момент разработаны подходы к синтезу целевых металациклопентанов. Суммируя литературные данные по способам получения пятичленных металациклов переходных и непереходных металлов, можно перечислить основные методы.

*Реакция катиона или аниона металла с алкилирующим реагентом* является наиболее распространенным способом получения пятичленных металациклов (схема 1.1). При использовании дигалогенидов металла в роли соответствующих им алкилирующих агентов выступают 1,4-дилитийорганические соединения или реактивы Гриньяра [40-48]. В случае же участия в реакции дианионов металла алкилирующими агентами являются 1,4-дибром- или диодобутан, или же трифлат или дитозилат бутан-1,4-диола [49-55].

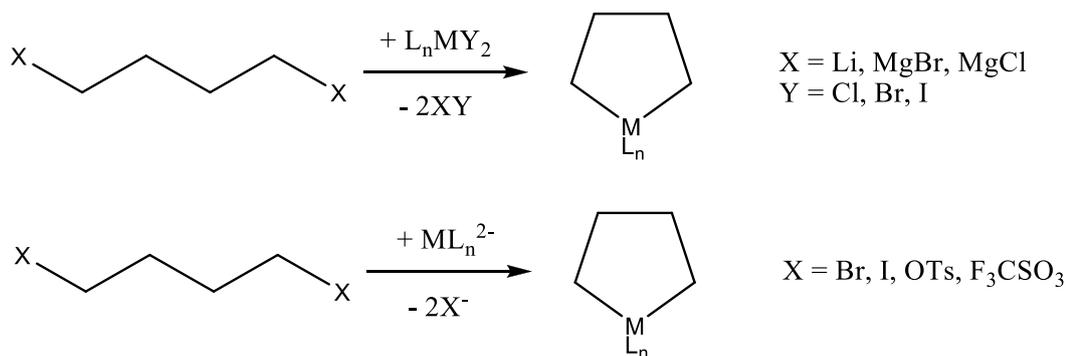
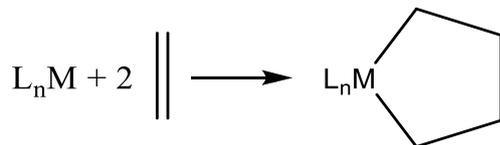


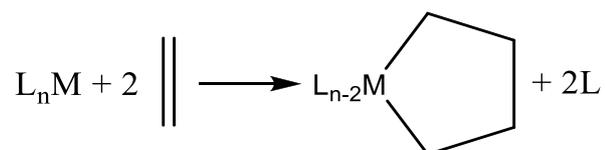
Схема 1.1

*Реакция, в условиях которой происходит объединение двух молекул олефина в металацикл*, также широко используется в лабораторной практике. Как правило, ключевой стадией процесса является формирование эквивалентного количества координационно-ненасыщенных частиц металла, которые могут связываться с двумя молекулами олефина, приводя к образованию пятичленных металациклов.

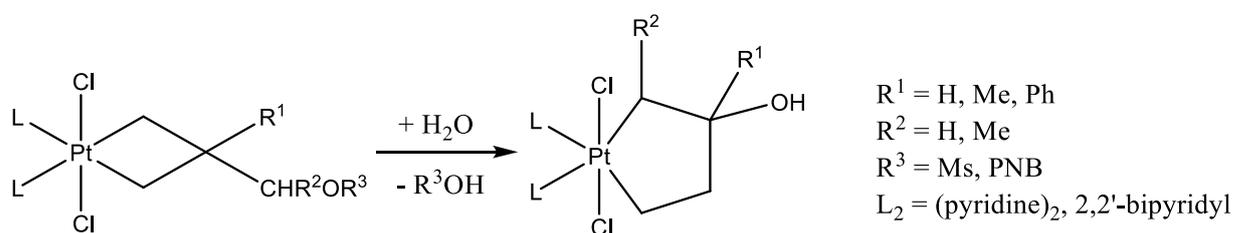


В некоторых случаях связывание олефинов происходит последовательно, при этом сначала образуется металациклопропан, который затем, присоединяя вторую молекулу олефина, расширяется до металациклопентана [41; 56-58]. Координационно ненасыщенные частицы металла являются малодоступными реагентами, но их можно получить путем

вытеснения из координационной сферы других лигандов, таких как монооксид углерода, циклооктадиен, водород, алкены, фосфины, фосфиты.



Расширение цикла металациклобутана до металациклопентана является малораспространенным методом синтеза металациклопентанов. Данную трансформацию удалось осуществить лишь для платиносодержащих металациклов [59, 60]. Исходным реагентом является замещенный платинациклобутан, сольволиз которого приводит к образованию замещенных платинациклопентанов.



Изучение химических свойств полученных металакарбоциклов показало значительные отличия по сравнению с ациклическими диалкильными производными. На схеме 1.2 показаны основные маршруты превращения металациклопентанов переходных металлов.

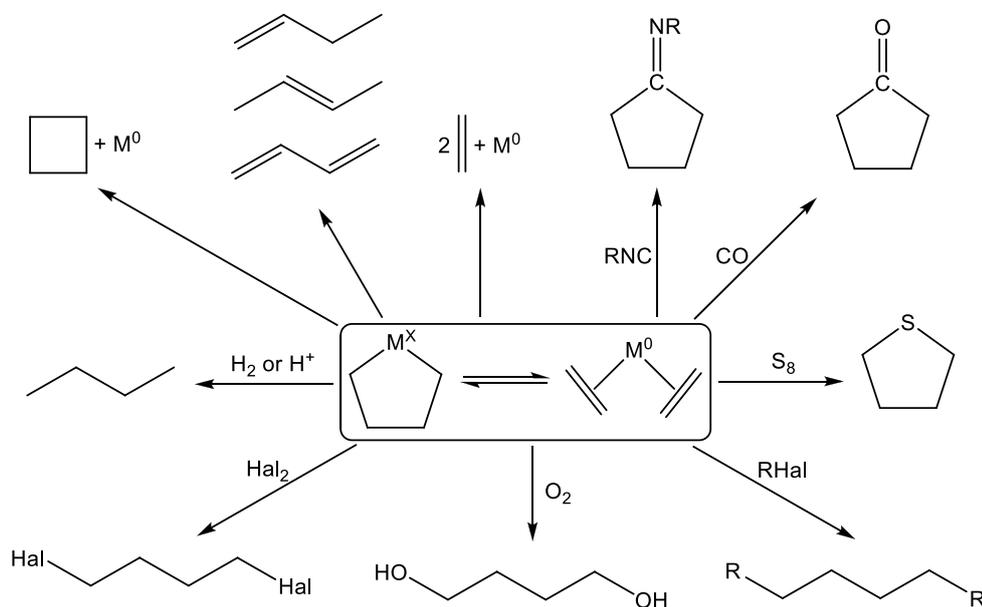


Схема 1.2

В органическом и металлоорганическом синтезе металациклопентаны находят применение в качестве высокореакционноспособных синтонов при получении широкого круга функционально замещенных соединений. Следует отметить, что количество и качество ЯМР спектральных данных (указание химических сдвигов, констант спин-спинового

взаимодействия, прямых углерод-протонных гетероядерных констант и т.д.) металлоциклопентанов значительно отличается в зависимости от природы металла, входящего в пятичленный гетероцикл. Так, наиболее изучены металлокарбоциклы никеля [61, 62], платины [63-65], палладия [64, 66, 67], железа [49, 55], титана [68, 69], иридия [70, 71]. Как правило, атомы углерода и водорода, находящиеся в  $\alpha$  положении к атому металла, в спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР проявляются в области сильных полей (в протонных спектрах в отрицательной области) из-за влияния атома металла. Конформационная динамика термически стабильных хелатированных Rh, Ir, Pd и Pt комплексов по данным мультаядерной спектроскопии ЯМР описана в обзоре [72].

Металлокарбоциклы непереходных металлов являются конфигурационно устойчивыми при стандартных условиях, хотя большинство являются чувствительными к влаге и кислороду воздуха. Тем не менее, в литературе встречается относительно большое число ссылок с наличием ЯМР спектральных данных. В обзоре особое внимание уделено ЯМР спектроскопии металлоциклопентанов III группы, поскольку к данной группе относятся 1,3-дизамещенные алюмоаланы – объекты исследования диссертации, являющиеся целевыми продуктами изучаемой реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов триэтилалюминием, катализируемой  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

## 1.1 Спектроскопия ЯМР металлоциклопентанов непереходных металлов III группы

### 1.1.1 Спектроскопия ЯМР алюминачиклопентанов

Пятичленные алюминийорганические соединения (АОС) – 1-этил-3-замещенные алюмоаланы (или в русскоязычной литературе алюминачиклопентаны) синтезируются реакцией каталитического циклоалюминирования олефинов с помощью  $\text{AlEt}_3$  в присутствии катализатора цирконоцендихлорида ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) [73-79]. Данная реакция позволяет синтезировать также 1-этил-2-фенилалюмоалан, который образуется с участием стирола наряду с региоизомером 1-этил-3-фенилалюмоаланом [80] (схема 1.3).

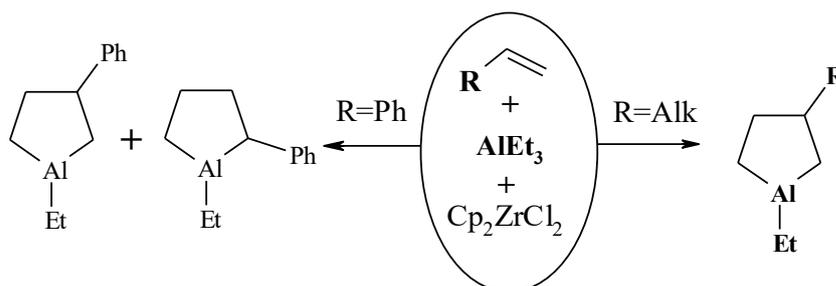


Схема 1.3

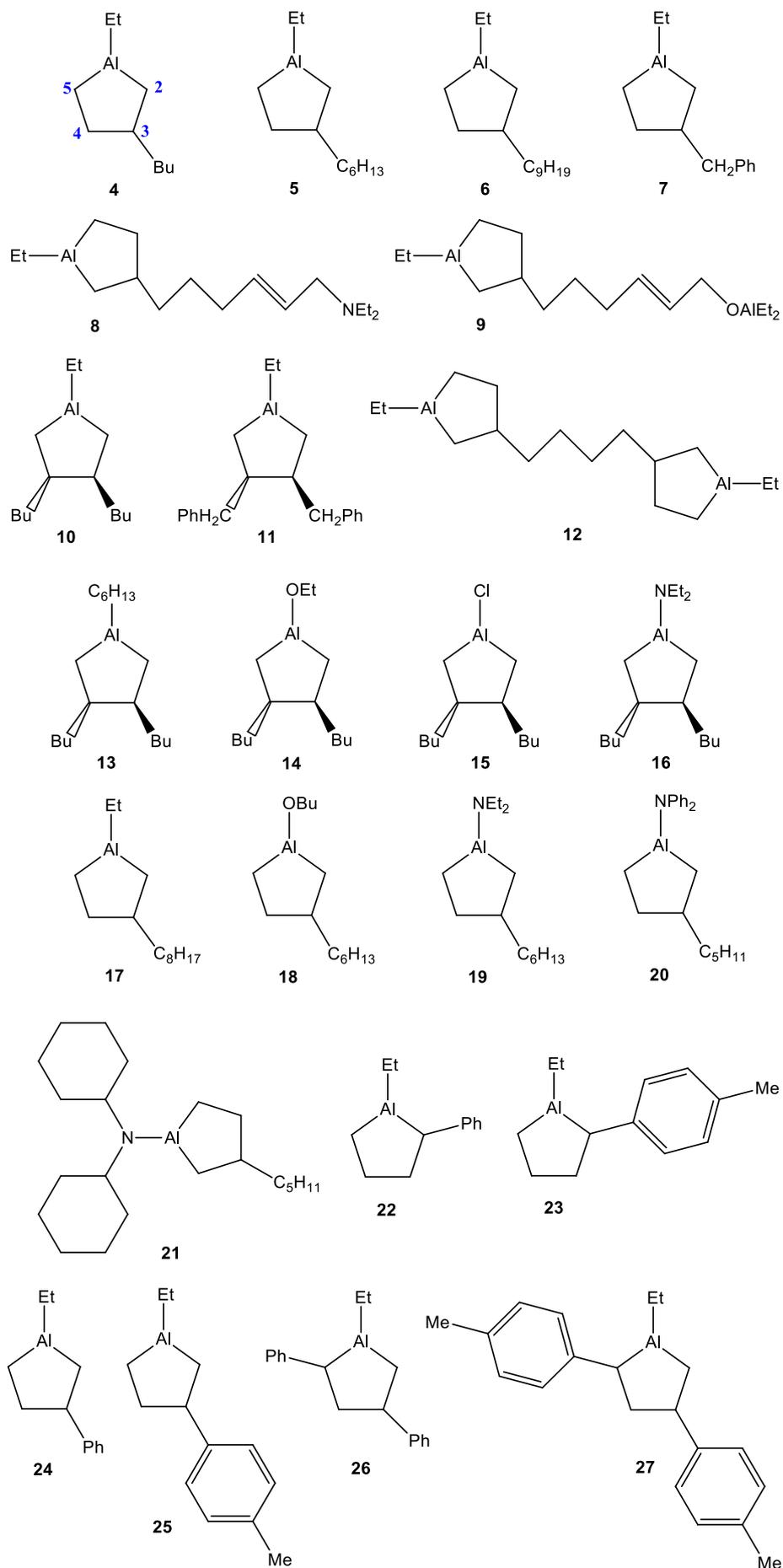


Рисунок 1.1 – Ряд алюмоланов, рассмотренных в обзоре

При комнатной температуре алюмоаланы являются жидкостями желтого цвета чувствительными к влаге и кислороду воздуха. Идентификация 1-этил-3-замещённых алюмоаланов как правило, проводилась по продуктам последующего окисления и дейтеролиза АОС, а также с использованием  $^{13}\text{C}$  NMR. Структура 1,3-дизамещённых **4-9**, **17-21** и 1,3,4-тризамещённых алюмоаланов **10,11**, **13-16**, описанных с помощью  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, показаны на рисунке 1.1. Отнесения сигналов приведены в таблице 1.1.

Известно, что сигналы  $\alpha$ -углеродных атомов по отношению к атому алюминия уширены за счет квадрупольной релаксации на ядрах  $^{27}\text{Al}$  ( $I=5/2$ ). Величина  $\gamma$ -влияния атома Al на химические сдвиги атома углерода оценена в 4.7 м.д. и  $\beta$ -эффекта (2.2 м.д.) с использованием значения химического сдвига для C6. Величина  $\alpha$ -эффектов определена как -2.8 ( $\text{C}^2$ ) и -5.4 м.д. ( $\text{C}^5$ ). Отмечено, что величины прямых констант спин-спинового взаимодействия  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  для  $\beta$ -углеродных атомов алюмоалана **4** на 3-4 Гц превышают значение  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 122.0$  Гц для тригексилалюминия.

Кроме того, авторам удалось наблюдать стереоизомеры с 1,3-*цис*- и 1,3-*транс*-конфигурацией алкильных радикалов в  $d_5$ -пиридине при образовании соответствующего комплекса. При добавлении  $d_5$ -пиридина к чистому 1-этил-3-бутилалюмоалану **1** в молярном соотношении 1:1, сигналы углеродных атомов цикла и C6, C7, C10 заместителей расщепляются на два пика равной интенсивности (рисунок 1.2, б), которые при дальнейшем разбавлении переходят в один набор сигналов.

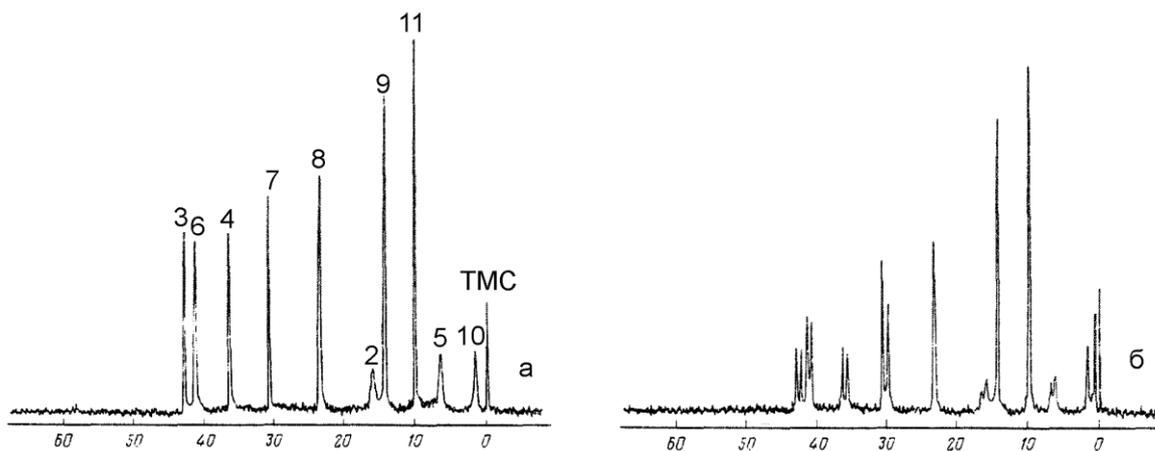


Рисунок 1.2 – Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  1-этил-3-бутилалюмоалана **1**: а) разбавленный раствор в  $d_5$ -пиридине; б) при эквимольном соотношении  $d_5$ -пиридина и алюмоалана **1**

Появление четвертого координационного положения при атоме Al приводит к переходу от плоскотригональной к тетраэдрической конфигурации заместителей и образованию смеси стереоизомеров с 1,3-*цис*- и 1,3-*транс*-конфигурацией алкильных радикалов.

Таблица 1.1 –  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектральные данные пятичленных предельных металлациклов алюминия

В миллионных долях

Соединение	Циклопентановый остов	Лиганд	Заместители	Условия	Ссылки
1	2	3	4	5	6
4	0.51 (2, 5), 42.65 (3), 41.74 (4)	0.51 ( $\text{CH}_2$ ), 8.71 ( $\text{CH}_3$ )	36.28, 31.12, 23.80, 14.56	$\text{Et}_2\text{O}$	[73]
	6.04 (т, 5), 16.47 (т, 2), 42.39 (д, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 125.4$ Гц, 3), 35.85 (т, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 126.5$ Гц, 4)	1.45 (т, $\text{CH}_2$ ), 9.44 (кв, $\text{CH}_3$ )	41.48 (т, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 124.6$ Гц), 30.69 (т), 23.36 (т), 14.30 (кв)	$\text{Et}_2\text{O}$	[79]
	8.74 (уш. т, 5), 18.36 (уш. т, 2), 43.10 (д, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 125.4$ Гц, 3), 34.29 (т, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 126.5$ Гц, 4)	0.38 (уш. т, $\text{CH}_2$ ), 8.74 (кв, $\text{CH}_3$ )	30.70 (т), 29.16 (т), 23.16 (т), 14.46 (кв)	$\text{C}_7\text{D}_8$	[77]
5	0.52 (2, 5), 42.69 (3), 42.09 (4)	0.52 ( $\text{CH}_2$ ), 8.71 ( $\text{CH}_3$ )	36.28, 28.82, 30.60, 32.86, 23.36, 14.35	$\text{Et}_2\text{O}$	[73]
	6.33 (т, 5), 16.03 (т, 2), 42.69 (д, 3), 36.28 (т, 4)	1.17 (т, $\text{CH}_2$ ), 9.71 (кв, $\text{CH}_3$ )	42.09 (т), 28.82 (т), 30.60 (т), 32.38 (т), 23.36 (т), 14.35 (кв)	$\text{Et}_2\text{O}$	[79]
	8.94 (уш. т, 5), 18.30 (уш. т, 2), 41.39 (д, 3), 34.01 (т, 4)	0.94 (уш. т, $\text{CH}_2$ ), 9.26 (кв, $\text{CH}_3$ )	32.64 (т), 28.51 (т), 34.40 (т), 32.80 (т), 23.49 (т), 14.53 (кв)	$\text{C}_6\text{D}_{12}$	[77]
6	0.60 (2, 5), 42.59 (3), 41.98 (4)	0.60 ( $\text{CH}_2$ ), 9.60 ( $\text{CH}_3$ )	36.20, 28.76, 30.84, 30.34, 30.02, 30.51, 32.53, 23.21, 14.30	$\text{Et}_2\text{O}$	[73]
	6.21 (т, 5), 16.14 (т, 2), 42.59 (д, 3), 36.20 (т, 4)	1.04 (т, $\text{CH}_2$ ), 9.69 (кв, $\text{CH}_3$ )	41.98 (т), 28.76 (т), 30.84 (т), 30.51 (т), 30.34 (т), 30.02 (т), 32.53 (т), 23.21 (т), 14.30 (кв)	$\text{Et}_2\text{O}$	[79]
7	5.9 (т, 5), 14.5 (т, 2), 44.5 (д, 3), 35.4 (т, 4)	1.4 (т, $\text{CH}_2$ ), 8.7 (кв, $\text{CH}_3$ ).	48.3 (т), 141.6 (с), 129.2 (д)	-	[74]

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6
7	5.94 (т, 5), 14.96 (т, 2), 44.51 (д, 3), 35.37 (т, 4)	1.43 (т, CH <sub>2</sub> ), 8.71 (кв, CH <sub>3</sub> )	48.29 (т), 143.68 (с), 127.82 (д), CH <sub>2</sub> CCHCHCH), 129.34 (д), 125.78 (д)	Et <sub>2</sub> O	[79]
8	5.9 (т, 5), 14.2 (т, 2), 42.5 (д, 3), 33.8 (т, 4)	2.2 (т, CH <sub>2</sub> ), 9.1 (кв, CH <sub>3</sub> )	40.1, 27.5 (т), 33.2 (т), 121.7 (д), 139.4 (д), 56.4 (т), 48.2 (т), 10.7 (кв)	-	[74]
9	6.3 (т, 5), 13.3 (т, 2), 42.5 (д, 3), 36.2 (т, 4)	1.7 (т, CH <sub>2</sub> ), 9.3 (кв, CH <sub>3</sub> )	41.4 (т), 28.0 (т), 33.3 (т), 126.5 (д), 138.4 (д), 64.8 (т), 1.0 (т), 8.8 (кв)	-	[74]
10	11.66 (т, 2, 5), 43.95 (д, 3, 4)	0.52 (т, CH <sub>2</sub> ), 8.80 (кв, CH <sub>3</sub> )	37.66 (т), 30.21 (т), 23.54 (т), 14.52 (кв)	-	[75]
	11.68 (уш. т, 2, 5), 43.97 (д, 3, 4)	0.72 (уш. т, CH <sub>2</sub> ), 8.90 (кв, CH <sub>3</sub> )	37.68 (т), 30.25 (т), 23.58 (т), 14.35 (кв)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	[77]
	11.66 (т, 2, 5), 43.95 (д, 3, 4)	0.52 (т, CH <sub>2</sub> ), 8.76 (кв, CH <sub>3</sub> )	37.66 (т), 30.12 (т), 23.41 (т), 14.43 (кв)	THF	[79]
	11.49 (т, 2, 5), 45.59 (д, 3, 4)	0.87 (т, CH <sub>2</sub> ), 8.75 (кв, CH <sub>3</sub> )	38.27 (т), 30.51 (т), 23.76 (т), 14.60 (кв)	ТГФ	[79]
11	11.05 (т, 2, 5), 45.59 (д, 3, 4)	0.86 (т, CH <sub>2</sub> ), 8.93 (кв, CH <sub>3</sub> )	44.69 (т), 143.60 (с), 128.08 (д), 129.56 (д), 125.43 (д)	-	[75]
	11.05 (т, 2, 5), 45.59 (д, 3, 4)	0.86 (т, CH <sub>2</sub> ), 8.93 (кв, CH <sub>3</sub> )	44.69 (т), 143.60 (с), 128.08 (д), 129.56 (д), 125.43 (д)	Et <sub>2</sub> O	[79]
12	5.68 (т, 5), 13.57 (т, 2), 42.87 (д, 3), 36.54 (т, 4)	1.52 (т, CH <sub>2</sub> ), 9.16 (кв, CH <sub>3</sub> )	41.87 (т), 29.78 (т)	Et <sub>2</sub> O	[79]
13	11.96 (т, 2, 5), 45.38 (д, 3, 4)	9.66 (т, CH <sub>2</sub> ), 25.66 (т, CH <sub>2</sub> ), 35.67 (т, CH <sub>2</sub> ), 32.99 (т, CH <sub>2</sub> ), 22.97 (т, CH <sub>2</sub> ), 14.30 (кв, CH <sub>3</sub> )	37.97 (т), 30.38 (т), 23.45 (т), 14.04 (кв)	Et <sub>2</sub> O	[79]
14	14.26 (т, 2, 5), 41.83 (д, 3, 4)	62.57 (т, CH <sub>2</sub> ), 17.68 (кв, CH <sub>3</sub> )	38.45 (т), 30.08 (т), 23.67 (т), 14.56 (кв)	Et <sub>2</sub> O	[79]

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6
15	11.78 (т, 2, 5), 44.04 (д, 3, 4)	-	39.27 (т), 30.82 (т), 23.62 (т), 14.56 (кв)	Et <sub>2</sub> O	[79]
16	14.30 (т, 2, 5), 45.23 (д, 3, 4)	54.77 (т, CH <sub>2</sub> ), 12.21 (кв, CH <sub>3</sub> )	39.62 (т), 30.16 (т), 23.63 (т), 14.30 (кв)	Et <sub>2</sub> O	[79]
17	9.26 (уш. т, 5), 18.30 (уш. т, 2), 42.49 (д, 3), 36.18 (т, 4)	1.02 (уш. т, CH <sub>2</sub> ), 9.78 (кв, CH <sub>3</sub> )	32.34 (т), 28.70 (т), 29.87 (т), 30.33 (т), 29.87 (т), 32.34 (т), 23.04 (т), 14.19 (кв)	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	[77]
18	9.06 (уш. т, 5), 19.14 (уш. т, 2), 34.75 (д, 3), 34.12 (т, 4)	70.77 (т, CH <sub>2</sub> ), 29.28 (т, CH <sub>2</sub> ), 19.01 (т, CH <sub>2</sub> ), 14.13 (кв, CH <sub>3</sub> )	32.08 (т), 26.62 (т), 29.15 (т), 32.08 (т), 22.98 (т), 14.13 (кв)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	[77]
19	9.51 (уш. т, 5), 14.39 (уш. т, 2), 32.20 (д, 3), 34.16 (т, 4)	44.11 (т, CH <sub>2</sub> ), 14.06 (кв, CH <sub>3</sub> )	32.80 (т), 26.62 (т), 29.22 (т), 32.15 (т), 22.98 (т), 14.06 (кв)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	[77]
20	9.45 (уш. т, 5), 17.49 (уш. т, 2), 33.45 (д, 3), 32.41 (т, 4)	143.93 (с, C), 117.46 (д, CH), 129.3 (д, CH), 120.33 (д, CH)	33.97 (т), 27.60 (т), 32.41 (т), 23.04 (т), 14.19 (кв)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	[77]
21	9.81 (уш. т, 5), 18.60 (уш. т, 2), 34.20 (д, 3), 32.58 (т, 4)	53.26 (д, CH), 34.79 (т, CH <sub>2</sub> ), 25.49 (т, CH <sub>2</sub> ), 26.79 (т, CH <sub>2</sub> )	32.19, 26.79 (т), 32.19 (т), 23.02 (т), 14.11 (кв)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	[77]
22	10.28 (уш. т, 5), 25.57 (уш. д, 2), 31.50 (т, 4), 32.99 (т, 3)	0.48 (уш. т, CH <sub>2</sub> ), 9.06 (кв, CH <sub>3</sub> )	147.96 (с), 128.65 (д), 126.63 (д), 125.53 (д)	-	[76]
23	10.55 (уш. т, 5), 27.47 (уш. д, 2), 28.83 (т, 4), 32.08 (т, 3)	0.68 (уш. т, CH <sub>2</sub> ), 9.06 (кв, CH <sub>3</sub> )	144.71 (с), 129.17 (д), 129.17 (д), 137.30 (с), 21.09 (кв)	-	[76]
24	8.54 (уш. т, 5), 17.84 (уш. т, 2), 35.59 (т, 4), 46.13 (д, 3)	0.48 (уш. т, CH <sub>2</sub> ), 9.06 (кв, CH <sub>3</sub> )	149.72 (с), 128.65 (д), 128.65 (д), 125.92 (д)	-	[76]
25	7.95 (уш. т, 5), 17.90 (уш. т, 2), 35.72 (т, 4), 45.80 (д, 3)	0.68 (уш. т, CH <sub>2</sub> ), 9.06 (кв, CH <sub>3</sub> )	146.66 (с), 126.50 (д), 129.17 (д), 137.30 (с), 21.09 (кв)	-	[76]

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6
<b>26</b>	13.48 (уш. т, 5), 27.98 (уш. д, 2), 44.05 (д, 4), 42.75 (т, 3)	0.74 (уш. т, CH <sub>2</sub> ), 8.93 (кв, CH <sub>3</sub> )	140.69 (с), 128.52 (д), 128.52 (д), 126.37 (д), 143.28 (с), 127.61 (д), 127.61 (д), 126.37 (д)	-	[76]
<b>27</b>	13.74 (уш. т, 5), 28.70 (уш. д, 2), 48.47 (д, 4), 42.29 (т, 3)	1.00 (уш. т, CH <sub>2</sub> ), 9.12 (кв, CH <sub>3</sub> )	140.29 (с), 128.52 (д), 128.52 (д), 137.10 (с), 20.96 (кв), 147.10 (с), 126.37 (д), 128.52 (д), 137.69 (с), 20.96 (кв)	-	[76]

Однако, данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  алюмоланов, которые позволили бы определить преимущественную конформацию цикла в литературе отсутствуют. Кроме того, не приведены также спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  на ядрах алюминия.

Остается открытым вопрос, что происходит с алюмоланамии в неполярных растворителях. Известно [81], что в неполярных средах для ациклических АОС характерна самоассоциация вследствие наличия электронодефицитного атома алюминия в молекуле. Например, в растворах алкилаланов в результате процесса самоассоциации образуются димерные мостиковые структуры с двухэлектронной трёхцентровой связью  $\text{Al-C}_{\text{brig}}\text{-Al}$  [82]. Установлено, что триметилалюминий в твёрдой фазе [83] находится в димерной форме, значительная ассоциация сохраняется также газовой фазе [84]. В растворах неполярных растворителей (бензол, толуол, циклогексан) существует динамическое равновесие между мономерной и димерной формами, что подтверждено серией работ, посвящённых ЯМР исследованиям АОС [85-88], а также осмометрией и калориметрическим методом [89-92]. Установлено, что реакция диссоциации  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  до мономера протекает с активационным барьером порядка 15.0 ккал/моль [85]. Экспериментальное значение энтальпии образования димера  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  в зависимости от природы растворителя составляет от 13.5 до 19 ккал/моль. Термодинамические и активационные параметры реакций самоассоциации исследованы также теоретически [93-95].

Вместе с тем, в литературе практически нет сведений о поведении алюминий содержащих насыщенных карбоциклов в неполярных средах. Неописанными остаются процессы самоассоциации и возможного межлигандного обмена для алюмоланов, не оценены их энергетические характеристики в неполярных растворителях. Из анализа литературных данных следует, что теоретические исследования структуры и конформации алюмоланов, а также процессов самоассоциации и комплексообразования с их участием проведено не было.

### 1.1.2 Спектроскопия ЯМР галлациклопентанов

Галлациклопентаны, которые описаны методом ЯМР спектроскопии, немногочисленны и представлены в обзоре тремя соединениями **28-30** (рисунок 1.3). Галлациклопентаны получают путем взаимодействия дихлорида галлия  $\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{GaCl}_2$  с  $\text{Li}(\text{CH}_2)_4\text{Li}$  или  $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_4\text{MgBr}$  при  $-78^\circ\text{C}$  в диэтиловом эфире. Соединение **28** при комнатной температуре является твердым белым веществом ( $T_{\text{пл}} = 88^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 125^\circ\text{C}$ ), в то время как структурно схожий с ним галлациклопентан **29** является вязкой жидкостью ( $T_{\text{кип}} = 53^\circ\text{C}$ ) в стандартных условиях. Металлацикл **30** при комнатной температуре представляет собой белые кристаллы ( $T_{\text{пл}} = 288-291^\circ\text{C}$ ), что позволило провести идентификацию с помощью рентгеноструктурного анализа.

Было показано, что пятичленные циклы в структуре соединения **30** находятся в  $C_2$ -симметричной конформация “*твист*”. Димерность его структуры подтверждено масс-спектрометрией. Оказалось, что металацикл димерной структуры с As-Ga-As мостиковыми связями достаточно термически устойчив и подвергается термолизу только лишь при 650-675 °С.

Сигналы циклических метиленовых групп, находящихся в  $\alpha$ -положении к металлу, в металациклопентанов **28** и **29** спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  проявляются в областях 0.3-0.9 м.д. и 13.07-13.98 м.д., соответственно (таблица 1.2). Химические сдвиги атомов углерода при сравнении с соответствующими сигналами для алюмоланов (например, С-2) находятся в более слабом поле. Сигналы циклических  $\beta$ -метиленовых групп галлациклопентанов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы в областях 1.55-2.65 и 30.28-34.48 м.д., соответственно.

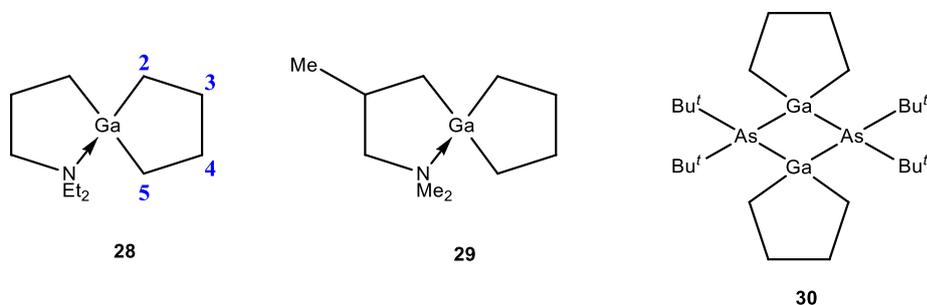


Рисунок 1.3 – Структура галлациклопентанов

Таблица 1.2 – ЯМР-спектральные данные пятичленных предельных металациклов галлия

В миллионных долях

Соединение	ЯМР $^1\text{H}$ данные цикла	ЯМР $^{13}\text{C}$ данные цикла	ЯМР данные лигандов	Условия	Ссылки
<b>28</b>	2.65-1.95 (м, 3, 4), 0.90-0.30 (м, 2, 5)	34.48 (3, 4), 13.98 (2, 5)	$^1\text{H}$ : 2.65-1.95 (м), 1.90-1.50 (м), 0.90-0.30 (м). $^{13}\text{C}$ : 57.07, 43.90, 23.59, 8.22, 5.22.	$\text{C}_6\text{D}_6$ ; 25 °С	[96]
<b>29</b>	1.75-1.55 (м, 4H, 3, 4), 0.30 (т, 4H, 2, 5)	34.01 (3, 4), 13.92 и 13.07 (2, 5)	$^1\text{H}$ : 2.25-1.85 (м), 2.09 и 1.94 (с), 1.42 (кв), 0.81 (д), 0.63 (д). $^{13}\text{C}$ : 71.45, 48.29, 45.75, 31.81, 23.75, 18.06.	$\text{C}_6\text{D}_6$ ; 25 °С	[96]
<b>30</b>	1.96 (т, 4H, $\text{GaCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.00 (т, 4H, $\text{GaCH}_2$ )	30.28 ( $\text{GaCH}_2\text{CH}_2$ ), 15.07 ( $\text{GaCH}_2$ )	$^1\text{H}$ : 1.38 (с). $^{13}\text{C}$ : 39.75, 32.79.	$\text{C}_6\text{D}_6$	[48]

### 1.1.3 Спектроскопия ЯМР индациклопентанов и таллациклопентанов

Соединения **33-35** (рисунок 1.4) составляют ряд индациклопентанов, о которых в литературе имеются сведения [97]. Данные металлациклы синтезируются в реакции  $\alpha$ -олефинов с хлоридом индия и металлическим магнием с помощью  $i$ -Bu<sub>2</sub>AlH, катализируемой Cr<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Идентификация индациклопентанов проводилась исключительно по продуктам гидролиза и дейтероза, экспериментальные или расчетные структурные данные отсутствуют.

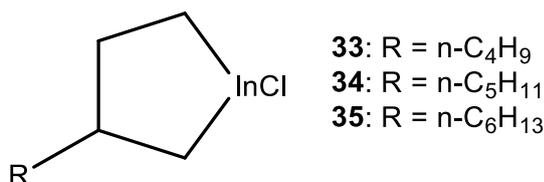


Рисунок 1.4 – Структура индациклопентанов

В литературе данных о синтезе таллациклопентанов не найдено.

### 1.2 Спектроскопия ЯМР металлациклопентанов непереходных металлов на основе олова, свинца и висмута

Обилие литературных данных, касающихся циклопентанов рассматриваемого ряда, относится к синтезу станнациклопентанов. Так, сообщается о двух свинец содержащих **53, 54** и трех висмут содержащих **55-57** пятичленных металлациклов, охарактеризованных с помощью ЯМР спектроскопии (рисунок 1.5), в то время как для ряда станнациклопентанов известно порядка 40 соединений. Последние представлены в таблице 1.3 рядом монозамещенных [98, 99], дизамещенных [98], тризамещенных [98] структур, при этом спектры ЯМР многих димерных и полициклических структур с отнесениями наблюдаемых сигналов можно найти по следующим ссылкам [56, 100-107].

Металлациклы **40** и **41** получают путем взаимодействия (-100 °С, под аргоном) 1,4-дилитий-1,1,4,4-тетракис(триметилсилил)бутана с SnCl<sub>2</sub> и SnCl<sub>4</sub>, соответственно [108, 109]. Атом олова в металлациклопентане **40** является двухкоординированным, что обеспечивает возможность для присоединения дополнительных лигандов к атому металла до четырехкоординированного состояния. Так, посредством взаимодействия данного станнацикла с радикалами [102, 110], арилгалогенидами [98, 99, 111], неперелыми соединениями [104, 105] и галогенидами металлов [103] (при комнатной температуре, под аргоном) было синтезировано большинство станнациклопентанов рассмотренных в данном обзоре (**42, 43, 45,**

**48-50).** Соединение **31** было синтезировано в реакции переметаллирования цирконациклопентанов под действием  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ , данное превращение проходит при комнатной температуре под аргоном, и присутствие  $\text{CuCl}$  значительно увеличивает выходы станнациклов [106]. Другим необычным способом получения станнациклопентанов является гидроборирование и карбоборирование производных дивинилолова под действием гидридов и алкилов бора, соответственно [100, 107]. То, что в этих двух реакциях в качестве продуктов образуются станнациклопентаны, стало неожиданностью, поскольку в подобных превращениях с участием дивинильных производных металлоидов 14 группы (Si, Ge) не наблюдается образование гетероциклов. По данной реакции синтезированы такие, содержащие борильные заместители, металлациклы как **32-39**, **46**. В чистом виде при комнатной температуре большинство рассмотренных в обзоре станнациклов является чувствительными к влаге и кислороду. Как оказалось, многие из полученных станнациклопентанов являются кристаллическими веществами, поэтому их структура достаточно хорошо изучена с помощью рентгеноструктурного анализа. Было показано, что пятичленные циклы в структуре станнациклопентанов находятся в  $C_2$ -симметричной конформация “*twist*” [98, 99, 102-104, 108, 110, 111].

Однако, динамическому поведению металлациклов в растворе либо систематическому анализу их структурных особенностей не было посвящено ни одного исследования. Так, для многих станнациклопентанов (например, **40-42**) не было сделано даже отнесение сигналов, поэтому анализ параметров спектров ЯМР затруднен. Суммируя данные составленной нами таблицы 1.3, следует отметить, что сигналы незамещенных циклических  $\alpha$ -метиленовых групп в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  станнациклопентанов проявляются при  $\sim 6.1$  м.д., а сигналы  $\beta$ -углеродных атомов – в области 29.77-39.6 м.д., что сопоставимо с  $^{13}\text{C}$  ЯМР данными для алюминачиклопентанов. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сигналы протонов при циклических  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомах находятся в регионах 0.10-1.80 и 1.21-3.48 м.д., соответственно. Ожидаемо, что наличие триметилсилильных заместителей в  $\alpha$ -положение пятичленного цикла ведет к значительному смещению сигналов замещенных  $\alpha$ -углеродных атомов в более слабое поле: в область 66.13-67.55 м.д. в случае металлациклопентанов **43-45**, и до 25.0 м.д. в случае металлациклопентана **41**.

Плюмбациклопентаны представлены металлациклами **53** и **54** (рисунок 1.5), которые изомерны и отличаются координационным числом атома свинца. Их получают путем взаимодействия  $\text{Sr}_2\text{Pb}$  с  $[(\text{Pr}^n)_2\text{P}(\text{BH}_3)(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{CH}_2)]_2\text{Li}_2(\text{THF})_4$  при  $-78$  °C в толуоле под аргоном. В стандартных условиях соединения **53** и **54** являются твердыми веществами желтого ( $T_{\text{пл}} = 88$  °C) и оранжевого ( $T_{\text{пл}} = 81$  °C) цвета, соответственно.

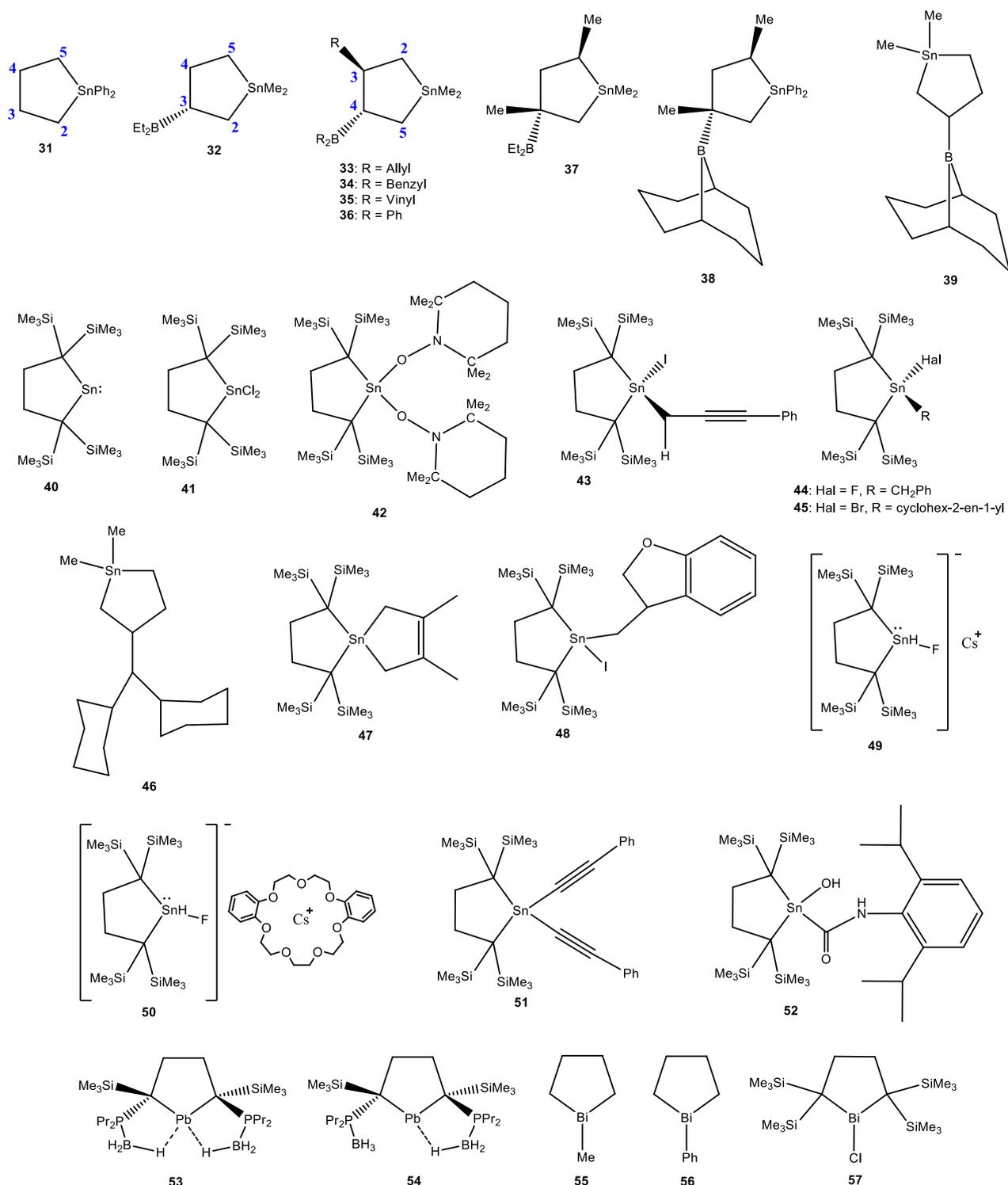


Рисунок 1.5 – Структура некоторых циклопентанов на основе олова, висмута и свинца

Установлено, что сигналы  $\beta$ -углеродных атомов циклопентанового остова в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  обоих п्लумбациклов расположены сравнительно близко, в области 41-43 м.д., в то время как в случае  $\alpha$ -углеродных атомов наблюдается значительный разброс значений химических сдвигов: 79.34 м.д. для **53** и 89.84 м.д. для **54**. Для сигналов протонов цикла наблюдается аналогичная картина необычного смещения в более слабое поле металацикла **53** относительно **54**: мультиплеты проявляются при 2.62 и 6.25 м.д. Данные мультиплеты при развязке от  $^{31}\text{P}$

трансформируются в дублеты. Для надежной идентификации металациклов авторами проведено комплексное исследование структуры полученных металоорганических соединений с помощью мультядерной спектроскопии ЯМР на ядрах свинца, низкотемпературными экспериментами динамической  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа и квантовохимических расчетов на DFT уровне. Так, при изменении температуры от 20 до  $-90$  °С спектры ЯМР металацикла **53** в растворе практически не изменяются, в то время как металацикл **54** демонстрирует динамическое поведение: в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  при комнатной температуре циклические протоны представлены сильно уширенными мультиплетами около 4.45 м.д., а при  $-90$  °С нечеткими мультиплетами при 2.45, 2.80, 6.59 и 6.76 м.д. Следовательно, в металацикле **54** при комнатной температуре происходит быстрый в шкале времени ЯМР динамический обмен между связанными и свободными фосфин-борановыми группами, который прекращается при низких температурах. Причем, в случае соединения **53** обе фосфин-борановые группы должны находиться именно в аксиальном положении, чтобы иметь возможность взаимодействовать с атомом олова. В случае же соединения **54** происходит быстрый в шкале времени ЯМР обмен между двумя зеркальными конформациями “*твист*”, который останавливается лишь при низких температурах. Кроме того, наиболее слабopольные мультиплеты, в случае обоих плюмбациклов, соответствуют именно аксиальным метиленовым протонам, поскольку они предположительно находятся под магнитным эффектом диамагнитной циркуляции  $\sigma$ -электронной пары на атоме олова. Полученные данные позволили предположить, что в структуре обоих плюмбациклов пятичленный гетероцикл находится в  $C_2$ -симметричной конформации “*твист*”. Действительно, конформация “*твист*” для плюмбациклопентанов **53** и **54** подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа и квантовохимических расчетов на DFT уровне. В спектрах ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  сигналы атомов свинца металациклов смещены в более сильное поле (4580 м.д. для **53** и 5430 м.д. для **54**) относительно обычных значений для двухкоординированного атома свинца, что подтверждает, соответственно, четырех- и трехкоординированность атома металла в данных соединениях.

Висмациклопентаны представлены тремя соединениями: **55-57**, два из которых не имеют заместителей при циклических метиленовых группах и отличаются лигандами при атоме металла (рисунок 1.5). При комнатной температуре металацикл **55** является бесцветной маслянистой жидкостью. Для его синтеза описаны три методики: внутримолекулярный лигандный обмен молекулы  $\text{MeBi}(\text{CH}_2)_4\text{BiMe}$  ( $70-90$  °С, под аргоном) [112], взаимодействие между  $\text{MeBiBr}_2$  с  $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_4\text{MgBr}$  ( $-20$  °С,  $\text{Et}_2\text{O}$ , под аргоном) [112], взаимодействие между 2,10-диметил[1,3,2]бензотиафосфовисмуто[2,3-*b*][1,3,2]бензотиафосфовисмутола с  $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_4\text{MgBr}$  и  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  ( $25$  °С, ТГФ, под аргоном) [113, 114]. Соединение **56** при комнатной температуре является бесцветной жидкостью ( $T_{\text{кип}} = 78-80^\circ\text{C}$ ), образуется при

взаимодействии  $\text{PhBiBr}_2$  с  $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_4\text{MgBr}$  в  $\text{Et}_2\text{O}$  под аргоном [115]. Комплекс **57** (желтые кристаллы,  $T_{\text{пл}} = 218\text{-}219$  °C) образуется при последовательном взаимодействии 1,4-дилитий-1,1,4,4-тетраakis(триметилсилил)бутана с  $\text{CuCN}$  и  $\text{BiCl}_3$  в толуоле при комнатной температуре под аргоном [116]. В литературе спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР из описанных выше металациклопентанов даны только для соединения **57** (таблица 1.3). В  $^1\text{H}$  спектрах при комнатной температуре  $\alpha$ -метиленовые протоны при атоме металла наблюдаются в области 0.8-1.6 м.д. как мультиплеты. Химические сдвиги практически не зависят от природы лиганда при атоме свинца.

Таким образом, идентификация металациклов непереходных металлов, рассмотренных в данной главе, проводилась с помощью методов рентгеноструктурного анализа [48, 98, 99, 102-105, 108, 110, 111, 116, 117] и одновременно изучалась квантовохимическими методами [103, 104, 117, 118-125], для нескольких случаев методами мультядерной ЯМР спектроскопии. В работах было показано, что в твердой фазе металациклопентанов непереходных металлов реализуется  $C_2$ -симметричная конформация “*твист*”, что подтверждается теоретическим конформационным анализом.

Таблица 1.3 – ЯМР-спектральные данные пятичленных предельных металациклов олова, свинца и висмута

В миллионных долях

Соединение	ЯМР $^1\text{H}$ данные цикла	ЯМР $^{13}\text{C}$ данные цикла	ЯМР данные лигандов	ЯМР данные заместителей	Условия	Ссылки
1	2	3	4	5	6	7
31	0.90-1.4 (м), 1.6-2.0 (м)	9.94 (satellites, $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 358, 340$ Гц), 29.77 (satellites, $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 20.1$ Гц)	$^1\text{H}$ : 7.2-7.8 (м). $^{13}\text{C}$ : 128.39, 128.68, 136.81 (satellites, $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 36.2$ Гц), 139.28.	-	$\text{CDCl}_3$	[106]
32	0.10 (дд, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 46.7$ Гц, $^2J = 13.5$ Гц, $^3J = 12.1$ Гц, 2), 0.72 (ддд, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 52.6$ Гц, $^2J = 12.7$ Гц, $^3J = 12.6$ Гц, $^3J = 7.1$ Гц, 5), 0.88 (м, 2), 1.21 (м, 3, 4), 1.47 (дд, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 43.2$ Гц, $^2J = 13.5$ Гц, $^3J = 6.7$ Гц, 5), 2.37 (м, 4)	-	$^1\text{H}$ : 0.32 (с, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 51.7$ Гц), 0.34 (с, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 53.0$ Гц).	$^1\text{H}$ : 1.18 (т, $^3J = 7.5$ Гц), 1.28 (м), 1.40 (м).	-	[100]
33	0.11 (дд, $^2J = 13.7$ Гц, $^3J = 11.7$ Гц, 2), 0.44 (т, $^2J = 12.3$ Гц, 5), 0.68 (дд, $^2J = 11.7$ Гц, $^3J = 5.9$ Гц, 2), 1.29 (м, 4), 1.49 (дд, $^2J = 12.3$ Гц, $^3J = 5.6$ Гц, 5), 1.76 (м, 3)	-	$^1\text{H}$ : 0.30 (с, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 53.9$ Гц), 0.31 (с, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 54.6$ Гц).	$^1\text{H}$ : 2.1-2.2 (м), 5.0-5.2 (м), 5.92 (ддт, $^3J = 17.0$ Гц, $^3J = 10.1$ Гц, $^3J = 7.4$ Гц), 6.13 (ддт, $^3J = 17.5$ Гц, $^3J = 9.3$ Гц, $^3J = 7.8$ Гц).	-	[100]
34	0.21 (дд, $^2J = 11.6$ Гц, $^3J = 11.5$ Гц, 2), 0.35 (дд, $^2J = 12.3$ Гц, $^3J = 12.2$ Гц, 5), 0.52 (дд, $^2J = 11.6$ Гц, $^3J = 5.8$ Гц, 2), 1.31 (м, 3), 1.34 (дд, $^2J = 12.3$ Гц, $^3J = 5.7$ Гц, 5), 1.93 (м, 4)	-	$^1\text{H}$ : 0.19 (с, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 57.0$ Гц), 0.24 (с, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 54.7$ Гц).	$^1\text{H}$ : 2.35 (д, $^2J = 15.6$ Гц), 2.52 (дд, $^2J = 8.3$ Гц), 2.70 (м), 2.72 (д, $^2J = 15.6$ Гц), 7.1-7.4 (м).	-	[100]

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7
35	0.50 (дд, ${}^2J = 13.8$ Гц, ${}^3J = 11.9$ Гц, 2), 0.71 (т, ${}^2J = 12.3$ Гц, 5), 0.96 (дд, ${}^2J = 11.9$ Гц, ${}^3J = 5.6$ Гц, 2), 1.53 (дд, ${}^2J = 12.3$ Гц, ${}^3J = 5.7$ Гц, 5), 1.62 (м, 3), 2.18 (м, 4)	-	${}^1\text{H}$ : 0.30 (с, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 53.8$ Гц), 0.31 (с, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 54.5$ Гц).	${}^1\text{H}$ : 5.01 (ддд, ${}^3J = 10.2$ Гц, ${}^2J = 1.7$ Гц, ${}^4J = 1.1$ Гц), 5.13 (ддд, ${}^3J = 17.2$ Гц, ${}^2J = 1.7$ Гц, ${}^4J = 1.4$ Гц), 6.03 (м), 6.18 (дд, ${}^3J = 13.1$ Гц, ${}^2J = 4.2$ Гц), 6.31 (дд, ${}^3J = 19.5$ Гц, ${}^2J = 4.2$ Гц), 6.86 (дд, ${}^3J = 19.5$ Гц, ${}^3J = 13.1$ Гц).	-	[100]
36	1.01 (т, ${}^2J = 12.1$ Гц, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 23.8$ Гц, 5), 1.21 (дд, ${}^2J = 12.1$ Гц, ${}^3J = 5.8$ Гц, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 28.0$ Гц, 5), 1.8 (м, 2), 2.76 (тд, ${}^2J = 12.4$ Гц, ${}^3J = 5.8$ Гц, 4), 3.06 (тд, ${}^2J = 12.4$ Гц, ${}^3J = 5.7$ Гц, 3)	-	${}^1\text{H}$ : 0.32 (с, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 56.0$ Гц), 0.42 (с, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 54.2$ Гц).	${}^1\text{H}$ : 7.1-7.8 (м).	-	[100]
37	0.60 (д, ${}^2J = 11.9$ Гц, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 38.5$ Гц, 5), 1.08 (д, ${}^2J = 11.9$ Гц, 5), 1.41 (м, 3), 1.47 (м, 4H, 2), 2.35 (м, 1H, 3)	-	${}^1\text{H}$ : 0.30 (с, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 53.1$ Гц), 0.35 (с, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 51.9$ Гц).	${}^1\text{H}$ : 1.1 (с), 1.14 (т, ${}^3J = 7.9$ Гц), 1.36 (кв, ${}^3J = 7.9$ Гц), 1.47 (м).	-	[100]
38	1.13 (дд, ${}^2J = 12.1$ Гц, ${}^3J = 1.0$ Гц, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 36.6$ Гц, 5), 1.38 (д, ${}^2J = 12.1$ Гц, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 41.8$ Гц, 5), 1.73 (ддд, ${}^2J = 13.5$ Гц, ${}^3J = 6.4$ Гц, ${}^3J = 0.8$ Гц, 3), 2.08 (м, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 30.6$ Гц, 2), 2.48 (дд, ${}^2J = 13.5$ Гц, ${}^3J = 8.0$ Гц, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 69.4$ Гц, 3)	-	${}^1\text{H}$ : 7.3-7.8 (м).	${}^1\text{H}$ : 1.30 (с), 1.61 (д, ${}^3J = 7.6$ Гц, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 71.7$ Гц), 1.8-2.1 (м).	-	[100]
39	0.16 (дд, ${}^3J = 13.2$ Гц, ${}^2J = 11.7$ Гц, 2), 0.72 (ддд, ${}^2J = 12.3$ Гц, ${}^3J = 12.3$ Гц, ${}^3J = 7.2$ Гц, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 52.2$ Гц, 5), 0.87 (ддд, ${}^2J = 11.7$ Гц, ${}^3J = 5.3$ Гц, ${}^4J = 1.5$ Гц, 2), 1.2-2.1 (м, 3), 2.46 (м, 4)	-	${}^1\text{H}$ : 0.25 (с, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 53.3$ Гц), 0.28 (с, $J({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 53.8$ Гц).	${}^1\text{H}$ : 1.2-2.1 (м).	-	[100]

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7
39	-	7.0 (5), 12.0 (2), 30.5 (4), 39.6 (3)	$^{13}\text{C}$ : -10.0, -9.9.	$^{13}\text{C}$ : 23.4, 29.5, 33.4, 33.6. $^{11}\text{B}$ : 78.1.	-	[107]
40	0.17 (с), 2.94 (с)	2.43, 41.41, 69.53 ( $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 359$ Гц)	$^1\text{H}$ : 0.17 (с), 2.94 (с). $^{13}\text{C}$ : 2.43, 41.41, 69.53 ( $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 359$ Гц). $^{119}\text{Sn}$ : 2323.	$^{29}\text{Si}$ : -3.98	$\text{C}_6\text{D}_6$	[108]
41	0.24 (с), 1.91 (с, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 144.5$ Гц)	25.0 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 157.7$ Гц, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 38.4$ Гц, 2, 5), 31.8 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 79.7$ Гц, 3, 4)	$^{119}\text{Sn}$ : 182.0.	$^1\text{H}$ : 0.24 (с), 1.91 (с, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 144.5$ Гц). $^{13}\text{C}$ : 3.45 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 18.1$ Гц, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 51.4$ Гц). $^{29}\text{Si}$ : 4.93.	$\text{C}_6\text{D}_6$	[109]
42	1.50-1.75 (м, 3, 4), 2.52 (уш. с, 3, 4), 2.55 (уш. с, 3, 4)	-	$^1\text{H}$ : 1.19 (с), 1.23 (с), 1.33 (с), 1.50-1.75 (м), 1.80 (с), 2.52 (уш. с), 2.55 (уш. с).	$^1\text{H}$ : 0.33 (уш. с).	ТГФ- $d_8$ ; 273 °C	[110]
	-	3.5, 5.8, 6.7, 9.4, 17.5, 22.6, 24.2, 26.9, 35.3, 35.8, 35.9, 42.4, 42.7, 61.3, 62.3	$^{13}\text{C}$ : 3.5, 5.8, 6.7, 9.4, 17.5, 22.6, 24.2, 26.9, 35.3, 35.8, 35.9, 42.4, 42.7, 61.3, 62.3.	$^{13}\text{C}$ : 3.5, 5.8, 6.7, 9.4, 17.5, 22.6, 24.2, 26.9, 35.3, 35.8, 35.9, 42.4, 42.7, 61.3, 62.3. $^{29}\text{Si}$ : 3.4, 6.0.	ТГФ- $d_8$ ; 248 °C	[110]
43	2.00 (м, 3, 4), 1.87 (м, 3, 4)	21.79 (3, 4), 17.02 (3, 4)	$^1\text{H}$ : 7.64 (д, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Гц), 7.04 (псевдо-т, $J = 7.5$ Гц), 6.98 (т, $J = 7.0$ Гц), 2.68 (с, $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 45.0$ Гц). $^{13}\text{C}$ : 132.32, 128.93, 128.06, 125.39, 89.59, 83.96, 34.75. $^{19}\text{Sn}$ : 96.59.	$^1\text{H}$ : 0.39 (с), 0.15 (с). $^{13}\text{C}$ : 4.37, 4.34.	$\text{C}_6\text{D}_6$	[98]

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7
44	-	-	$^{13}\text{C}$ : 137.3, 128.6 (д, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 1.23\text{ Гц}$ ), 128.5, 125.4, 33.3, 33.1 (д, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 9.84\text{ Гц}$ ), 20.1 (д, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 6.15\text{ Гц}$ ), 3.3, 2.9 (д, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 2.46\text{ Гц}$ ). $^1\text{H}$ : 7.30-7.32 (м), 7.25-7.27 (м), 7.10-7.13 (т, $J = 10\text{ Гц}$ ), 2.97-2.98 (д, $J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 5\text{ Гц}$ ), 2.28 (м), 2.11 (м), 0.11 (с), 0.07 (с). $^{119}\text{Sn}$ : 201.6 (д, $J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2623.0\text{ Гц}$ ). $^{19}\text{F}$ : 189.8 (м, $J(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 2502.4\text{ Гц}$ , $J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 2619.2\text{ Гц}$ ).	-	$\text{CDCl}_3$	[103]
45	1.813 (3, 4), 1.281 (3, 4)	66.13 (2, 5), 34.28 (3, 4), 34.16 (3, 4)	$^1\text{H}$ : 5.980 (псевдо-д), 5.857 (м), 2.873 (м), 2.343 (м), 2.099 (м), 2.099 (м), 1.951 (м), 1.451 (м). $^{13}\text{C}$ : 129.35, 126.71, 41.27, 26.50, 24.53, 22.66.	$^1\text{H}$ : 0.373, 0.175, 0.153. $^{13}\text{C}$ : 3.55, 3.53, 3.31.	$\text{C}_6\text{D}_6$	[99]
46	-	7.3 (5), 11.6 (2), 30.0 (4), 38.1 (3)	$^{13}\text{C}$ : -10.0, -9.9.	$^{13}\text{C}$ : 27.2, 27.6, 28.2, 33.2. $^{11}\text{B}$ : 81.2.	-	[107]
47	2.02 (с, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 31.0\text{ Гц}$ , 3, 4)	12.5 (2, 5), 35.0 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 12.1\text{ Гц}$ , 3, 4)	$^{13}\text{C}$ : 21.5, 27.9 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 260.6\text{ Гц}$ , $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 248.5\text{ Гц}$ ), 131.4. $^1\text{H}$ : 1.78 (с), 2.01 (с, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 65.2\text{ Гц}$ ). $^{119}\text{Sn}$ : 166.2.	$^{13}\text{C}$ : 3.7. $^1\text{H}$ : 0.17. $^{29}\text{Si}$ : 3.6.	$\text{C}_6\text{D}_6$	[105]
	-	-	$^{13}\text{C}$ : 131.1, 34.7, 27.6, 21.3, 12.2, 3.5. $^1\text{H}$ : 2.07 (с), 1.87 (с), 1.77 (с), 0.07 (с). $^{119}\text{Sn}$ : 165.9.	-	$\text{CDCl}_3$	[103]

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7
48	2.07 (м, 3, 4), 1.92 (м, 3, 4), 1.76 (м, 3, 4)	35.17 (3, 4), 34.95 (3, 4)	$^{13}\text{C}$ : 160.84, 133.67, 129.28, 124.25, 121.45, 110.78, 79.77, 42.60, 32.33. $^1\text{H}$ : 7.24 (д, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.21$ Гц), 6.99 (псевдо-т, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.21$ Гц), 6.87 (д, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.01$ Гц), 6.82 (псевдо-т, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.61$ Гц), 4.87 (псевдо-т, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.81$ Гц), 4.39 (дд, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9.21$ Гц, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.2$ Гц), 4.01 (м), 2.28 (дд, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.2$ Гц, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.0$ Гц, $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 13.4$ Гц), 1.92 (м). $^{119}\text{Sn}$ : 129.61.	$^{13}\text{C}$ : 4.61, 4.58, 4.51, 4.42. $^1\text{H}$ : 0.37 (с), 0.33 (с), 0.02 (с), 0.01 (с).	$\text{C}_6\text{D}_6$	[111]
49	-	-	$^{13}\text{C}$ : 38.1 (с), 33.9 (д, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 5.0$ Гц), 4.26 (д, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 1.3$ Гц), 3.3 (с). $^1\text{H}$ : 2.40 (м), 2.25 (м), 0.08 (с), 0.06 (с). $^{119}\text{Sn}$ : 504.6 (д, $J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 1988.5$ Гц). $^{19}\text{F}$ : -165.8 (с, $J(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 1900.9$ Гц, $J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 1988.9$ Гц).	-	$\text{TF}\Phi\text{-}d_8$	[103]
50	-	-	$^{13}\text{C}$ : 148.0, 147.9, 121.1, 121.0, 112.1, 111.8, 70.6, 69.3, 68.9, 67.9, 67.6, 38.7, 34.3 (д, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 6.3$ Гц), 5.06 (д, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 2.5$ Гц), 4.29. $^1\text{H}$ : 6.82 (т, $J = 5$ Гц), 6.50 (д, $J = 8$ Гц), 3.64 (с), 3.60 (с), 3.47 (с), 3.34 (с), 2.94 (м), 2.81 (м), 0.58 (с), 0.52 (с). $^{119}\text{Sn}$ : 502.5 (д, $J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 1989.7$ Гц). $^{19}\text{F}$ : -169.1 (м, $J(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 1898.1$ Гц, $J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 1978.2$ Гц).	-	$\text{C}_6\text{D}_6$	[103]
51	-	-	$^{13}\text{C}$ : 131.6, 128.3, 128.2, 123.6, 111.3, 94.6, 34.3, 15.5, 3.5. $^1\text{H}$ : 7.46-7.48 (м), 7.30-7.31 (м), 2.20 (с), 0.28 (с). $^{119}\text{Sn}$ : -72.0.	-	$\text{CDCl}_3$	[103]
52	-	-	$^{13}\text{C}$ : 184.2, 145.6, 132.3, 128.2, 123.3, 33.5, 29.1, 23.7, 20.8, 3.6, 3.3. $^1\text{H}$ : 8.86 (с), 7.15-7.17 (м), 3.13-3.19 (м), 2.21-2.30 (м), 1.20 (д, $J = 8$ Гц), 0.61 (с), 0.25 (с), 0.23 (с). $^{119}\text{Sn}$ : 62.3.	-	$\text{CDCl}_3$	[104]

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7
53	2.62 (м, 3, 4), 6.25 (м, 3, 4)	41.16 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 18.2$ Гц, 3, 4), 79.34 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 4.6$ Гц, $J(^{207}\text{Pb}-^{13}\text{C}) = 660$ Гц, 2, 5)	$^{207}\text{Pb}$ : 4580 (уш. с).	$^{13}\text{C}$ : 3.73 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 1.9$ Гц), 16.04 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 14.4$ Гц), 16.78, 18.40, 30.72 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 39.3$ Гц), 36.06 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 22.1$ Гц). $^1\text{H}$ : 0.29 (с), 0.58 (д, $J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 7.8$ Гц), 0.88 (т, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Гц), 0.94 (т, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.7$ Гц), 1.33-1.95 (м). $^{11}\text{B}$ : -43.1 (уш. д, $J(^{31}\text{P}-^{11}\text{B}) = 86$ Гц). $^{29}\text{Si}$ : 0.57 (д, $J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 8.5$ Гц). $^{31}\text{P}$ : 23.1 (уш. кв, $J(^{31}\text{P}-^{11}\text{B}) = 86$ Гц).	толуол- $d_8$ ; 20 °C	[126]
54	4.40 (уш. м, 3, 4), 4.67 (уш. м, 3, 4)	42.85 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 7.7$ Гц, 3, 4), 89.84 (уш., 2, 5)	$^{207}\text{Pb}$ : 5430 (уш. с).	$^{13}\text{C}$ : 2.01, 16.09 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 13.4$ Гц), 16.24 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 13.4$ Гц), 16.77, 18.10 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 1.9$ Гц), 32.08 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 27.8$ Гц), 33.77 (д, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 31.7$ Гц). $^1\text{H}$ : 0.13 (с), 0.80 (д, $J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 9.2$ Гц), 0.94 (т, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Гц), 0.96 (тд, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.7$ Гц, $^4J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 0.9$ Гц), 1.30-1.97 (м). $^{11}\text{B}$ : -39.0 (уш. д, $J(^{31}\text{P}-^{11}\text{B}) = 71$ Гц). $^{29}\text{Si}$ : -2.80 (д, $J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 2.42$ Гц). $^{31}\text{P}$ : 22.9 (уш. кв, $J(^{31}\text{P}-^{11}\text{B}) = 71$ Гц).	толуол- $d_8$ ; 20 °C	[126]
55	1.86-2.40 (м, 2, 5), 2.45-2.63 (м, 3, 4)	-	$^1\text{H}$ : 0.86 (с).	-	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[112]
	1.80-2.60 (м, 2, 3, 4, 5)	-	$^1\text{H}$ : 0.87 (с).	-	$\text{CDCl}_3$	[113]
	-	-	$^1\text{H}$ : 2.60-1.80 (м), 0.87 (с).	-	$\text{CDCl}_3$	[114]
56	1.6-3.0 (м, 2, 3, 4, 5)	-	$^1\text{H}$ : 7.6 (дд, $J = 7, 2$ Гц), 7.17 (м).	-	$\text{CDCl}_3$	[115]
57	4.27-4.48 (м, 3, 4)	45.7 (3, 4), 70.3 (2, 5)	-	$^{13}\text{C}$ : 3.6, 5.6. $^1\text{H}$ : 0.07 (с), 0.39 (с). $^{29}\text{Si}$ : 1.3, 9.0.	$\text{C}_6\text{D}_6$	[116]

### 1.3 Заключение по литературному обзору

Несмотря на возможности ЯМР спектроскопии высокого разрешения структурные особенности металлациклопентанов и подходы к их идентификации методом ЯМР спектроскопии в жидкой фазе практически не изучены. За редким исключением, авторы работ преимущественно ограничиваются лишь перечислением выявленных в ЯМР-спектрах сигналов и их отнесений, не уделяя внимание более глубокому обсуждению и анализу полученных данных. Для некоторых металлациклов, способных кристаллизоваться, приведены данные рентгеноструктурного анализа, на основе чего было показано, что, как правило, пятичленный цикл находится в  $C_2$ -симметричной конформации “*twist*”.

Среди пятичленных циклических органических соединений, содержащих в своей структуре атом алюминия, известны 1-этил-3-замещённые алюмоланы (или в русскоязычной литературе 1-этил-3-замещённые алюминациклопентаны), которые образуются в реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $AlEt_3$ , катализируемой  $Cp_2ZrCl_2$ . В лабораторной практике образующиеся алюмоланы в чистом виде не выделяют вследствие их высокой чувствительности к влаге и кислороду воздуха, поэтому их идентификация проводится по продуктам последующего окисления и дейтеролиза. Это касается также циклических циклопентанов других непереходных металлов III группы основной подгруппы металлов. Однако, закономерно возникает вопрос о том, действительно ли реакция  $AlEt_3$  с алкенами, катализируемая  $\eta^5$ - комплексами Zr, приводит к образованию циклических АОС? В литературе немногочисленны и разрозненны данные о  $^{13}C$  ЯМР спектральных характеристиках алюмоланов. Отсутствие надёжной ЯМР структурной информации металлациклов, а также их систематического анализа привело к тому, что не были определены спектральные критерии идентификации алюминий содержащих циклов, не было установлено влияние природы заместителей на параметры спектров ЯМР металлациклопентанового остова. Кроме того, как следует из литературного обзора, практически нет сведений о поведении алюминий содержащих насыщенных карбоциклов в неполярных средах. Неописанными остаются процессы самоассоциации и возможного межлигандного обмена для алюмоланов, которые можно предположить по аналогии с линейными алкилаланами.

Таким образом, актуальным является систематическое исследование методом динамической ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и мультядерной ЯМР  $^{27}Al$  спектроскопии структурных особенностей 1-этил-3-замещённых алюмоланов как в среде электронодонорных растворителей (пиридина, тетрагидрофурана, диэтилового эфира), так и в ароматических, хлорсодержащих и алифатических растворителях (толуол, бензол, хлористый метилен, циклогексил).

Поскольку алюмоланы представляют собой некристаллизующиеся вязкие жидкости, то в этой связи метод мультядерной ЯМР спектроскопии высокого разрешения может оказаться единственным надёжным инструментом в структурных исследованиях данного класса АОС. Одновременно из-за отсутствия в литературе теоретических исследований полезным для сопоставления с экспериментальными данными может оказаться квантовохимическое моделирование процессов самоассоциации и специфической сольватации в газовой фазе.

## ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1 Структура и конформация 1-этил-2- и 3-замещенных алюмоланов в полярных растворителях

Результаты, представленные в данном подразделе, опубликованы в журнале *Magnetic Resonance in Chemistry* [127].

Объектами исследования являлись синтезированные ранее 3-замещенные алюмоланы **1-11** и 1-этил-2-фенилалюмолан **12**.

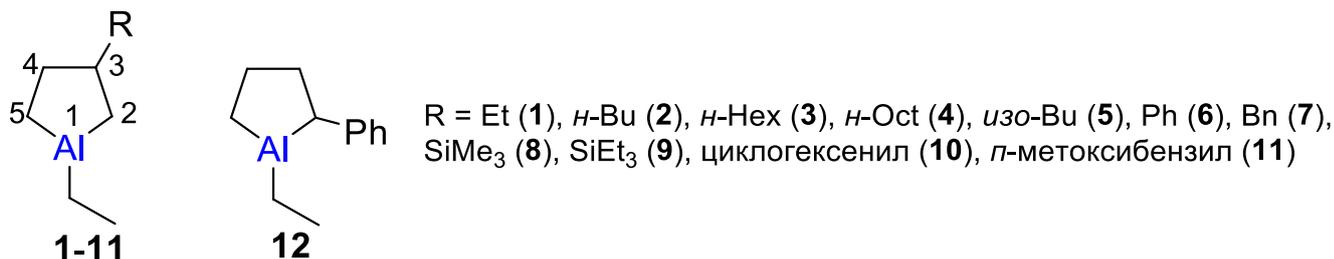


Схема 2.1

Поскольку данные соединения представляют собой вязкие жидкости, мультядерная спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>27</sup>Al является единственным надёжным инструментом для их структурного изучения. Кроме того, были использованы квантовохимические приближения (DFT, MP2) для конформационного анализа и оценки термодинамических параметров сольватации циклических АОС полярными растворителями в газовой фазе. Теоретические результаты сравнивались с экспериментальными данными, а также соответствующими данными для уже известных алкилаланов ациклической структуры. Алюмолан **1** был взят в качестве модельного соединения для квантовохимических расчетов.

#### 2.1.1 Мультядерное ЯМР исследование 3-замещенных алюмоланов

Детальное отнесение сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соединений **2-11** было проведено с использованием двумерной спектроскопии (COSY, HSQC, HMBSC). Например, в случае алюмолана **2**, сигналы углеродных атомов, находящихся в  $\alpha$ -положении по отношению к атому металла, уширены и локализованы в сильнополюсной области спектра при  $\delta(\text{C-2})$  13.6 м.д. и  $\delta(\text{C-5})$  5.7 м.д., что хорошо согласуется с литературными данными [73, 79, 128]. Однако, они значительно смещены в более слабое поле относительно сигналов чистого AlEt<sub>3</sub> ( $\delta_{\text{C}}(\text{Al}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3) = -0.2$  м.д. в ТГФ).

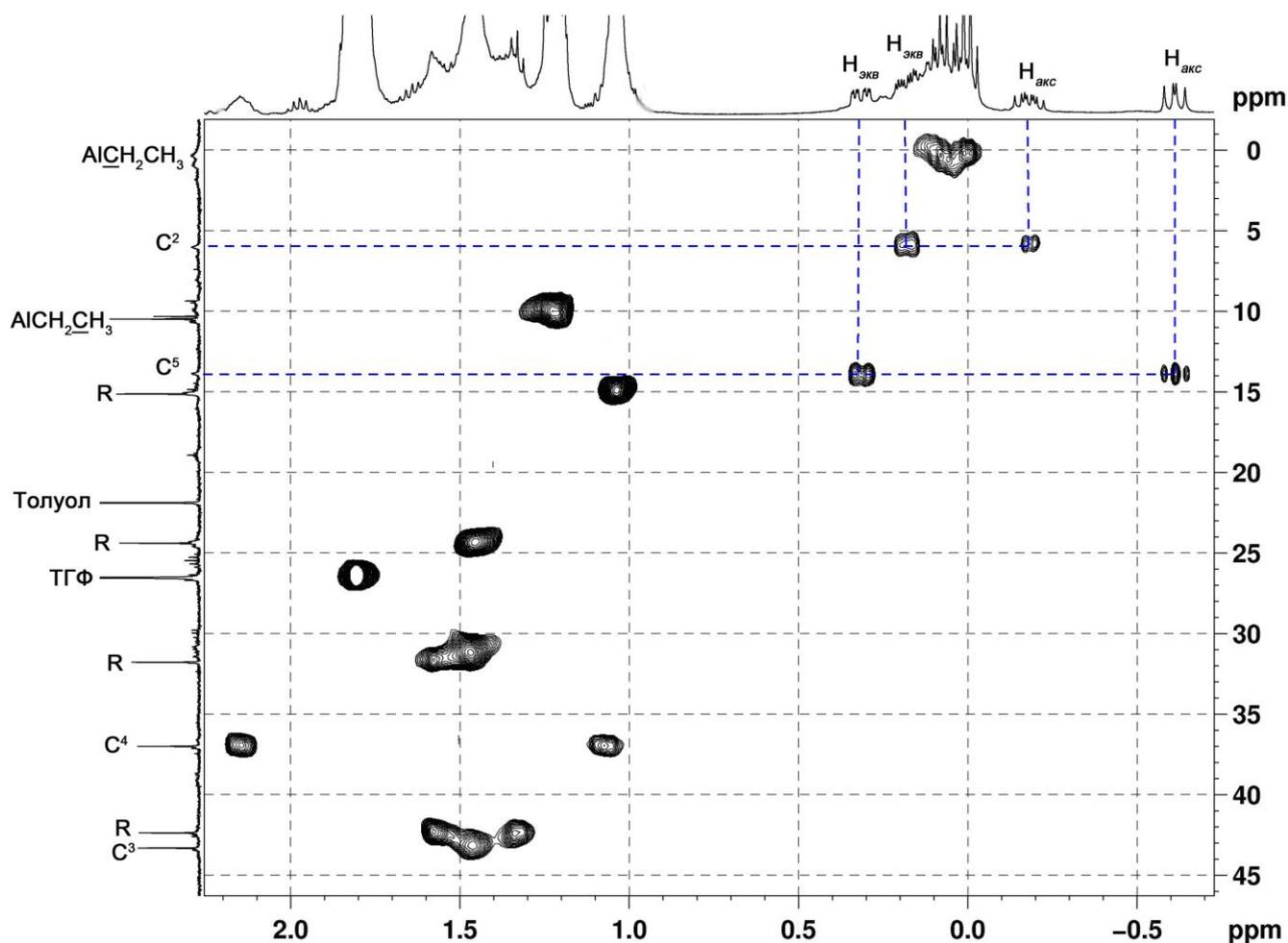


Рисунок 2.1 – Спектр HSQC 1-этил-3-бутилалюмолана **2** в ТГФ

По данным HSQC спектра три пары метиленовых протонов H-2, H-4 и H-5 цикла, а также метиленовые протоны заместителя, являются диастереотопными (рисунок 2.1). Эффекты диастереотопности для атомов H-2 намного значительнее ( $\Delta\delta = 0.98$  м.д.) чем для H-5 ( $\Delta\delta = 0.29$  м.д.) из-за близости стереогенного центра при C-3 ( $\delta(\text{C-3}) = 43.3$  м.д.). Было обнаружено, что химический сдвиг ЯМР  $^{13}\text{C}$  углеродного атома C-3 в соединение **1** смещен в слабое поле относительно третичного углеродного атома в 2,3-замещенных 1,4-(диэтилалюминий)бутанах ( $\delta_{\text{C}} \sim 38$  м.д.) ациклической структуры [129]. Аналогично были идентифицированы также другие 3-замещенные алюмоланы **2-11** (таблица 2.1).

Как следует из таблицы 2.1, химические сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$  атомов углерода в металлациклах **2-11** практически не изменяются при варьировании заместителей. Исключение составляют соединения **8** и **9**, в которых триалкилсилильный заместитель значительно экранирует  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродные атомы вследствие влияния атома кремния [130]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  циклогексенилзамещенного алюмолана **10** демонстрирует диастереомерное расщепление сигналов из-за наличия двух стереогенных центров при C-3 и C-6.

Таблица 2.1 – Химические сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$  1-этил-3-замещенных алюмоланов в ТГФ  
( $\delta(\text{C-2,5}) \approx 67.4$  м.д.,  $\delta(\text{C-3,4}) \approx 25.3$  м.д.)

Соединение	$\delta^{13}\text{C}$ , м.д.							$\delta^{27}\text{Al}$ , м.д. ( $W_{1/2}$ , кГц)
	C-2	C-3	C-4	C-5	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$	R	
<b>2</b>	13.82	43.24	36.92	5.96	0.87 уш.	10.24	42.29, 31.70, 24.31, 15.05	185.4 (4.8)
<b>3</b>	14.21	42.05	36.34	6.31	0.77 уш.	9.92	42.64, 32.68, 30.51, 28.82, 23.25, 14.39	179.5 (4.8)
<b>4</b>	13.90	43.32	36.98	6.00	0.88 уш.	10.71	42.68, 33.12, 31.48, 31.06, 30.62, 29.47, 23.80, 14.91	180.0 (4.9)
<b>5</b>	13.50	40.46	37.01	5.67	0.52 уш.	10.17	52.25, 28.71, 23.38	185.4 (4.1)
<b>6</b>	14.30	49.49	38.19	6.00	0.14 уш.	10.11	154.05, 128.56, 127.29, 125.08	175.1 (7.6)
<b>7</b>	13.43	44.90	35.65	5.18	0.09 уш.	9.82	45.61, 143.98, 129.54, 127.90, 125.09	179.6 (5.0)
<b>8</b>	5.34	28.80	30.15	7.39	0.53 уш.	10.36	-2.60	181.9 (4.6)
<b>9</b>	6.09	25.93	30.89	7.73	0.57 уш.	10.46	3.91, 7.87	171.7 (4.9)
<b>10</b>	9.71, 9.83	43.05, 43.49	33.25, 33.42	5.85, 6.19	0.51-0.69	10.15- 10.30	129.02, 127.33, 38.71, 38.31, 31.85, 31.79, 29.05, 28.87, 27.53, 27.33	160.0 (9.3)
<b>11</b>	14.10	45.62	36.15	6.29	0.20-1.05	9.20-10.40	48.1, 55.34, 130.76, 131.07, 136.43, 158.45	176.6 (6.5)

Более того, было обнаружено, что сигналы диастереотопных протонов Н-2 и Н-5 являются мультиплетами в сильнополюсной области спектра (рисунок 2.1), что было использовано для анализа протон-протонных констант взаимодействия  $J_{\text{HH}}$  с целью изучения конформационного поведения алюмоланов **2-11** в растворе. Ранее, подобные исследования констант  $J_{\text{HH}}$  и успешное применение уравнений Карплуса были сделаны для пятичленных циклов типа N—C—C—O—

М, где М = Rh(III) и Ir(III) [131].

Определено, что *псевдо*-аксиальный протон Н-2 алюмолана **2** резонирует в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  как дублет дублетов при  $\delta_{\text{H}}$  -0.71 м.д. с геминальной константой  $^2J = 14.1$  Гц и вицинальной константой  $^3J = 10.4$  Гц (рисунок 2.2а). Константа  $^3J$  была определена с помощью данных эксперимента по двойному резонансу (рисунок 2.2в), значение свидетельствует об аксиально-аксиальном взаимодействии между протонами Н-2 и Н-3. Таким образом, протон Н-3 занимает *псевдо*-аксиальную позицию, тогда как *n*-бутильный заместитель находится в *псевдо*-экваториальном положении.

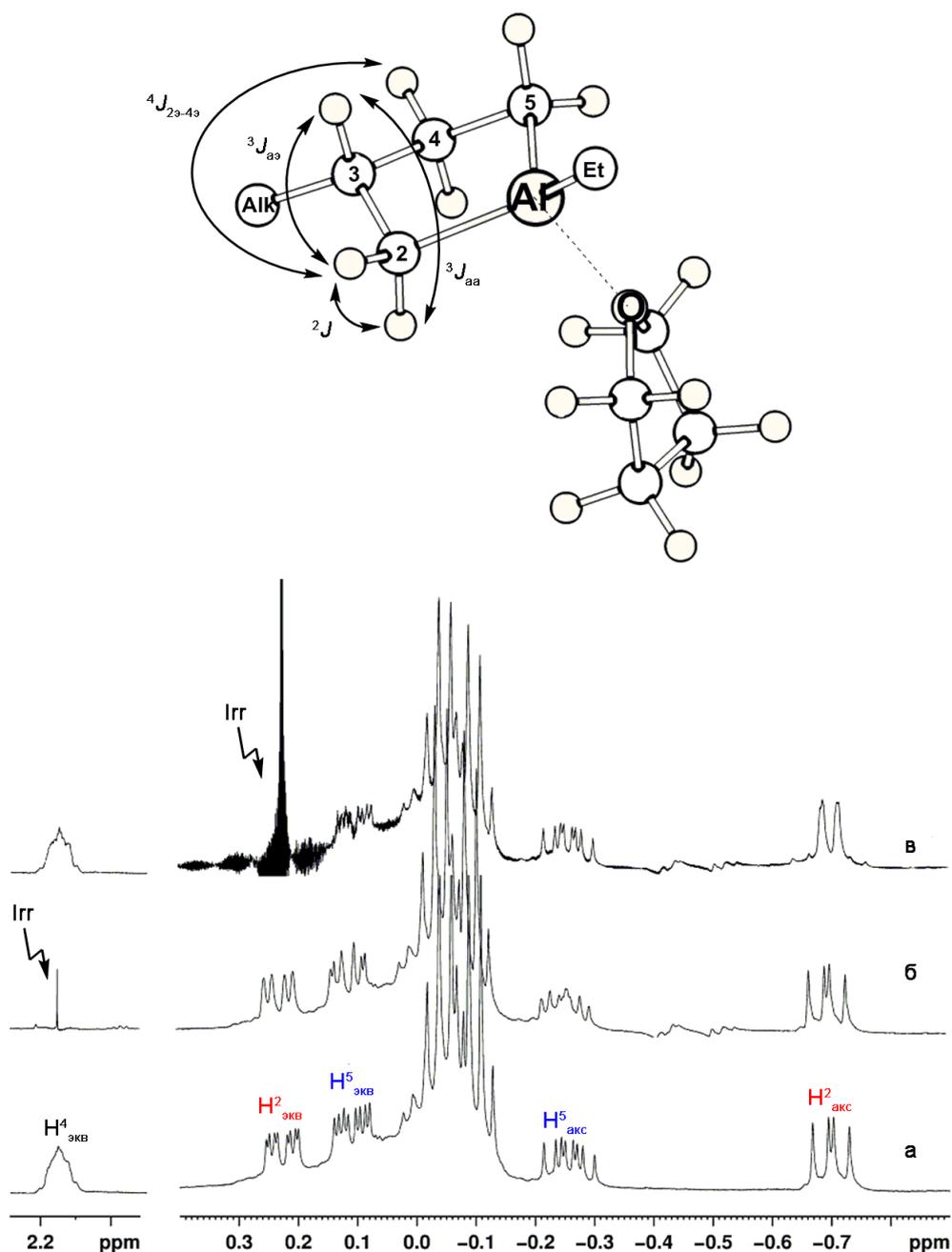


Рисунок 2.2 – Данные ЯМР  $^1\text{H}$  для 1-этил-3-бутилалюмолана **2** в  $\text{Et}_2\text{O}$ : а) без подавления; б) подавление при частоте протона  $\text{H}_{\text{экв}}^4$ ; в) подавление при частоте протона  $\text{H}_{\text{экв}}^2$

Кроме того, *псевдо*-экваториальный протон Н-2 проявляется как дублет дублетов дублетов при  $\delta_{\text{H}}$  0.22 м.д. (рисунок 2.2а). Взаимодействие данного протона с протоном  $\text{H}_{\text{акс-3}}$  характеризуется константой  ${}^3J(\text{H}_{\text{экв-2}} - \text{H}_{\text{акс-3}}) = 5.6$  Гц. Также, зафиксирована константа четвёртого порядка  ${}^4J = 1.9$  Гц, соответствующая взаимодействию между  $\text{H}_{\text{экв-2}}$  и  $\text{H}_{\text{экв-4}}$  вследствие W- расположения протонов. Дальнее взаимодействие между указанными протонами подтверждено с помощью гомоядерного эксперимента с развязкой по протонам (рисунок 2.2б). Так, развязка протона  $\text{H}_{\text{экв-4}}$  ведёт к исчезновению константы четвёртого порядка  ${}^4J$  для  $\text{H}_{\text{экв-2}}$  и, одновременно, упрощает сигналы метиленовых протонов Н-5. Как результат, были определены константы спин-спинового взаимодействия между циклическими протонами 2-3 и 4-5. Константа  ${}^3J$  между *псевдо*-аксиальными протонами Н-3 and Н-4 была найдена из мультиплетности сигнала протона Н-3 только в случае 1-этил-3-фенилалюмолана **6**. Этот протон резонирует как триплет при  $\delta_{\text{H}}$  2.44 м.д., который не перекрывается с остальными сигналами. Обнаружено, что  ${}^3J(\text{H}_{\text{акс-3}} - \text{H}_{\text{акс-2}}) \approx {}^3J(\text{H}_{\text{акс-3}} - \text{H}_{\text{акс-4}}) \approx 12.4$  Гц, в то время как  ${}^3J(\text{H}_{\text{акс-3}} - \text{H}_{\text{экв-2}}) \approx {}^3J(\text{H}_{\text{акс-3}} - \text{H}_{\text{экв-4}}) \approx 6.2$  Гц.

Гетероядерные константы спин-спинового взаимодействия  ${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  также были определены (таблица 2.2), так как они являются полезным инструментом при исследовании стереоэлектронных эффектов в циклических системах или *s*-характера орбитали атома углерода, участвующего в связи С-Н [132]. Как следует из таблицы 2.2, значения констант  ${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  для  $\text{СН}_2$ -групп, непосредственно связанных с атомом алюминия, полученные с помощью эксперимента с полной развязкой по протонам [133] в комбинации с двумерными методами, значительно меньше чем соответствующие значение для обычного *sp*<sup>3</sup>-гибридизованного атома углерода. Константы  ${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  в положениях С-3 и С-4 характеризуются одинаковыми эффектами за исключением  $\text{H}_{\text{экв-4}}$ .

Таблица 2.2 – Гетероядерные константы спин-спинового взаимодействия  ${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  ( $\pm 0.4$  Гц) алюмоланов **2** и **4**

Сольват	${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}), \text{ Гц}$						
	С-2 - $\text{H}_{\text{акс}}$	С-2 - $\text{H}_{\text{экв}}$	С-3 - Н	С-4 - $\text{H}_{\text{акс}}$	С-4 - $\text{H}_{\text{экв}}$	С-5 - $\text{H}_{\text{акс}}$	С-5 - $\text{H}_{\text{экв}}$
<b>2</b> ·ТГФ	109.3	115.8	114.0	117.8	124.2	112.3	115.8
<b>2</b> ·Et <sub>2</sub> O	108.5	116.4	113.2	117.9	122.7	111.7	116.2
<b>2</b> ·Ру	111.7	114.8	115.2	114.8	124.2	111.6	116.6
<b>4</b> ·ТГФ	110.8	115.6	116.8	114.0	124.2	109.2	117.2

Это может быть вызвано увеличением отрицательного заряда на атомах углерода [134]. Действительно, частично отрицательный заряд сконцентрирован на всех циклических

углеродных атомах алюмоланов согласно проведённым расчётам (таблица 2.3).

Более того, была выявлена неэквивалентность между константами взаимодействия  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  в метиленовых группах  $\text{CH}_2$ -2,  $\text{CH}_2$ -4 и  $\text{CH}_2$ -5 металлацикла **2**, именно,  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}_{\text{экв}})$  больше по сравнению с  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}_{\text{акс}})$  (приложение А). Различие достигает порядка 8 Гц (таблица 2.2). Это свидетельствует о различной  $s$ -электронной плотности связей  $\text{C}-\text{H}_{\text{экв}}$  и  $\text{C}-\text{H}_{\text{акс}}$  [132], очевидно вследствие стереоэлектронных взаимодействий, которые имеют место внутри металлацикла. Ранее, подобные эффекты были зафиксированы в некоторых пятичленных гетероциклических соединениях с асимметрическими атомами углерода в положении С-3, например, в замещенных сульфоланах и силоксанах [135-137].

Таблица 2.3 – Рассчитанные заряды  $\zeta$  на циклических атомах в соединении **1** и его комплексах с ТГФ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , и пиридином

Метод	Соединение	$\zeta$ , a.e.						
		Al	C-2	C-3	C-4	C-5	Al- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}\text{H}_3$
NBO	<b>1</b>	1.741	-1.060	-0.257	-0.456	-1.061	-1.079	-0.672
	<b>1</b> · $\text{Et}_2\text{O}$	1.708	-1.056	-0.247	-0.451	-1.059	-1.077	-0.665
	<b>1</b> ·ТГФ	1.711	-1.052	-0.246	-0.452	-1.054	-1.073	-0.667
	<b>1</b> ·Py	1.673	-1.035	-0.251	-0.450	-1.041	-1.052	-0.668
по Малликену	<b>1</b>	1.00	-0.73	-0.05	-0.21	-0.64	-0.60	-0.42
	<b>1</b> · $\text{Et}_2\text{O}$	1.11	-0.73	-0.02	-0.28	-0.59	-0.62	-0.44
	<b>1</b> ·ТГФ	1.08	-0.66	-0.06	-0.26	-0.62	-0.62	-0.43
	<b>1</b> ·Py	1.03	-0.69	-0.02	-0.27	-0.62	-0.62	-0.43

Вышеизложенный анализ констант  $^3J_{\text{HH}}$  и  $^4J_{\text{HH}}$  свидетельствует о значительной конформационной жёсткости 3-алкилзамещенных алюмоланов. Данное заключение подтверждается экспериментами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  с варьированием температуры в диапазоне 230-300 К. Уменьшение температуры до 230 К не ведёт к значительным изменениям формы линий в соответствующих спектрах алюмолана **2** в  $\text{Et}_2\text{O}$  (приложение А). Сигналы метиленовых протонов Н-5 и псевдо-экваториального протона Н-2 смещаются в слабое поле на  $\sim 0.07$  м.д., тогда как сигнал протона  $\text{H}_{\text{акс}}-2$  остаётся в одном и том же положении. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдается сильное сужение сигналов трёх  $\alpha$ -углеродных атомов при алюминии, С-2, С-5 и  $\text{Al}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}\text{H}_3$  ( $W_{1/2} = 7.0$  Гц) при 240 К, но химические сдвиги алюминачиклических углеродных атомов не изменяются при варьировании температуры. Наблюдаемое отсутствие изменений химических сдвигов, а также вицинальных и дальних констант, в спектре ЯМР говорит о том, что если и имеет место конформационное равновесие (быстрый обмен в шкале времени ЯМР),

то его влияние на параметры спектров ЯМР пренебрежительно мало. Возрастание температуры до 333 К приводит к уменьшению константы  $^4J_{HH}$  до 1.0 Гц, что может быть свидетельством увеличения доли конформеров с *псевдо*-экваториальным расположением заместителя при стереогенном атоме углерода. Следует отметить, что полученные результаты по конформационному поведению 3-замещенных алюмоланов хорошо согласуются с литературными данными для 3-замещенных пятичленных *N,S,O*-хелатных металлических комплексов [72]. Это правило нарушается лишь в некоторых *S,N*-палладиевых и платиновых комплексах фенильный заместитель при стереогенном атоме углерода принимает *псевдо*-аксиальное положение [138, 139].

Спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$  1-этил-3-замещенных алюмоланов в ТГФ содержит сигналы в диапазоне  $\delta_{\text{Al}}$  178-185 м.д. (таблица 2.1), следовательно, атом алюминия является тетракоординированным [140]. Сигналы ЯМР  $^{27}\text{Al}$  алкилаланов ( $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ) в ТГФ локализованы в том же регионе [141], но полуширина сигналов, по крайней мере, в два раза меньше по сравнению с алюмоланами. Имеет место значительный эффект растворителя на химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$  АОС в полярных растворителях. Например,  $\delta_{\text{Al}}$  (алюмолан **2**) = 146.3 м.д. ( $W_{1/2} = 5.8$  кГц) в дейтеротолуольном растворе (20-50% АОС) и для сравнения  $\delta_{\text{Al}}$  ( $\text{AlEt}_3$ ) = 154 м.д. [140].

Далее, с целью сравнения экспериментальных и теоретических данных, был проведён конформационный анализ алюмоланов и их комплексов с полярными растворителями ( $\text{Et}_2\text{O}$ , ТГФ и пиридин) посредством квантовохимических методов.

### 2.1.2 Конформационный анализ алюмоланов квантовохимическими методами

Известно, что предельные циклопентаны имеют два типа непланарных скелетных искажений, соответствующих  $C_s$ -симметричной конформации *конверт* и  $C_2$ -симметричной конформации *твист* (хиральные структуры  $\delta$  и  $\lambda$ ) [142] (схема 2.2).



Схема 2.2

Появление гетероатомов (Se, S), как правило, понижает энергию *твист* формы [142]. Данная тенденция сохраняется для пятичленных металлациклов: конформация *конверт* менее

стабильна, чем формы *твист* [72]. В этих системах форма *конверт* часто рассматривается как интермедиат в обменном процессе между хиральными конформерами  $\delta$  и  $\lambda$ . Замещение при атоме С-3 приводит к возникновению четырех возможных структур, показанных на схеме 2.3, где две конформации  $\delta$  и  $\lambda$  стали энергетически неэквивалентными для каждого из *R*- и *S*-энантиомеров.

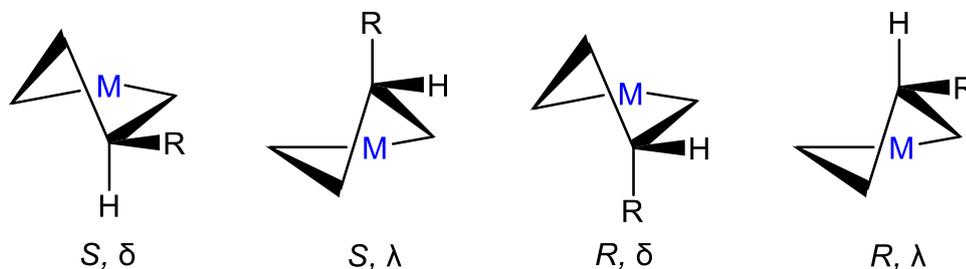


Схема 2.3

С целью определения конформационных особенностей 3-замещенных алюмоланов, были изучены ППЭ соединений **1** и **6** с помощью квантовохимических методов на уровнях DFT [Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)/3 $\zeta$ ] и MP2. Следует отметить, что порядок старшинства заместителей при атоме С-3 в алюмолане **6** изменяется, поэтому эти соединения имеют противоположный дескриптор абсолютной конфигурации. На рисунке 2.3 представлены экстремумы на ППЭ (*S*)-1-этил-3-фенилалюмолана (**6**), где глобальному энергетическому минимуму соответствует *твист*-форма пятичленного металлацикла с фенильным заместителем в *псевдо*-экваториальном положении. На ППЭ конформер с *псевдо*-аксиальным расположением заместителя соответствует локальному минимуму, который выше по энергии чем глобальный минимум на 6.4 кДж/моль. Инверсия цикла проходит через ПС с активационным барьером 26.3 кДж/моль. Оптимизированная геометрия ПС аналогична  $C_s$ -симметричной конформации *конверт*, где атом алюминия находится вне плоскости, образованной оставшимися четырьмя атомами (торсионный угол  $\alpha$  между двумя плоскостями варьируется от 18.6° до 21.4° для соединения **6**).

Более того, как следует из рисунка 2.3, этильная группа при атоме алюминия в оптимизированной структуре  $\delta$ - и  $\lambda$ -конформеров лежит в плоскости цикла. Поворот данной группы на 180° характеризуется энергетическим барьером порядка 8.0-8.3 кДж/моль и приводит ко второму локальному минимуму ( $\Delta G = 0.6$  кДж/моль), что сравнимо с конформационными вращениями в алканах. Так как энергетические барьеры для инверсии цикла и вращения по связи Al–Et отличаются значительно (>15 кДж/моль), можно предположить независимое конформационное поведение двух частей молекулы алюмолана.

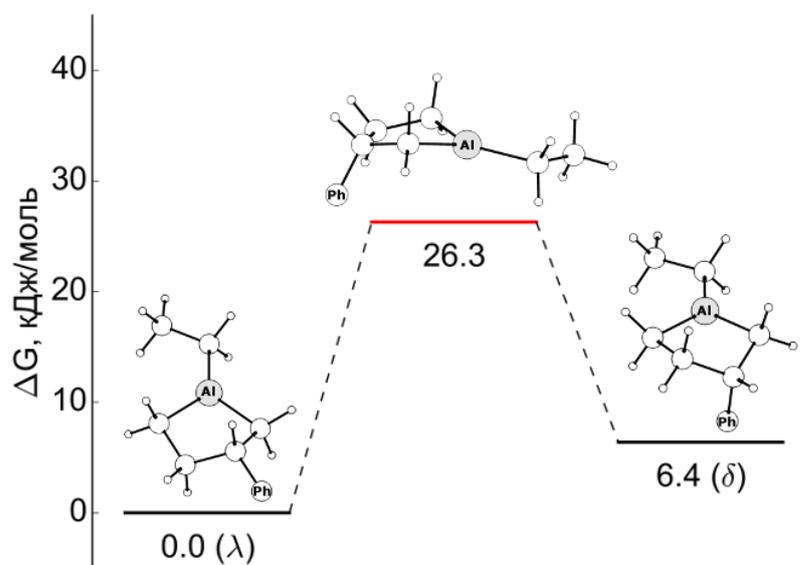


Рисунок 2.3 – Экстремумы на ППЭ 1-этил-3(S)-фенилалюмолана **6**

Однако в реальных условиях изучаемые соединения находятся в среде полярных растворителей. Поэтому, далее следует рассмотреть комплексы, в которых атом алюминия принимает тетраэдрическую конфигурацию, также появляется дополнительный стереогенный центр в молекуле алюмолана. На схеме 2.4 представлены восемь возможных  $\delta$ - и  $\lambda$ -конформеров сольватированных диастереомеров алюмоланов.

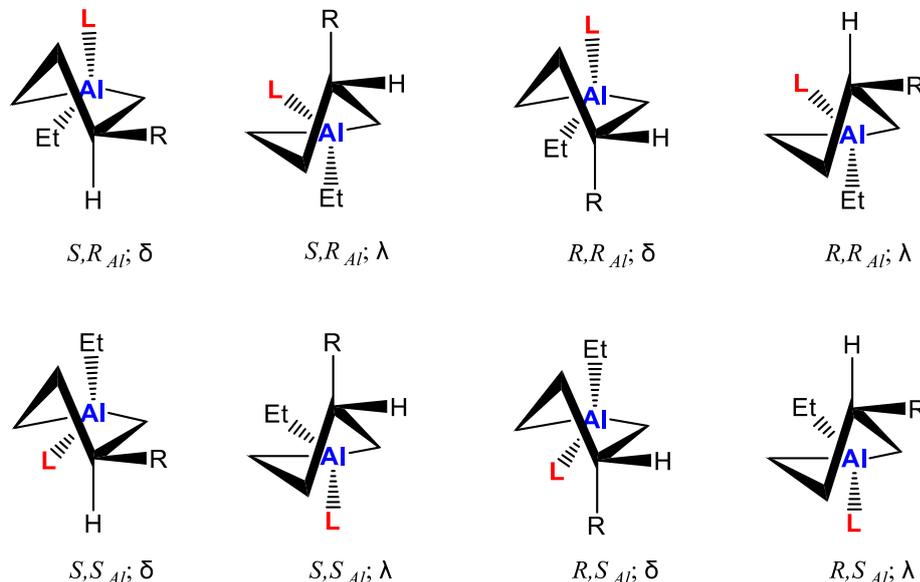


Схема 2.4

Как следует из таблицы 2.4 и рисунка 2.4 *твист*-конформации с *псевдо*-экваториальным расположением заместителя в комплексе алюмолана с полярными растворителями преобладает, что согласуется с данными спектроскопии ЯМР. Инверсия алюминацикла может проходить через два ПС с различной позицией атома алюминия относительно плоскости, образованной четырьмя атомами углерода (в таблице 2.4 приведены наиболее низкие ПС).

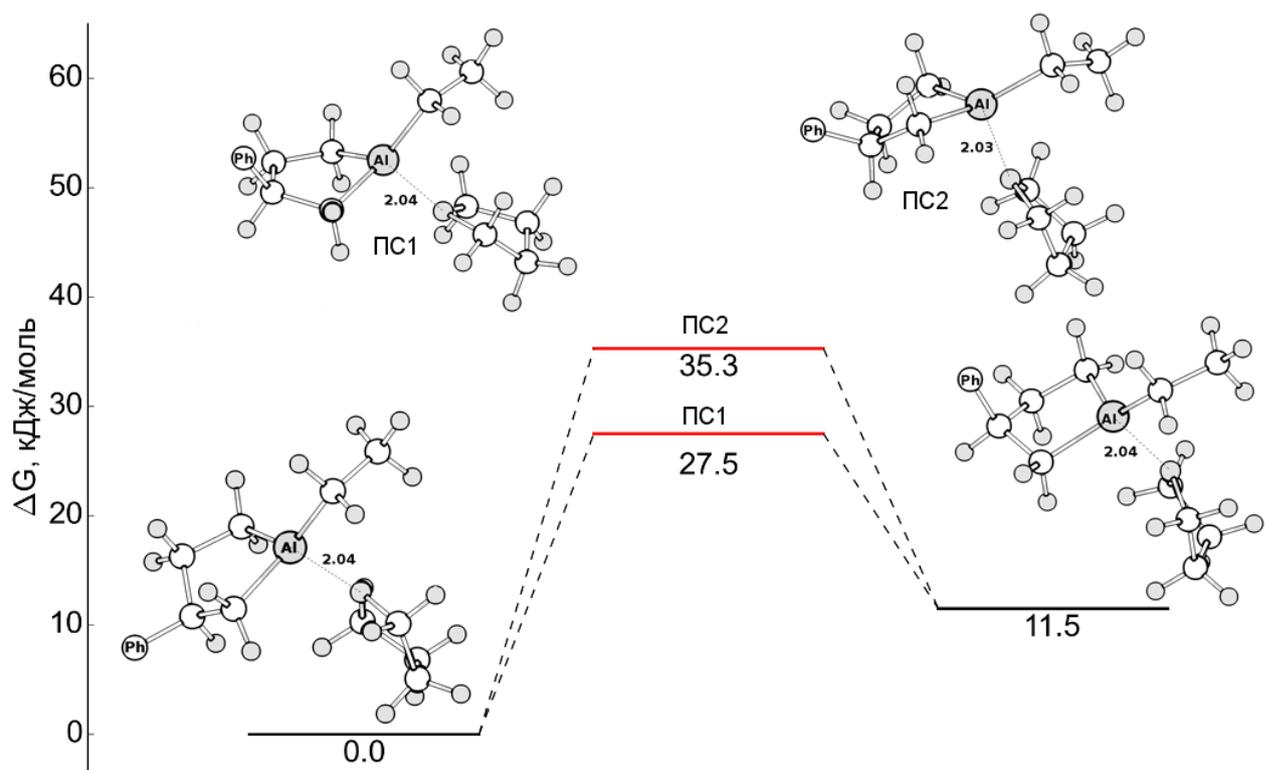


Рисунок 2.4 – Энергетическая диаграмма инверсии цикла в комплексе 1-этил-3(*S*)-фенилалюмолана (**6**) с ТГФ (*R,S<sub>Al</sub>* конфигурация)

Таблица 2.4 – Рассчитанные относительные термодинамические параметры конформационной интерконверсии комплексов алюмолана **6** с ТГФ, Et<sub>2</sub>O и пиридином в стандартных условиях

Комплекс	Конфигурация; конформация	PBE/3ζ			MP2		
		ΔH°, кДж/моль	ΔG°, кДж/моль	ΔS°, Дж/(моль·К)	ΔH°, кДж/моль	ΔG°, кДж/моль	ΔS°, Дж/(моль·К)
<b>6</b> ·Et <sub>2</sub> O	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; δ	0.0	0.0	20.8	0.0	0.0	44.9
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; ПС	24.5	29.7	3.3	21.6	35.0	0.0
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; λ	8.7	14.8	0.0	9.3	14.7	27.0
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; λ	0.0	0.0	21.4	0.0	0.0	17.4
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; ПС	24.1	30.0	1.6	31.4	36.6	0.0
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; δ	7.1	13.4	0.0	13.9	0.0	63.8
<b>6</b> ·Py	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; δ	0.0	0.0	15.7	0.0	0.0	15.0
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; ПС	27.9	32.5	0.0	28.1	32.5	0.0
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; λ	8.7	10.2	10.8	9.9	13.3	3.3
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; λ	0.0	0.0	23.7	0.0	0.0	0.0
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; ПС	23.1	30.2	0.0	13.6	4.7	29.9

## Продолжение таблицы 2.4

Комплекс	Конфигурация; конформация	PBE/3 $\zeta$			MP2		
		$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)
<b>6·Ру</b>	$S, S_{Al}; \delta$	6.3	10.6	9.4	20.2	2.6	59.1
<b>6·ТГФ</b>	$R, S_{Al}; \delta$	0.0	0.0	22.6	0.0	0.0	14.4
	$R, S_{Al}; PC$	28.6	35.3	0.0	29.0	33.3	0.0
	$R, S_{Al}; \lambda$	7.5	11.5	9.2	11.0	5.0	34.4
	$S, S_{Al}; \lambda$	0.0	0.0	13.3	0.0	0.0	0.0
	$S, S_{Al}; PC$	24.1	28.0	0.0	26.2	21.3	16.6
	$S, S_{Al}; \delta$	9.1	12.4	2.1	15.5	2.4	43.9

Барьеры конформационных превращений для сольватов составляют 28.0-35.3 кДж/моль, что выше по сравнению с незакомплексованными алюминачиками.

Рассчитанное расстояние между атомом алюминия и гетероатомом растворителя в комплексе **6·ТГФ** составляет 2.04 Å. Для сравнения, это расстояние в эфирном комплексе немного увеличено до 2.06-2.08 Å для различных заместителей (Et, Ph). Рассчитанные [143] и экспериментальные [144] значения длины валентной связи Al-O в известных соединениях с тетраэдрическим атомом алюминия намного меньше и находятся в диапазоне 1.81-1.88 Å. Большая длина связи, обнаруженная в сольватах алюмоланов, может быть следствием низкой термодинамической стабильности данных комплексов.

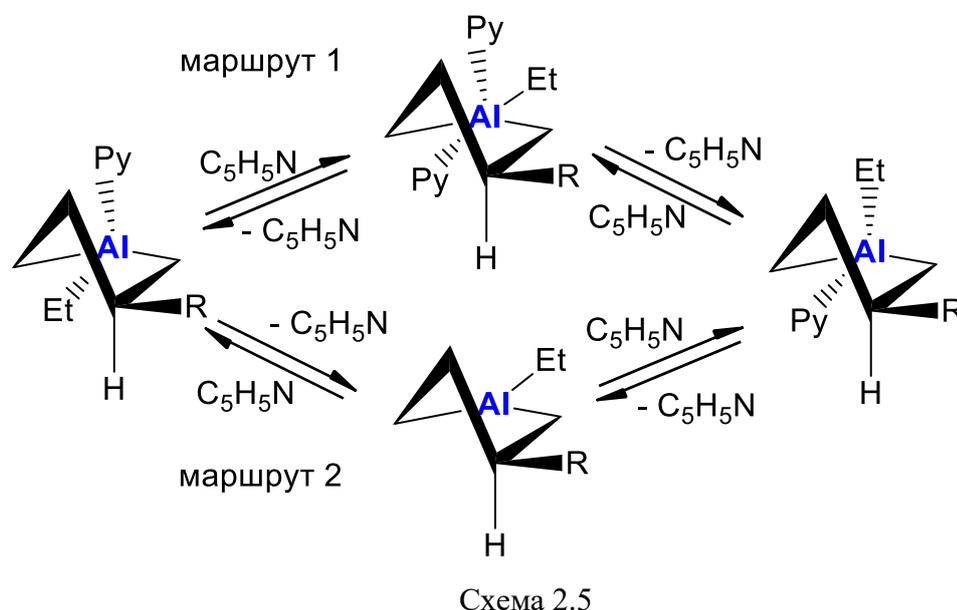
### 2.1.3 Процессы комплексообразования и эимеризации в растворах алюмоланов в полярных растворителях

Как было сказано выше, формирование сольватов алюмоланов ведёт к появлению второго асимметрического центра при атоме алюминия (схема 2.4). Следовательно, в спектрах ЯМР должен наблюдаться двойной набор сигналов от пары диастереомеров.

В спектрах ЯМР  $^{13}C$  было зафиксировано диастереомерное расщепление сигналов в соотношении 3:2 в случае комплекса **6·Ру** в концентрированных растворах (50-60% АОС). Согласно схеме 2.4, эти сигналы могут быть отнесены к следующим структурам: ( $S, S_{Al}; \delta$ ), ( $R, S_{Al}; \lambda$ ) и ( $S, R_{Al}; \delta$ ), ( $R, R_{Al}; \lambda$ ). Ранее, оба диастереомера были обнаружены в растворе 1-этил-3-гексилалюмолана [79]. Разбавление раствора алюмолана до 10% приводит к коалесценции сигналов диастереомеров (приложение А), а для раствора с концентрацией ~ 40 % АОС **6**,

спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  искажён из-за конкурирующего процесса самоассоциации.

Наблюдение обоих стереоизомеров в пиридине становится возможным при условии формирования стабильных донорно-акцепторных комплексов. Коалесценция сигналов имеющая место в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  при разбавлении свидетельствует о том, что эпимеризация есть динамический процесс и, в зависимости от концентрации, она может идти по двум альтернативным маршрутам, обеспечивающим конфигурационную стабильность связи Al-C<sub>цикл</sub>. Вероятно, в избытке пиридина, эпимеризации следует по маршруту 1, предполагающему формирование комплекса, в структуре которого имеется пентакоординированный атом алюминия (схема 2.5). В случае эквимольного содержания алюмолана и пиридина, имеет место динамическое равновесие между эпимерными комплексами через несольватированные формы алюмоланов (маршрут 2).



Рассчитанные термодинамические и активационные параметры формирования комплекса  $1 \cdot 2\text{Py}$  (маршрут 1) показывают, что этот процесс безбарьерен и экзотермичен ( $\Delta H = -78.5$  кДж/моль при 298 К). Однако, если принять во внимание изменение энтропии, то данное превращение становится невыгодным ( $\Delta G = 9.3$  кДж/моль при 298 К). В оптимизированной структуре  $1 \cdot 2\text{Py}$ , где молекулы пиридина расположены симметрично на одинаковой дистанции от атома алюминия, длина связи Al-N увеличивается до  $2.33 \text{ \AA}$  по сравнению с аналогичной связью в комплексе  $1 \cdot \text{Py}$  с одной молекулой пиридина (рисунок 2.5). Несмотря на то, что подобная длина связи наводит на мысль о её межмолекулярном характере, это связывание все же можно интерпретировать как внутримолекулярное взаимодействие на основании данных, имеющихся в литературе [145].

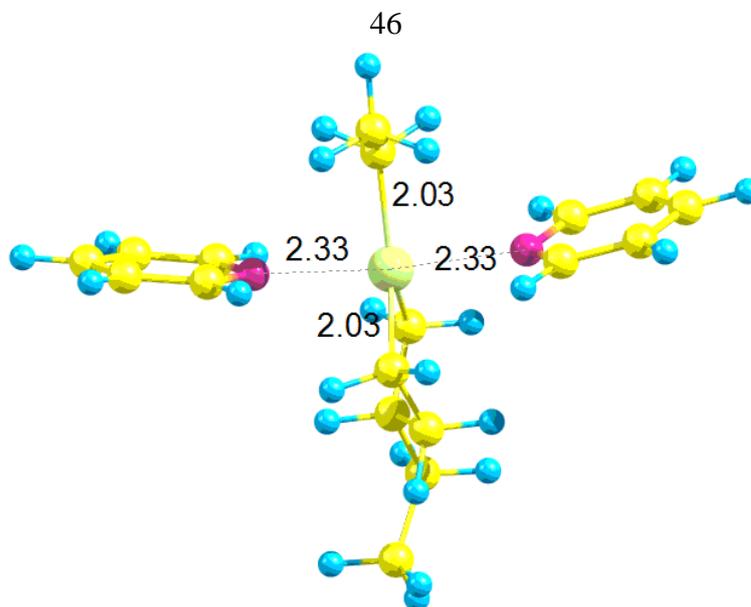


Рисунок 2.5 Оптимизированная структура комплекса алюмоалана **1** с двумя молекулами пиридина

Относительно небольшое значение  $\Delta G_r$  свидетельствует о нестабильности комплекса **1**·2Py, который может диссоциировать с высвобождением одной молекулы пиридина. Соответствующие термодинамические параметры для комплекса **1**·2THF составляют  $\Delta H_r^{298} = -56.9$  кДж/моль и  $\Delta G_r^{298} = 36.6$  кДж/моль, то есть этот комплекс менее стабилен по сравнению с пиридиновым комплексом. В случае Et<sub>2</sub>O, комплекс состава **1**·2Et<sub>2</sub>O не удалось оптимизировать.

Характеристики интерконверсии эпимеров по маршруту 2 (схема 2.5) связаны с термодинамической стабильностью сольватов алюмоаланов, поэтому с целью оценки их стабильности, было проведено изучение ППЭ сольватации циклических АОС с участием пиридина, ТГФ и Et<sub>2</sub>O. Результаты расчётов представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Рассчитанные термодинамические параметры реакции комплексообразования алюмоалана **6** с молекулами ТГФ, Et<sub>2</sub>O и пиридина в стандартных условиях

Комплекс	Конфигурация; конформация	PBE/3 $\zeta$			MP2		
		$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>6</b> ·Et <sub>2</sub> O	<i>R,R</i> <sub>Al</sub> ; $\lambda$	-47.2	7.2	-182.4	-49.6	8.8	-196.0
	<i>R,R</i> <sub>Al</sub> ; $\delta$	-54.0	-5.8	-161.8	-58.9	3.6	-209.6
	<i>R,S</i> <sub>Al</sub> ; $\lambda$	-45.8	7.7	-179.6	-47.6	8.6	-188.4
	<i>R,S</i> <sub>Al</sub> ; $\delta$	-54.5	-7.1	-158.8	-57.0	-6.1	-170.6

Продолжение таблицы 2.5

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>6·Et<sub>2</sub>O</b>	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; λ	-38.6	10.2	-163.9	-39.5	15.5	-184.5
	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; δ	-48.1	3.4	-172.8	-50.1	5.3	-185.7
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; λ	-54.2	-4.1	-168.0	-56.9	-2.0	-184.4
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; δ	-47.2	9.3	-189.4	-43.1	-1.9	-138.0
<b>6·Py</b>	<i>R,R<sub>Al</sub></i> ; λ	-79.7	-29.2	-169.3	-75.1	-25.6	-166.0
	<i>R,R<sub>Al</sub></i> ; δ	-89.6	-44.8	-150.1	-95.6	-37.0	-196.6
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; λ	-80.8	-32.6	-161.9	-86.0	-24.8	-205.2
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; δ	-89.6	-42.7	-157.0	-95.8	-38.1	-193.5
	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; λ	-89.6	-45.3	-148.7	-95.8	-38.4	-192.4
	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; δ	-74.6	-28.1	-156.0	-81.5	-12.7	-230.9
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; λ	-89.7	-43.1	-156.3	-95.5	-36.2	-199.0
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; δ	-83.4	-32.5	-170.5	-75.4	-33.6	-140.0
<b>6·ТГФ</b>	<i>R,R<sub>Al</sub></i> ; λ	-60.5	-7.4	-178.1	-58.2	-8.7	-166.0
	<i>R,R<sub>Al</sub></i> ; δ	-66.2	-18.9	-158.6	-72.1	-10.8	-205.9
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; λ	-60.7	-9.7	-171.0	-63.4	-10.8	-176.4
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; δ	-68.2	-21.2	-157.6	-74.4	-15.9	-196.4
	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; λ	-65.8	-20.2	-153.1	-72.2	-10.7	-206.1
	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; δ	-57.5	-9.0	-162.6	-58.9	-3.5	-185.9
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; λ	-69.2	-20.7	-162.9	-75.3	-15.3	-201.3
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; δ	-60.2	-8.3	-174.1	-59.9	-13.0	-157.3

Установлено, что данные процессы комплексообразования идут безбарьерно подобно другим достаточно сильным кислотно-основным взаимодействиям [146, 147]. Так, изменение энтальпии при сольватации алюмоланов полярными растворителями имеет отрицательное значение, свидетельствуя о экзотермичности процесса. Это типично для обоих рассчитанных стереоизомеров. Они не являются энергетически эквивалентными, но значения  $\Delta G^{298}$  реакций комплексообразования близки, что может объяснить схожие интенсивности сигналов в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C диастереомерных пиридиновых комплексов.

Сравнение энергии формирования ( $\Delta G_r^{298}$ ) для каждого из диастереомеров в различных растворителях показывает, что относительная термодинамическая стабильность возрастает в ряду: алюмолан·Et<sub>2</sub>O < алюмолан·ТГФ < алюмолан·Py. Как следует из таблицы 2.5,

диэтилэфирные сольваты имеют  $\Delta G_r^{298} \approx 0$ , это значит, что в данном случае, равновесие не смещено в сторону образования сольватов и координационная связь в сольвате алюмолан·Et<sub>2</sub>O является наименее прочной. Следовательно, скорость обменных процессов по маршруту 2 высока и эпимеризация стереогенного центра при атоме алюминия в сольвате идет наиболее быстро. Очевидно, это объясняет, почему спектр ЯМР как разбавленного, так и концентрированного эфирного раствора алюмоланов демонстрирует обменно-усреднённые сигналы. Быстрый обмен не может быть замедлен даже путём понижения температуры. Диастереомерное расщепление сигналов не было зафиксировано в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C разбавленных пиридиновых растворов алюмоланов. Очевидно, причиной этому послужил тот факт, что в присутствии избытка пиридина, в растворе не происходит формирование несольватированного алюмолана по маршруту 2, так как наименьшее значение  $\Delta G_r^{298}$  составляет 38.4 кДж/моль (таблица 2.5); вместо этого, энергия необходимая для эпимеризации уменьшается из-за реализации маршрута 1 ( $\Delta G_r^{298} = 9.3$  кДж/моль). Для растворов алюмоланов в ТГФ, маршрут 2 является термодинамически предпочтительным.

Относительная стабильность комплексов может быть оценена путём рассмотрения зависимости химических сдвигов ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>27</sup>Al атомов металацикла от природы растворителя [148]. Данный подход был использован, например, в исследовании аминных комплексов триаллилборанов [149], и было продемонстрировано, что экранирование сигналов бора увеличивается с формированием координационных комплексов, тогда как сигналы протонов в группах, непосредственно связанных с гетероатомом, наоборот, смещаются в более слабое поле. Чем прочнее комплекс, тем более выраженным этот эффект становится.

Поэтому, был проведён анализ химических сдвигов ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>27</sup>Al алюмоланов в Et<sub>2</sub>O, ТГФ и пиридине (рисунки 2.6 и 2.7).

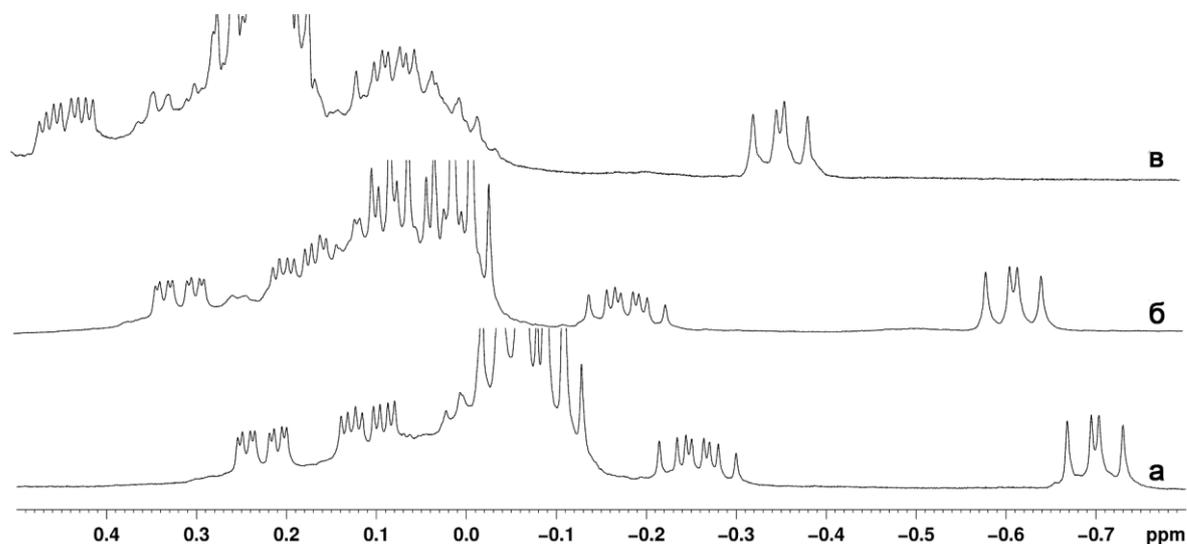


Рисунок 2.6 – Низкочастотная область спектра ЯМР <sup>1</sup>H соединения 2: а) в Et<sub>2</sub>O; б) в ТГФ; в) в Ру с равной концентрацией АОС

В результате, было зафиксировано ожидаемое дезэкранирование протонов при  $\alpha$ -углеродных атомах алюмоланов в пиридиновом растворе по отношению к соответствующим сигналам в эфирном растворе. Наблюдаемое смещение для  $\delta(\text{CH}_{\text{акс-2}})$  составляет 0.6 м.д. Аналогичная тенденция ( $\Delta\delta = +3.0$  ppm) была обнаружена в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  для соответствующих атомов С-2 и С-5. Доминирующая конформация алюмоланового цикла осталась неизменной во всех трёх растворах, о чем свидетельствуют схожие значения констант  $^3J_{\text{НН}}$  и  $^4J_{\text{НН}}$ . Сравнительный анализ химических сдвигов атома алюминия в этих растворителях показал обратную зависимость  $\delta_{\text{Al}}$  от стабильности комплекса. Оказалось, что химический сдвиг зависит от природы лиганда, и он уменьшается от  $\delta_{\text{Al}}$  200 до  $\delta_{\text{Al}}$  166 м.д. в ряду  $\text{Et}_2\text{O} > \text{ТГФ} > \text{Py}$  (рисунок 2.7). Такая последовательность хорошо согласуется со спектроскопическим ЯМР  $^{27}\text{Al}$  исследованием комплексов триэтилалюминия с несколькими N-, O- и S-содержащими донорными молекулами [150].

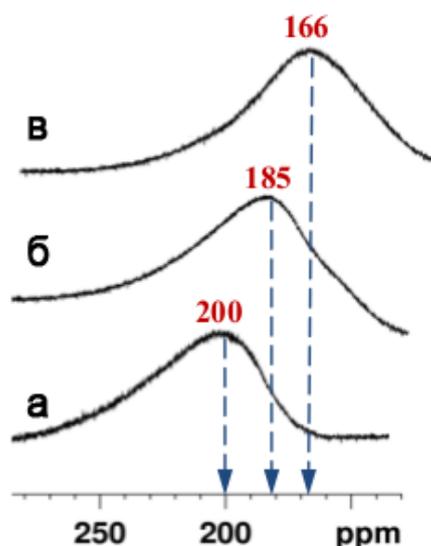


Рисунок 2.7 – Спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$  соединения **2**: а) в  $\text{Et}_2\text{O}$ ; б) в ТГФ; в) в Py

Химические сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$  так же существенно зависят от концентрации алюмолана. Например, сильнополюсные сдвиги характеристических сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **4** в среде диэтилового эфира достигают  $\Delta\delta = -0.2$  м.д. при четырехкратном разбавлении (рисунок 2.8). Эти данные отражают наличие динамического равновесия между ассоциированными и неассоциированными формами АОС (маршрут 2).

Следует отметить, что разбавление растворов АОС вызывает уширение сигналов ЯМР  $^{27}\text{Al}$  на ~15%.

Структурное исследование алюмоланов с помощью методов спектроскопии ЯМР высокого разрешения подтвердило их циклическую структуру. Это подтверждено вицинальными спин-спиновыми константами взаимодействия и значительными различиями между химическими сдвигами диастереотопных метиленовых групп металлацикла. Очевидно, при условии

свободного вращения вокруг связи С-3 – С-4 различие параметров ЯМР диастереотопных протонов было бы меньше. Более того, обнаруженная неэквивалентность констант гетероядерного взаимодействия  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  свойственна только циклическим системам.

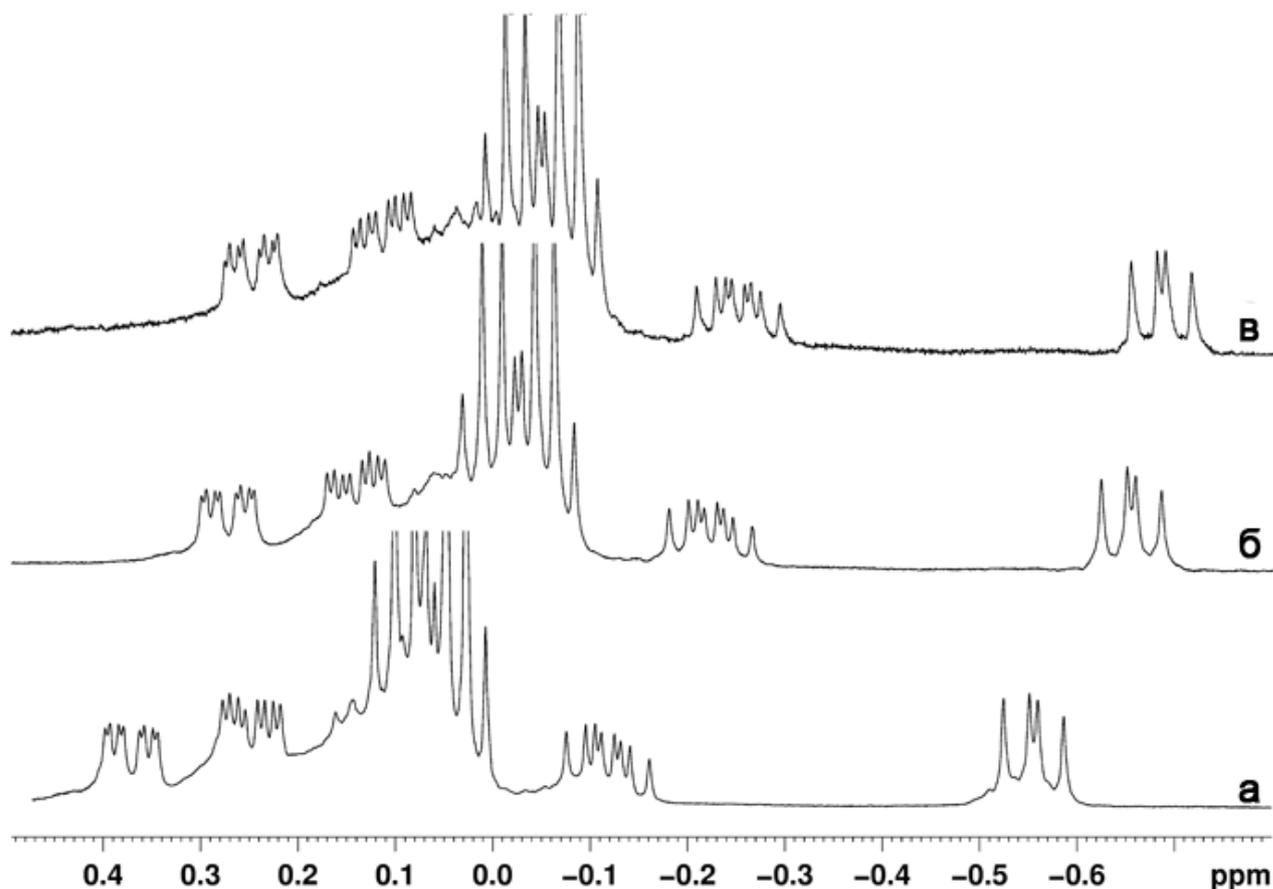


Рисунок 2.8 – Сильнопольная область спектра ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **4** в  $\text{Et}_2\text{O}$ : а) при концентрации АОС 30%; б) при двукратном разбавлении; в) при четырехкратном разбавлении

Химическая стабильность алюмоланов была подтверждена путем расчета разницы в энергии между ВЗМО и НВМО на примере комплекса **1**·Ру (рисунок 2.9). Расхождения между ВЗМО и НВМО для соединения **1** и комплекса **1**·Ру составляют 5.80 и 3.38 эВ, соответственно, что ясно свидетельствует о стабильности данных молекул. Уменьшение энергетического разрыва между ВЗМО и НВМО при переходе от несольватированной молекулы к сольватированной объясняется внутримолекулярным переносом заряда, имеющем место внутри комплекса.

Как следует из рисунка 2.9, НВМО почти равномерно распределена по трем связям Al-C в молекуле **1** и все позитивные и негативные фазы симметричны. ВЗМО простирается на всю молекулу за исключением метильной группы, и все позитивные и негативные фазы распределены несимметрично. Если рассмотреть аналогичные молекулярные орбитали в сольвате, можно заметить, что ВЗМО остается почти неизменной, тогда как НВМО

преимущественно сконцентрирована на пиридиновом лиганде. Это говорит о наличии в комплексе  $1 \cdot Ru$  переноса заряда от донора электронов (лиганд) к акцептору (атом металла).

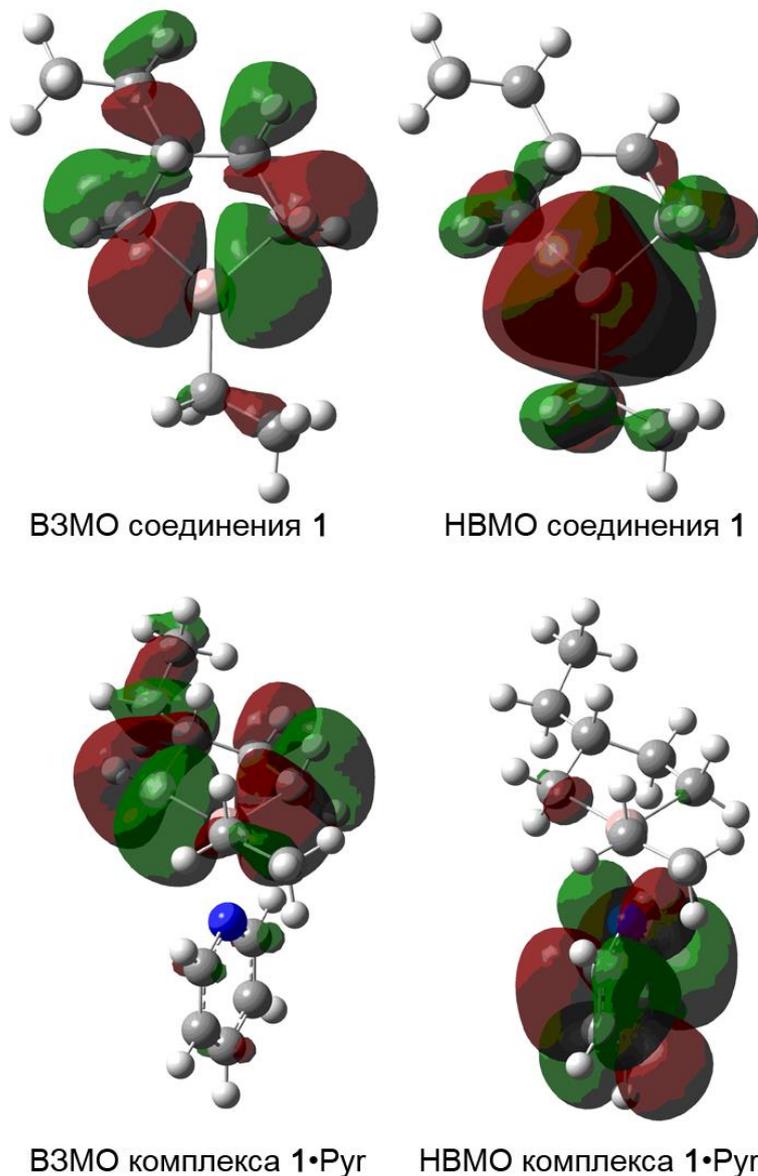


Рисунок 2.9 – ВЗМО и НВМО алюминолана **1** и комплекса  $1 \cdot Ru$

Важным структурным свойством алюминоланов является эквивалентность всех связей Al–C (рассчитанные длины связей составляют:  $d(Al-C^2) \approx d(Al-C^5) \approx d(Al-CH_2) \approx 2.00 \text{ \AA}$ ). Данное значение является промежуточным между длиной Al–C для мостиковых (2.153  $\text{\AA}$ ; 2.134  $\text{\AA}$ ) и терминальных (1.958  $\text{\AA}$ , 1.983  $\text{\AA}$ ) связей в  $Al_2Me_6$  [151].

#### 2.1.4 ЯМР и DFT исследование 1-этил-2-фенилалюмолана

Каталитическое циклоалюминирование стирола приводит к образованию двух

региоизомеров: 1-этил-3-фенилалюмолана **6** и 1-этил-2-фенилалюмолана **12** в соотношении 2:3, соответственно [76]. Химические сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **12** и **6** значительно отличаются. Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сигнал циклического протона Н-2 соединения **12** проявляется как триплет с вицинальной константой 5.6 Гц, что свидетельствует о быстрой в шкале времени ЯМР интерконверсии цикла.

В ходе рассмотрения двумерных спектров, было проведено отнесение сигналов всех атомов водорода и углерода данного соединения (таблица 2.6). Сигналы углеродов С-2 и С-5 в спектрах этого алюмолана смещены в слабое поле на  $\sim 5.0$  м.д. относительно  $\alpha$ -углерода этильной группы. Этот эффект в комбинации с инкрементом фенильного заместителя приводят к тому, что сигнал атома С-2 наблюдается в слабом поле при  $\delta_{\text{C}2}$  13.2 м.д., хотя ранее ошибочно сообщалось о более сильнополюльном химическом сдвиге для данного атома [76].

Таблица 2.6 – Химические сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения **12** в ТГФ

В миллионных долях

Фрагмент	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$
$\text{C}^2\text{H}$	0.85 м	13.2 уш.
$\text{C}^3\text{H}_2$	1.71 м	34.1
$\text{C}^4\text{H}_2$	1.99, 1.38 м	26.6
$\text{C}^5\text{H}_2$	-0.02, -0.18 м	5.0 уш.
$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3^*$	-0.15 уш.	-0.9 уш.
$-\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3^*$	0.99	9.6
$\text{R}^*$	6.95-7.00; 7.09-7.19	153.21; 127.51; 126.24; 124.03

\*сигналы соединений **6** и **12** перекрываются

Конформационный анализ 2-замещенных алюмоланов и их комплексов с  $\text{Et}_2\text{O}$ , ТГФ и пиридином был проведен с использованием квантовохимических методов [127]. ППЭ комплексов имеет два минимума соответствующих *твист*-конформерам с *псевдо*-аксиальными и *псевдо*-экваториальными положениями фенильного заместителя. Обнаружено, что барьеры конформационных переходов ниже для сольватов 2-фенилзамещенного алюмолана (рисунок 2.10) чем для 3-фенилзамещенного аналога, поэтому, наблюдается усреднение сигналов в шкале времени ЯМР. Как видно из рисунка 2.10, данный металацикл в обоих ПС принимает конформацию *конверт*, как и 3-фенилзамещенный алюмолан **6**. Однако, в отличие от последнего, для которого разница между барьерами для ПС1 и ПС2 составляет  $\Delta\Delta G^\ddagger = 7.8$  кДж/моль (рисунок 2.4), данное значение для комплекса **12**·ТГФ составляет лишь  $\Delta\Delta G^\ddagger = 1.7$  кДж/моль (рисунок 2.10), что может давать дополнительный канал инверсии цикла. Длины

связей металл-углерод (кислород) в оптимизированной структуре комплекса **12**·ТГФ в конформации *twist*  $\lambda$  принимают следующие значения:  $d(\text{Al}-\text{C}^2(\text{Ph})) = 2.03 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Al}-\text{C}^5) = 2.00 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Al}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)) = 2.00 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Al}-\text{O}) = 2.03 \text{ \AA}$ .

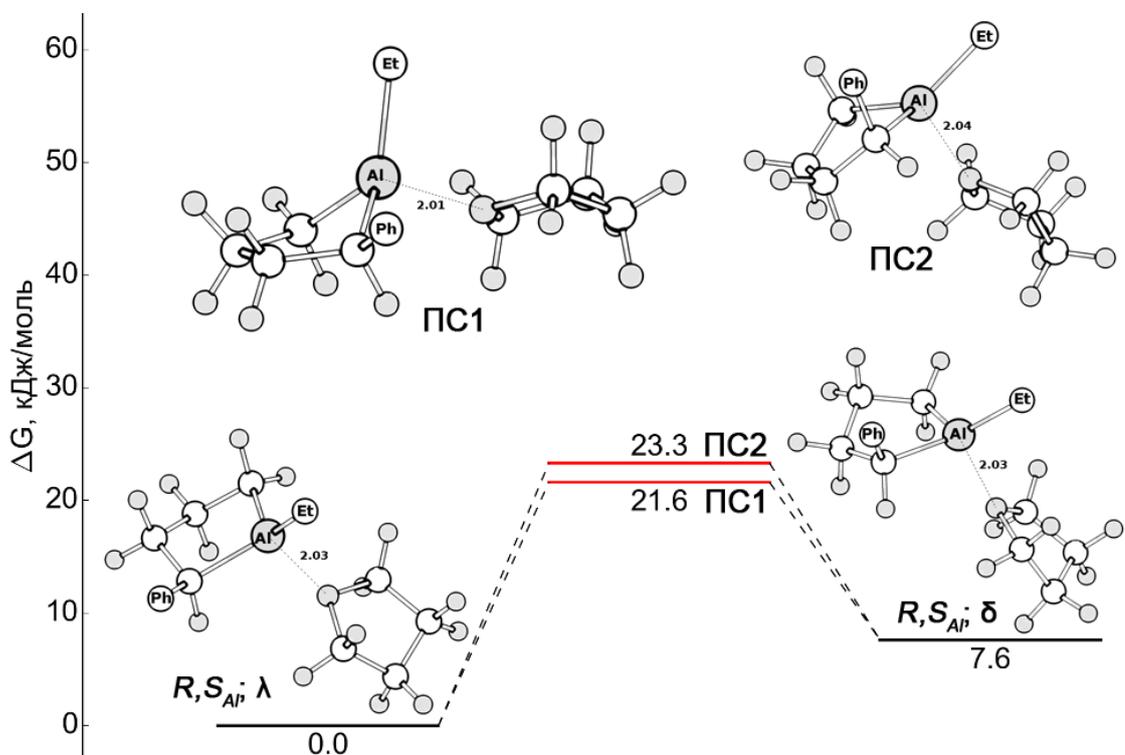


Рисунок 2.10 – Энергетическая диаграмма инверсии цикла в комплексе 1(*S*)-этил-2(*R*)-фенилалюмолана (**12**) с ТГФ

Были рассчитаны термодинамические параметры реакции специфической сольватации 2-фенилалюмолана с молекулами ТГФ, Et<sub>2</sub>O и пиридина с целью сравнения энергий формирования комплексов (таблица 2.7). Анализ полученных данных свидетельствует о том, что стабильность комплексов увеличивается в ряду **12**·Et<sub>2</sub>O < **12**·ТГФ < **12**·Py.

Таблица 2.7 – Рассчитанные термодинамические параметры реакции комплексообразования 1-этил-2(*R*)-фенилалюмолана (**12**) с молекулами ТГФ, Et<sub>2</sub>O и Py в стандартных условиях

Комплекс	Конфигурация; конформация	PBE/3ζ			MP2		
		ΔH°, кДж/моль	ΔG°, кДж/моль	ΔS°, Дж/(моль·К)	ΔH°, кДж/моль	ΔG°, кДж/моль	ΔS°, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>12</b> ·Et <sub>2</sub> O	<i>R,R</i> <sub>Al</sub> ; $\lambda$	-54.4	0.8	-185.0	-57.9	2.7	-203.2
	<i>R,R</i> <sub>Al</sub> ; $\delta$	-56.4	4.6	-204.4	-56.9	0.5	-192.4
	<i>R,S</i> <sub>Al</sub> ; $\lambda$	-57.6	-2.2	-185.9	-62.0	-5.0	-191.4

Продолжение таблицы 2.7

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>12·Et<sub>2</sub>O</b>	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; δ	-52.5	3.5	-187.7	-55.4	2.1	-193.0
	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; λ	-48.6	7.4	-187.7	-50.0	9.6	-199.9
	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; δ	-53.6	-4.0	-166.5	-56.8	-2.7	-181.6
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; λ	-58.2	-2.2	-187.8	-56.9	-3.9	-177.8
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; δ	-63.0	-7.9	-184.7	-62.5	-12.5	-167.9
<b>12·Py</b>	<i>R,R<sub>Al</sub></i> ; λ	-99.9	-45.9	-181.0	-95.2	-42.4	-177.0
	<i>R,R<sub>Al</sub></i> ; δ	-97.3	-45.0	-175.5	-93.3	-37.6	-186.9
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; λ	-91.2	-38.7	-176.1	-97.5	-33.8	-213.5
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; δ	-86.3	-26.5	-200.8	-89.5	-26.0	-212.8
	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; λ	-85.9	-32.0	-180.7	-88.1	-30.4	-193.6
	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; δ	-91.1	-39.3	-173.6	-96.2	-32.5	-213.7
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; λ	-97.2	-41.5	-186.7	-92.2	-36.9	-185.4
<b>12·ТГФ</b>	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; δ	-99.7	-46.0	-180.1	-94.0	-41.3	-176.7
	<i>R,R<sub>Al</sub></i> ; λ	-77.6	-20.8	-190.5	-78.0	-27.3	-170.2
	<i>R,R<sub>Al</sub></i> ; δ	-76.4	-17.9	-196.4	-77.0	-21.9	-184.9
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; λ	-67.0	-13.6	-179.1	-71.2	-14.4	-190.2
	<i>R,S<sub>Al</sub></i> ; δ	-63.1	-6.7	-189.1	-66.9	-7.7	-198.8
	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; λ	-62.5	-6.8	-186.9	-65.3	-6.6	-196.6
	<i>S,R<sub>Al</sub></i> ; δ	-68.1	-13.1	-184.5	-71.9	-13.9	-194.4
	<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; λ	-76.5	-17.8	-196.8	-75.8	-20.1	-186.7
<i>S,S<sub>Al</sub></i> ; δ	-78.0	-15.2	-210.5	-76.3	-25.1	-171.8	

Вывод, полученный на основе теоретических результатов, подтверждается данными спектроскопии ЯМР и согласуется с вышеупомянутым критерием варьирования химического сдвига в зависимости от прочности комплекса. Действительно, триплет для СН-2 проявляется в спектре ЯМР <sup>1</sup>H в пиридине при δ<sub>H</sub> = 1.01 м.д. (δ<sub>C</sub> = 14.4 м.д.), тогда как сигнал для того же протона в растворе ТГФ находится в более сильном поле, δ<sub>H</sub> = 0.85 м.д. (δ<sub>C</sub> = 13.2 м.д.).

Сравнение энергий формирования комплексов **12·Py** и **6·Py** показывает, что **12·Py** на ~12 кДж/моль (метод MP2) более стабилен. Данная тенденция справедлива и для других рассчитанных комплексов. Поэтому, ожидалось, что при соотношении 1:1 в пиридине, два диастереомера 2-фенилалюмолана также будут наблюдаться. Однако, в разбавленных растворах (~30% АОС), в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C наблюдается один набор сигналов из-за быстрого в шкале времени ЯМР динамического процесса эпимеризации.

Таким образом, конформационное поведение 2- и 3-замещенных алюмоланов различается.

Было показано теоретически, что *twist*-конформеры с *псевдо*-экваториальными и *псевдо*-аксиальными положениями заместителя стабильны. Однако замещение в положении 2 ведет к инверсии пятичленного цикла, в то время как циклический остов в 3-замещенных соединениях является более жестким и конформационное равновесие смещено в сторону энергетически предпочтительной *twist* формы с *псевдо*-экваториальным заместителем.

## 2.2 Исследование процессов самоассоциации 1-этил-2(3)-замещенных алюмоланов в неполярных и хлорсодержащих растворителях

Результаты, представленные в данном подразделе, опубликованы в журнале Journal of Organometallic Chemistry [81].

С целью выявления особенностей процессов самоассоциации пятичленных циклических АОС в данной главе обсуждаются спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$  известных 2- и 3-замещенных алюмоланов **2-12** (схема 2.1) в ароматических, хлорсодержащих и алифатических растворителях (толуол, бензол, хлористый метилен, циклогексил). Проведено также квантовохимическое моделирование процессов димеризации алюмоланов **1** и **12** в газовой фазе на DFT и MP2 уровнях.

### 2.2.1 Описание $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{27}\text{Al}$ ЯМР спектральных данных 1-этил-3-*n*-алкилалюмоланов в толуоле- $d_6$

В главе 2.1 сообщалось, что химические сдвиги углеродных атомов пятичленного каркаса для данного ряда алюмоланов в полярном растворителе, например ТГФ, соответствуют следующим значениям:  $\delta(\text{C-2}) \sim 13$  м.д.,  $\delta(\text{C-3}) \sim 42$  м.д.,  $\delta(\text{C-4}) \sim 36$  м.д.,  $\delta(\text{C-5}) \sim 6$  м.д. Сравнение этих результатов со спектральными данными ЯМР  $^{13}\text{C}$ , полученными в неполярных растворителях, показал существенные отличия спектральной картины. Так, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  3-алкилзамещенного модельного 1-этил-3-бутилалюмолана **2** в толуоле наблюдается множественное расщепление и значительное уширение сигналов каждого из углеродных атомов. На рисунках 2.11а и 2.11б представлен фрагмент спектра (область атомов С-3, С-4 и С-6) 3-бутилалюмолана **2**, иллюстрирующий данный эффект. Как видно из рисунка 2.11а, количество интенсивных сигналов, например, для атома С-4, составляет порядка шести. При этом, очевидно, существуют дополнительные сигналы с близкими химическими сдвигами (в результате чего происходит уширение), а также наборы сигналов меньшей интенсивности. Отнесение отдельных групп сигналов выполнено на основе двумерных экспериментов, а также

с учетом данных, полученных в полярных растворителях. Как следует из эксперимента HSQC (рисунок 2.12) для метиленовых групп углеродных атомов C-4, C-5 и C-2 пятичленного цикла в алюминакарбодикалах проявляется эффект диастереотопности протонов аналогично комплексам алюмоланов, образующихся в полярных растворителях, при этом для всех эндоциклических углеродных атомов наблюдается значительный разброс химических сдвигов расщепленных сигналов (~2.0 м.д.).

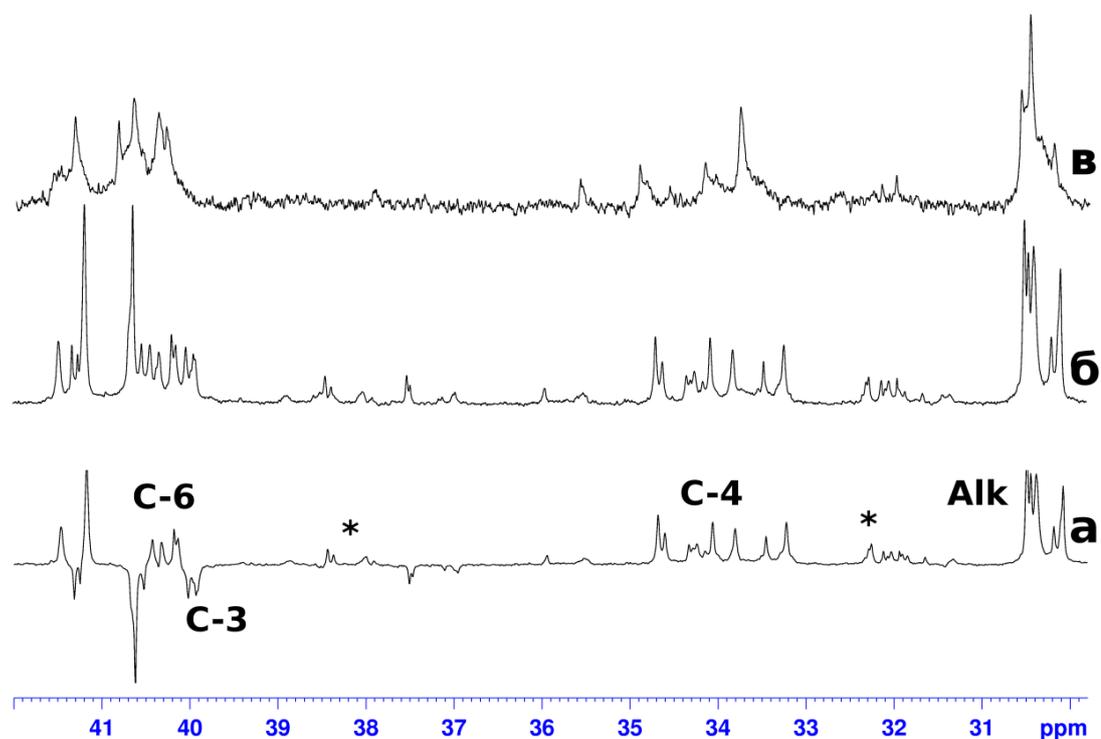


Рисунок 2.11 – Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  1-этил-3-бутилалюмолана **2** в толуоле (50% АОС): а) при  $T = 298\text{ K}$  (dept 135); б) при  $T = 298\text{ K}$ ; в) при  $T = 333\text{ K}$ . Символом \* обозначены минорные продукты карбальюминирования [152, 153]

Так, к группе сигналов атомов C-5, помимо сигналов близких к 6 м.д., следует отнести относительно сильнополюный уширенный сигнал при 3 м.д. Аналогично, две группы сигналов с разницей в химических сдвигах порядка 2.0 м.д. (11 и 13 м.д.) можно отнести к углеродному атому C-2. Сигналам углеродных атомов в области 9-10 м.д. соответствуют относительно более слабополюные протоны при  $\delta \sim 0.6$  м.д., которые не являются диастереотопными, поэтому отнесены к минорным продуктам [152, 153]. В результате, химические сдвиги атомов карбодикала находятся в следующих областях спектра:  $\delta(\text{C-2}) = 12.0\text{-}13.5$  м.д. и  $10.5\text{-}11.5$  м.д.,  $\delta(\text{C-3 и C-6}) = 39.8\text{-}41.8$  м.д.,  $\delta(\text{C-4}) = 33.0\text{-}35.0$  м.д.,  $\delta(\text{C-5}) = 5.5\text{-}6.6$  м.д. и  $3.6\text{-}4.1$  м.д. Сигналы бутильного заместителя проявляются в областях спектра, соответствующих сигналам *n*-бутильных групп (приложение А).

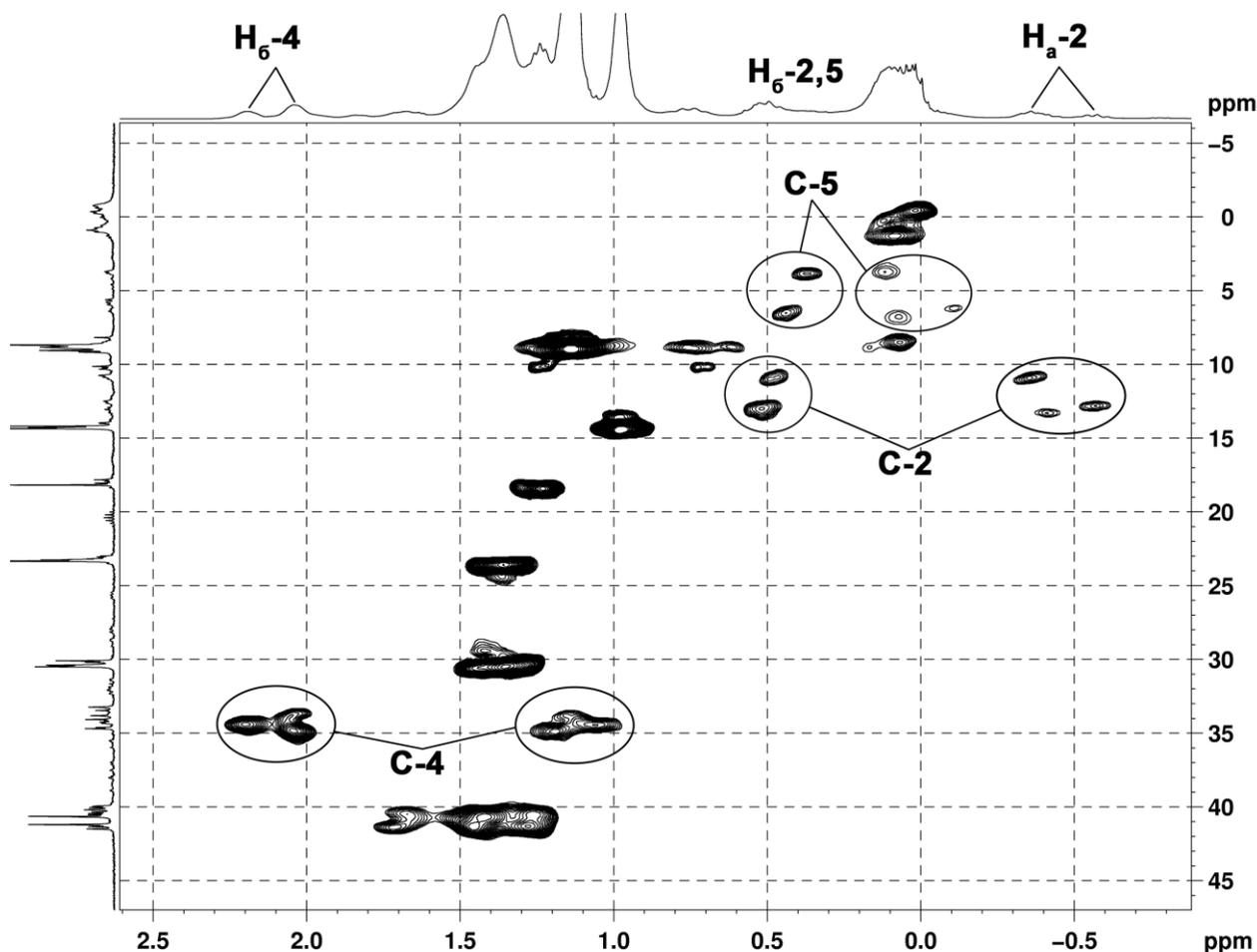


Рисунок 2.12 – Спектр HSQC 1-этил-3-бутилалюмолана **2** в толуоле

Сигналы протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  алюмолана **2** в толуоле также сильно уширены (рисунок 2.12). Характеристичным для одномерных спектров является наличие трех мультиплетов в отрицательной области спектра при  $\delta_{\text{H}}$  -0.1 м.д.,  $\delta_{\text{H}}$  -0.4 м.д. и  $\delta_{\text{H}}$  -0.6 м.д., соответствующих одному из диастереотопных протонов  $\text{CH}_{\text{a}-2}$  и  $\text{CH}_{\text{a}-5}$ , а также двух сигналов в слабом поле при  $\delta_{\text{H}}$  2.0 и  $\delta_{\text{H}}$  2.2 м.д. для  $\text{CH}_{\text{a}-4}$ . В спектре HSQC (рисунок 2.12) с ними коррелируют группы сигналов, соответствующих углеродным атомам C-2, C-5 и C-4, что, очевидно, свидетельствует о сложном составе самоассоциатов алюмоланов и обуславливает различную интенсивность сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ .

В спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  присутствует сигнал атома алюминия при 153 м.д., что соответствует области тетракоординированного атома алюминия [140]. Величина химического сдвига атома алюминия близка таковой для триалкилаланов, например, для  $\text{Et}_3\text{Al}$  [154], однако сигнал ЯМР  $^{27}\text{Al}$  алюмолана **2** значительно шире (рисунок 2.13б). По-видимому, уширение сигнала связано с низкой симметрией замещенных циклических алкилаланов, а также с возможными динамическими процессами в неполярной среде. В результате исследования спектральных параметров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  образца 1-этил-3-бутилалюмолана **2** в интервале температур 203-298 К (рисунки 2.13а и 2.13б) выявлено, что при понижении температуры до 260 К сигнал атома

алюминия сильно уширяется, а при 210 К не наблюдается вследствие значительного уширения. Данный эффект зафиксирован также в случае растворов алкилалюминия в неполярных растворителях, например, для три-*n*-бутилалюминия [155], для которых по низкотемпературным спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  установлена димерная форма ассоциатов.

С целью экспериментального подтверждения динамического характера процессов самоассоциации циклических АОС в толуоле было проведено исследование одномерных спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$  растворов соединения **2** при повышении температуры до 333 К. Как видно из рисунка 2.11в, спектр упрощается за счет коалесценции ряда сигналов. Одновременно в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  полуширина сигнала атома алюминия уменьшается (рисунок 2.13в) в сравнении со спектром ЯМР  $^{27}\text{Al}$ , полученным при комнатной температуре (рисунок 2.13б). Однако, дополнительный слабополюный сигнал, ожидаемый для трехкоординированного атома алюминия мономерной формы [140], не проявляется даже при 347 К. Аналогично, спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$  триэтилалюминия, также присутствующего в реакционной массе, в пределах температурного диапазона 298-383 К в толуоле практически не изменяется [156]. Таким образом, не удастся зафиксировать мономер алюмоалана с помощью спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$ , которая является подходящим методом для определения степени агрегации АОС в растворе, например, в случае алюминийсодержащих феноксидов [157]. Спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$  оказался показательным при обнаружении комплекса алюмоалана **2** с ТГФ в процессе дробного добавления электронодонорного растворителя ТГФ. Так, в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (рисунок 2.13г) одновременно наблюдаются два сигнала, из которых более слабополюный соответствует комплексу алюмоалана **2** с ТГФ.

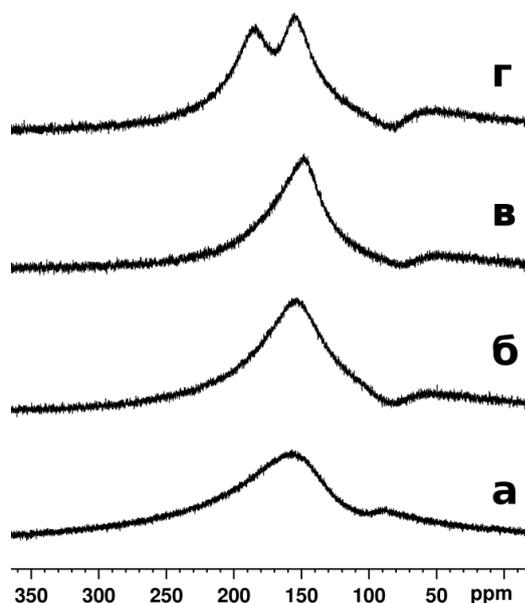


Рисунок 2.13 – Спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$  соединения **2** в толуоле: а) при  $T = 260$  К; б) при  $T = 298$  К; в) при  $T = 343$  К; г) при  $T = 298$  К с добавлением ТГФ (ТГФ:толуол = 1:1)

Добавление электронодонорного растворителя создает конкурирующий с самоассоциацией (предположительно димеризацией) процесс специфической сольватации между молекулой растворителя и атомом металлакарбонцикла (схема 2.6).

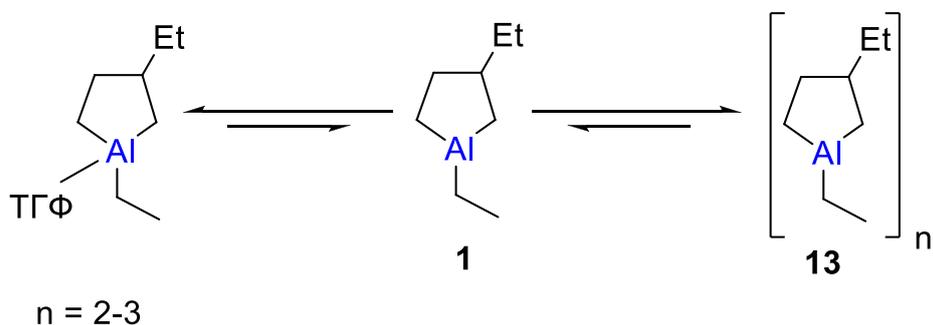


Схема 2.6

Полное разрушение ассоциатов **13** с образованием комплекса происходит в избытке ТГФ. Так, соответствующий спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  алюмолана **2** (рисунок 2.14в) полностью соответствует спектру комплекса в ТГФ, описанному в подразделе 2.1. Как видно из рисунков 2.14а и 2.14б, в процессе разбавления сигналы уширяются, их интенсивность уменьшается, что обусловлено наличием в растворе вышеописанных конкурирующих реакций. Следует отметить, что в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения **2** при концентрациях АОС 10%, 30%, 50% и 70% при комнатной температуре заметных отличий не наблюдается и раствор остается гомогенным во всем интервале концентраций.

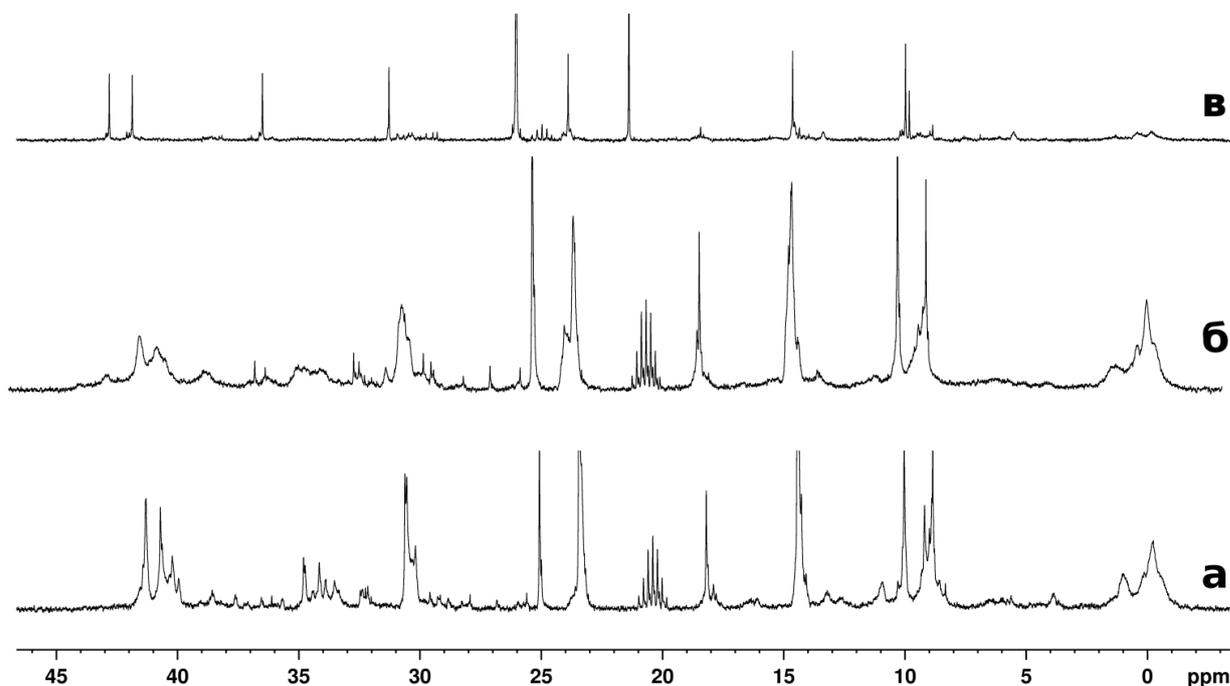


Рисунок 2.14 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  1-этил-3-бутилалюмолана **2** в процессе дробного добавления ТГФ: а) алюмолан **2** в толуоле (50% АОС); б) алюмолан **2** в толуоле + 30 мл ТГФ; в) соединение **2** в толуоле (10% АОС) + избыток ТГФ

Однако, в отличие от соединения **2**, гомологи 1-этил-3-гексилалюмолан **3** и 1-этил-3-октилалюмолан **4** ограниченно растворимы в толуоле и выпадают в осадок при концентрации  $\geq 30\%$  (соединение **3**) и  $\geq 15\%$  (соединение **4**), в то время как спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  этих трех 3-алкилзамещенных алюмоланов практически идентичны. Сравнение спектральных данных мультиядерной спектроскопии ЯМР для соединений **2-4** свидетельствует об одинаковом составе ассоциатов, для которых можно предположить димерную структуру по аналогии с ациклическими алкилаланами.

В связи с взаимным наложением сигналов образующихся димеров (ассоциатов) строгая идентификация их структуры с помощью спектроскопии ЯМР затруднена. С целью определения геометрии наиболее стабильных комплексов в следующем подразделе проведена оценка термодинамических и активационных параметров реакции димеризации алюмоланов на примере соединения **1** с помощью квантовохимических методов. Полученные теоретические данные будут полезны для интерпретации спектров ЯМР, в том числе полученных при низких температурах и в ходе экспериментов DOSY (приложение А).

### 2.2.2 Квантовохимическое моделирование димеризации на примере 1,3-диэтилалюмолана

При моделировании реакции самоассоциации 3-замещенного алюмолана **1** основной упор был сделан на изучении реакции димеризации, поскольку образование тримера является термодинамически невыгодным процессом при комнатной температуре. Так, при небольшом отрицательном значении изменения энтальпии в ходе реакции тримеризации ( $\Delta H^{298} = -26.0$  кДж/моль), оказалось, что изменение свободной энергии Гиббса больше нуля ( $\Delta G^{298} = 79.5$  кДж/моль). Оптимизированная структура тримера приведена в приложении В. При моделировании димеризации вследствие отсутствия симметрии в исходной молекуле были рассмотрены три возможные комбинации взаимодействия. В результате самоассоциации характерные для АОС мостиковые структуры могут образовываться как по связям Al-1 – C-2 и Al-1 – C-5 циклического остова, так и по связи Al-1 – C-6 ( $\text{CH}_2$ ) этильного заместителя. В результате реализации этих подходов может образоваться ряд региоизомеров **13** (схема 2.6), которые для удобства описания были объединены в семейства продуктов шести реакций (*1-6*) (схема 2.7). Так, под реакцией *1* подразумевается серия процессов димеризации вдоль связей Al-1 – C-2 и Al'-1 – C'-2 для обеих мономерных форм (обозначены как структуры  $A_{12}A_{12}$ ). Как видно из схемы 2.7, в таком случае мостиковая связь включает углеродный атом C-2, а относительное расположение пятичленных колец приводит к образованию *син*- и *анти*-региоизомеров. Различная конфигурация асимметрических центров при атоме C-3 относительно

друг друга в составе димера создает стереомеры, что увеличивает количество структур, которые требуется рассчитать. В реакции 2 взаимодействие происходит между связями Al-1 – C-2 и Al'-1 – C'-5 двух молекул (структуры  $A_{12}A_{15}$ ). При формировании мостиковой структуры, наряду с асимметрическим центром при C-3, возникает второй центр при атоме алюминия, поэтому в данном случае при описании стереохимии димеров была использована *R,S*-номенклатура для обозначения конфигурации заместителей при атоме металла. В реакции 3 участвуют связи Al-1 – C-2 и Al'-1 – C'-6 ( $CH_2$ ) 1,3-диэтилалюмолана **1** (структуры  $A_{12}A_{16}$ ), тогда как в реакции 4 мономерные формы координируются по связям Al-1 – C-5 и Al'-1 – C'-5 (структуры  $A_{12}A_{15}$ ). Также рассмотрены варианты образования димеров с мостикообразующими связями Al-1 – C-5 и Al'-1 – C'-6 по реакции 5 (структуры  $A_{15}A_{16}$ ). Кроме того, проведено моделирование взаимодействия между свободными Al- $CH_2$  связями этильного заместителя при атоме алюминия по реакции 6 (структуры  $A_{16}A_{16}$ ).

Для описания взаимного расположения метильных групп в составе мостиковых связей относительно плоскости четырехчленного цикла введены обозначения *цис* и *транс* (схема 2.7). Для некоторых комплексов, образующихся в реакции 6, мостик не является копланарным, поэтому для них были описаны энергетически близкие конформеры А и Б. Таким образом, в случае димерных продуктов реакций 2, 3 и 5 использовалась *R,S*-номенклатура для обозначения конфигурации заместителей при атоме металла, в то время как в продуктах реакций 1, 4, 6 атом металла ахирален, поэтому были применены обозначения *син* и *анти*.

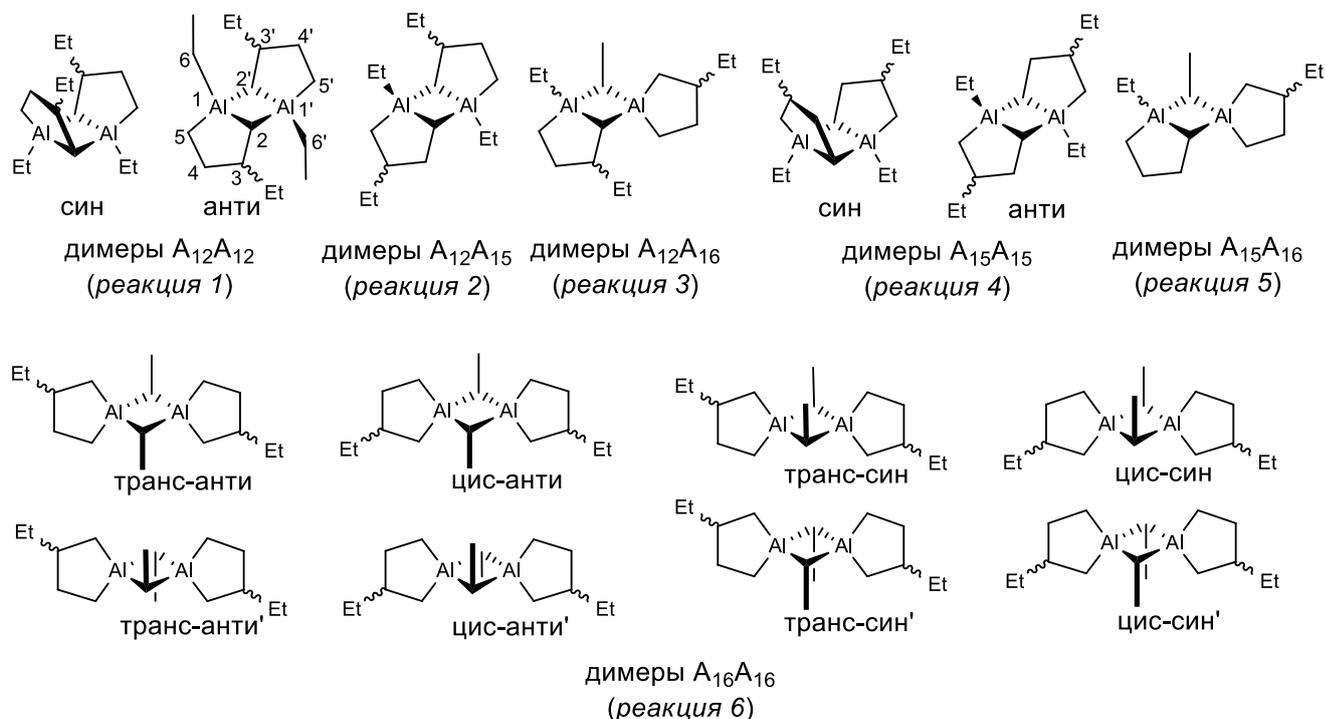


Схема 2.7

Кроме того, при моделировании необходимо принять во внимание конформационную вариативность пятичленного циклического фрагмента. В разделе 2.1 было показано, что для 3-алкил(арил)замещенных алюмоланов устойчивыми конформациями являются энергетически неэквивалентные *твист*-формы пятичленного кольца  $\delta$  и  $\lambda$ , из которых конформер с *псевдо*-экваториальным расположением заместителя при атоме С-3 является наиболее энергетически выгодным (схема 2.8). Как правило, это характерно также для известных из литературы термически стабильных *N,O*-хелатированных комплексов платины и палладия [72]. Однако, в составе димера из-за стерических эффектов может наблюдаться другой порядок распределения конформеров по энергии, поэтому были изучены структуры всех возможных конформеров  $\delta$  и  $\lambda$ .

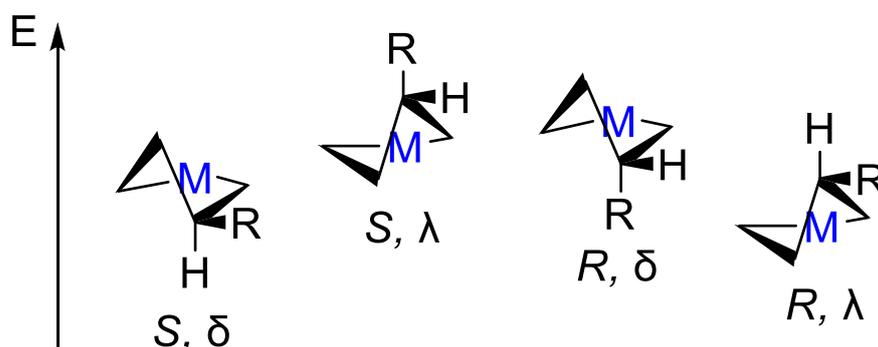


Схема 2.8

В результате, было проведено сканирование по координате реакции образования всех возможных димеров соединения **1**. Пришлось провести расчёты термодинамических параметров всей серии из 284 структур димерных форм (см. приложение Б) соединения **1**, так как различия между их энергиями образования оказались сопоставимы с энергетическими различиями между конформерами. Установлено, что реакции димеризации являются безбарьерными и экзотермическими. Однако, расчёт изменения свободной энергии Гиббса при 298 К показал, что в стандартных условиях самопроизвольно могут образовываться только 89 димеров, для которых  $\Delta G_f \leq 0$  [81]. Для представления в основном тексте данной работы выбраны только наиболее энергетически выгодные структуры (22 димера), при образовании которых значения изменения свободной энергии Гиббса (метод MP2) находятся в пределах  $-34.5 \leq \Delta G_f \leq -14.5$  кДж/моль (таблица 2.8, рисунок 2.15). Как следует из таблицы 2.8, при комнатной температуре преимущественно должны существовать стереоизомеры димеров, образующихся в реакциях 1, 2 и 4, в которых мостиковые связи формируются с участием связи металл–углерод пятичленного цикла, в то время как не реализуются продукты реакции 3, 5, 6 с участием ациклической этильной группы при атоме алюминия. Следует отметить, что результаты расчётов на MP2 и DFT уровнях близки (см. приложение Б).

Таблица 2.8 – Рассчитанные термодинамические параметры димеризации 1,3-диэтилалюмолана **1** в стандартных условиях

Номер реакции – номер димера	Стереохимия	PBE/3 $\zeta$			MP2		
		$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)
1-1	<i>син-rr-<math>\delta\delta</math></i>	-86.4	-29.2	-192.0	-91.6	-19.3	-242.4
1-2	<i>син-rs-<math>\delta\lambda</math></i>	-78.2	-19.8	-196.0	-79.9	-14.6	-219.0
1-3	<i>анти-sr-<math>\lambda\delta</math></i>	-87.3	-24.7	-210.1	-86.9	-27.4	-199.7
2-4	<i>rrrr-<math>\delta\delta</math></i>	-71.8	-10.1	-207.0	-68.2	-16.5	-173.4
2-5	<i>rrrs-<math>\delta\lambda</math></i>	-72.5	-11.1	-205.9	-71.8	-15.7	-188.4
2-6	<i>rsrr-<math>\delta\delta</math></i>	-88.4	-30.6	-193.8	-91.2	-25.9	-218.9
2-7	<i>rsrs-<math>\delta\lambda</math></i>	-78.7	-22.9	-186.9	-84.1	-19.8	-215.9
2-8	<i>rsrs-<math>\delta\delta</math></i>	-81.0	-24.8	-188.4	-83.3	-18.7	-216.8
2-9	<i>rssr-<math>\delta\lambda</math></i>	-81.5	-18.3	-212.2	-78.6	-27.9	-170.0
2-10	<i>rssr-<math>\delta\delta</math></i>	-81.7	-19.5	-208.9	-81.1	-22.9	-195.5
2-11	<i>rsss-<math>\delta\lambda</math></i>	-89.5	-27.3	-208.5	-92.3	-24.3	-228.1
2-12	<i>srrr-<math>\lambda\delta</math></i>	-85.6	-23.5	-208.4	-85.1	-22.4	-210.0
2-13	<i>srrs-<math>\lambda\lambda</math></i>	-82.9	-20.7	-208.8	-84.7	-17.7	-224.7
2-14	<i>srrs-<math>\lambda\delta</math></i>	-79.3	-16.0	-212.6	-75.9	-22.5	-179.4
2-15	<i>srsr-<math>\lambda\delta</math></i>	-83.1	-25.8	-192.0	-84.9	-23.0	-207.6
2-16	<i>srss-<math>\lambda\lambda</math></i>	-89.2	-33.0	-188.6	-91.9	-30.2	-206.9
2-17	<i>ssrr-<math>\lambda\delta</math></i>	-80.3	-21.6	-197.0	-82.5	-16.4	-221.6
4-18	<i>син-rr-<math>\delta\delta</math></i>	-88.0	-30.3	-193.6	-90.8	-29.2	-206.5
4-19	<i>син-rs-<math>\delta\delta</math></i>	-82.3	-25.8	-189.2	-87.2	-14.5	-243.8
4-20	<i>анти-rr-<math>\delta\delta</math></i>	-83.8	-22.4	-206.1	-80.6	-30.8	-167.2
4-21	<i>анти-sr-<math>\lambda\delta</math></i>	-88.7	-28.0	-203.4	-89.0	-34.5	-182.9
4-22	<i>анти-ss-<math>\lambda\delta</math></i>	-81.0	-17.9	-211.6	-80.5	-20.5	-201.4

Анализ геометрических параметров оптимизированных структур димерных форм, представленных на рисунке 2.14, показал, что длины связей Al-C в составе димеров заметно отличаются от соответствующих значений в мономере алюмолана, в котором все три связи Al-C имеют длину 2.00 Å. Так, в составе димера мостикообразующие ковалентные связи цикла Al-

$C_{цикл}$  (схема 2.7), связи Al-1 - C-2 и Al-1' - C-2' удлинены и варьируются в пределах 2.20-2.23 Å (рисунок 2.15, структура 1-3). Сопоставление длин связей с энергетическими характеристиками комплексов [81] показало, что наиболее стабильным димерным комплексам соответствуют структуры с максимальным удлинением связи Al- $C_{цикл}$ . Одновременно с этим, в металацикле остальные две связи Al-C укорачиваются до 1.98 Å (рисунок 2.15, структура 1-3). Кроме того, длина образующейся в процессе димеризации второй мостиковой связи Al- $C'_{цикл}$  (схема 2.7, связи Al-1 - C-2' и Al-1' - C-2) составляет порядка 2.13-2.15 Å, т.е. в структуре димера мостикообразующие связи не являются эквивалентными, в отличие от аналогичных связей в  $AlEt_3$  и  $AlMe_3$ . Ранее, подобный эффект удлинения мостикообразующей циклической связи наблюдался в димере 1-бромалюмола [158] в сравнении с мономером стерически нагруженного 1-мезилалюмола по данным рентгеноструктурного анализа [159].

Следует отметить, что практически одинаковым для всех систем остается расстояние между атомами металла. Так, в димере  $Al_2Me_6$  расстояние Al-Al составляет 2.606(2) Å [160], что близко к соответствующему значению в диалюминиевых соединениях (2.592(3) Å) [161], таких как  $Bbp(Br)Al-Al(Br)Bbp$  ( $Bbp = 2,6-[CH(SiMe_3)_2]_2C_6H_3$ ), и в 1-бромалюмоле (2.5881 Å) [158]. В интервале данных значений находится также расчётная величина  $d(Al-Al) = 2.59$  Å в димерах алюмолана **1**. По-видимому, на основании структурных особенностей димеров циклических систем, таких как алюмоланы и алюмолы, образующиеся связи следует интерпретировать в рамках мультицентрового связывания между атомами Al-1, Al'-1,  $C_{цикл}$ ,  $C'_{цикл}$  (схема 2.9) [162].

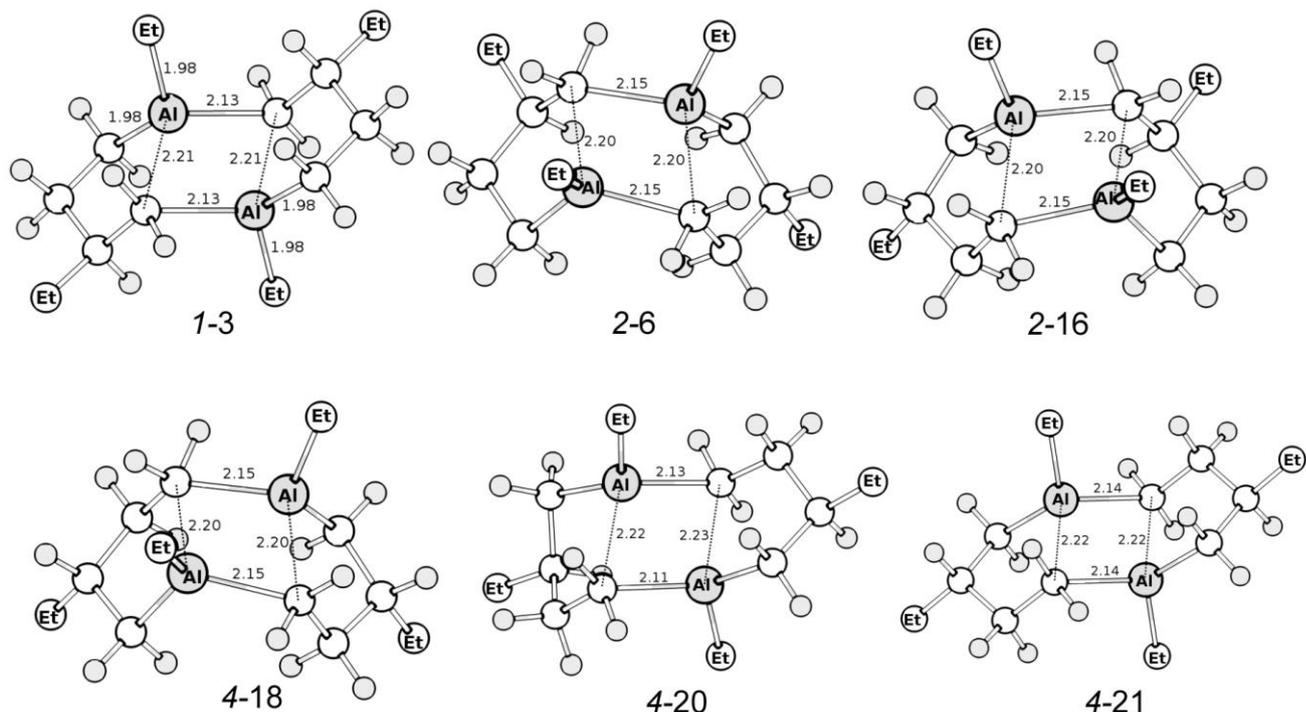


Рисунок 2.15 – Оптимизированные структуры выбранных наиболее энергетически выгодных димерных комплексов алюмолана **1** (расстояния между атомами приведены в Å)

Более того, последние исследования димера триметилалюминия методом рентгеновского рассеяния также показали, что связи в молекуле  $Al_2Me_6$  являются мультицентровыми со значительной долей ионного взаимодействия [163].

Таким образом, в алюмолане вместо лигандного обмена между этильными группами при атоме алюминия, предполагаемого по аналогии с триалкилаланами, наиболее вероятен процесс образования и распада димерных структур (например, димер 1-3 на схеме 2.9), которые можно рассматривать как диалюминий-*псевдо*-макрогетероциклы.

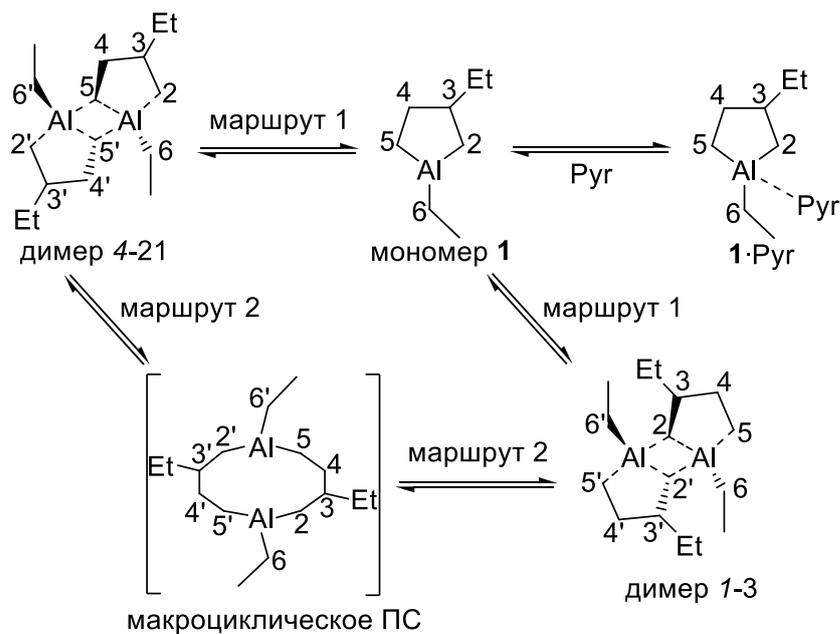


Схема 2.9

В десятичленных *псевдо*-циклах или димерах рассчитанная длина образующихся мостиковых связей между исходными мономерными формами Al-1 - C'-2 и Al-1' - C-2 (рисунок 2.15) сравнима с экспериментальным (2.14 Å) [151] и расчётными (2.14 Å [164] по методу MP2 и 2.16 Å [141] по методу PBE) длинами мостиковых связей в  $Al_2Me_6$ . При полном разрыве связей Al-1 - C-2 и Al-1' - C-2' теоретически может образоваться макрогетероцикл (схема 2.9), содержащий атомы трехкоординированного атома алюминия. Было проведено релаксированное сканирование значений энергии при увеличении длин связей Al - C-5 (Al' - C'-5) в димере 4-21 и установлено, что, когда длина данных связей составляет 3.27 Å, структура данного макроцикла оптимизируется как переходное состояние ( $\nu = 130i \text{ см}^{-1}$ ) между возможными изомерными комплексами 4-21 и 3-1 (рисунок 2.16).

Таким образом, обнаружено, что процесс изомеризации димеров алюмоланов теоретически может реализовываться не только согласно диссоциативному маршруту 1, но также через десятичленный металацикл по альтернативному маршруту 2 (схема 2.9). Сравнительный анализ расчётных термодинамических и активационных параметров реакций,

соответствующих двум маршрутам, показал, что маршрут 1 энергетически более предпочтителен. Так, барьер трансформации по маршруту 2 составляет 58.2 кДж/моль, в то время как реакция изомеризации через мономерную форму предполагает два последовательных безбарьерных процесса диссоциации и ассоциации, энергетический баланс между которыми определяется разностью между изменениями свободной энергии Гиббса при образовании димеров, которая в данном случае составляет 7.1 кДж/моль. Тогда изменение свободной энергии при изомеризации димеров (таблица 2.8) складывается из изменений свободной энергии в ходе последовательных процессов диссоциации одной структуры и образования другого изомерного димера. По маршруту 1 величина изменения свободной энергии Гиббса при диссоциации димеров не превышает 34.5 кДж/моль (таблица 2.8).

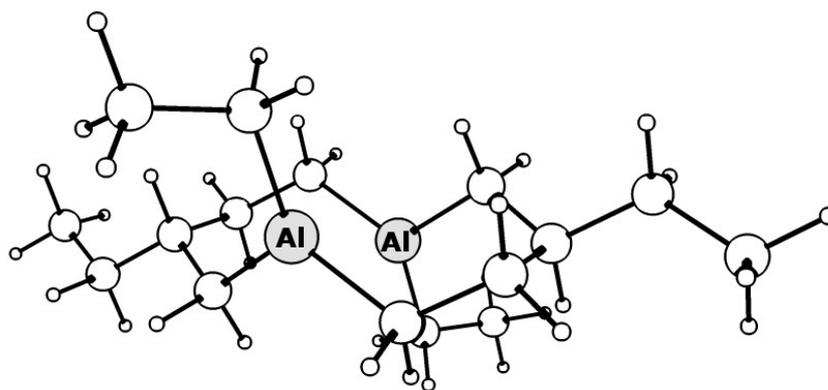


Рисунок 2.16 – Оптимизированная структура макроциклического переходного состояния при изомеризации димерных комплексов 4-21 и 1-3 алюминия **1**

Поскольку  $\text{AlEt}_3$  присутствует в смеси, может иметь место комплексообразование по реакции  $\mathbf{1} + \text{AlEt}_3 \leftrightarrow \mathbf{1} \cdot \text{AlEt}_3$ . Данный конкурирующий процесс также был рассчитан (таблица 2.9, приложение Г) с целью сравнения его термодинамических параметров с соответствующими величинами для реакции  $\mathbf{1} + \mathbf{1} \leftrightarrow \mathbf{13}$ .

Таблица 2.9 Рассчитанные термодинамические параметры (PBE/3 $\zeta$ ) реакций комплексообразования между 1,3-диэтилалюмоланом **1** и  $\text{AlEt}_3$  в стандартных условиях

Комплекс (тип реакции)	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)
$\mathbf{1} \cdot \text{AlEt}_3$ (1)	-67.2	-1.5	-220.4
$\mathbf{1} \cdot \text{AlEt}_3$ (2)	-59.4	0.4	-200.5
$\mathbf{1} \cdot \text{AlEt}_3$ (3)	-66.4	-0.7	-220.4
$\mathbf{1} \cdot \text{AlEt}_3$ (4)	-69.9	-2.7	-225.2
$\mathbf{1} \cdot \text{AlEt}_3$ (5)	-43.1	21.7	-217.5

Как видно из таблицы 2.9,  $\Delta G^\circ$  образования комплексов  $1 \cdot AlEt_3$  лежит в диапазоне от -2.7 до 21.7 кДж/моль, т.е. данный процесс термодинамически менее выгоден, чем димеризация алюмоланов по реакции  $1+1 \leftrightarrow 13$ . Таким образом, при интерпретации спектров ЯМР можно не принимать во внимание комплексы алюмоланов с  $AlEt_3$ , присутствующим в растворе.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе димеризации 3-алкилзамещенных алюмоланов образование мостиковой связи Al-C становится возможным вследствие ослабления связи Al-C<sub>цикл</sub> в обоих мономерах, при этом атом алюминия согласно спектрам ЯМР  $^{27}Al$  является тетракоординированным. Значительного перераспределения электронной плотности с разрушением Al-C<sub>цикл</sub> связи не происходит, очевидно, вследствие нестабильности образующегося димерного комплекса и обратимости реакции. Наиболее устойчивые структуры димеров, представленные в таблице 2.8, можно предложить в качестве возможных кандидатов в преобладающие формы димеров, проявляющиеся в спектрах ЯМР  $^{13}C$  алюмоланов **2**, **3** и **4** в толуоле.

### 2.2.3 Интерпретация $^1H$ , $^{13}C$ , $^{27}Al$ ЯМР спектральных данных

Полученные теоретические данные были сопоставлены с результатами ЯМР-эксперимента. Теоретические результаты хорошо описывают экспериментальную картину в спектрах ЯМР, в которых наблюдается смесь стереоизомерных димерных комплексов. Очевидно, что для каждого димера в спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  проявляются усреднённые сигналы атомов, принадлежащих различным структурам, поскольку величины энергии их образования невелики и составляют  $\sim -34.5$  кДж/моль. Так, в случае смещения равновесия в сторону образования димеров в спектрах ЯМР  $^{13}C$  вследствие отсутствия симметрии димерных структур должны были бы наблюдаться сигналы одинаковой интенсивности для магнитно-неэквивалентных углеродных атомов каждого из мономеров с близкими химическими сдвигами. Следовательно, следует ожидать существования быстрого в шкале времени ЯМР обмена по схеме 2.9 для каждой из реакций серии 1, 2 и 4. Вследствие быстрых в шкале времени ЯМР обменных процессов и/или близких размеров ассоциатов, эксперимент DOSY не показывает различающиеся по коэффициенту диффузии формы АОС, соответствующие мономеру и димеру. Тогда, количество сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}C$  определяется количеством димерных структур в растворе, а интенсивность сигналов определяется равновесной концентрацией каждого димера. Вероятно, наблюдаемые в спектрах ЯМР  $^{13}C$  сигналы малой интенсивности относятся к слабым комплексам, имеющим незначительную равновесную концентрацию, например, те для которых свободная энергия образования варьируется в пределах  $-14.7 \leq \Delta G_r \leq 0.0$  кДж/моль, вследствие

чего можно ожидать разрушения этих структур при нагревании. По-видимому, димеры, образующиеся в результате реакций 3, 5 и 6, не наблюдаются в шкале времени ЯМР при комнатной температуре. По причине малой стабильности димеров при добавлении избытка ТГФ (эксперимент описан в подразделе 2.2.1) или пиридина происходит комплексообразование мономерной формы с молекулой электронодонорного растворителя.

С целью корректного отнесения структур ассоциатов, были проведены сравнение расчётные химические сдвиги углеродных атомов в димерной и мономерной формах и оценка возможного смещения сигналов атомов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (таблица 2.10).

Таблица 2.10 – Рассчитанные методом РВЕ/3 $\zeta$ , химические сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$  для углеродных атомов, непосредственно связанных с атомом алюминия, на примере мономера, пиридинового комплекса и двух димеров алюмолана **1**

Соединение	$\delta^{13}\text{C}$ , м.д.					
	C-2	C-5	C-6	C-2'	C-5'	C-6'
Мономер <b>1</b>	18.0	15.0	11.1	-	-	-
Мономер <b>1</b> · Ру	26.6	13.1	3.7	-	-	-
Димер 4-21	18.2	12.8	5.0	18.3	12.8	4.9
Димер 1-3	23.5	8.8	4.4	23.5	8.8	4.4

Так, экспериментально наблюдаемые химические сдвиги алюмолана **2** в пиридине, составили именно ~ 13 м.д. (C-2), ~ 5 м.д. (C-5), ~ 0.5 м.д. (C-6) [165], что хорошо согласуются с расчётными среднеарифметическими значениями химических сдвигов между мономером **1** и комплексом **1**·Ру с учётом систематической ошибки ~ (-7) м.д. для метода РВЕ/3 $\zeta$  [166]. Корректное подтверждение экспериментальных данных позволяет провести анализ представленных в таблице 2.10 значений химических сдвигов углеродных атомов, находящихся в  $\alpha$ -положении по отношению к атому металла, в димерах, образованных с участием циклических связей Al – C-5 (4-21) и Al – C-2 (1-3). Как видно из таблицы 2.10, разброс химических сдвигов для одного и того же атома углерода, но в составе различных димеров, может достигать порядка 5 м.д. Кроме того показано, что в случае алюмолана **1** для димера типа 4-21 (связывание по незамещенной стороне металлацикла) сигнал углеродного атома C-2 должен быть более слабопольным по сравнению с димером типа 1-3 (связывание по замещенной стороне циклана).

Следует отметить, что неэквивалентность терминальных и мостиковых групп в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , где мостиковые углеродные связи находятся в более слабом поле относительно терминальных, характерна для низкотемпературных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  димеров

ациклических алкилаланов, таких как трициклопропилалюминий  $Al_2(\text{цикло-}C_3H_5)_6$  [167] или  $Al_2Et_6$  [87]. На основе полученных данных можно сделать вывод, что рассматриваемые димерные структуры (таблица 2.8) присутствуют в равновесной смеси при комнатной температуре; так, например, для атома С-2 наблюдаются сразу две группы сигналов при 15 и 12 м.д., различающиеся на  $\sim 3$  м.д. (рисунок 2.12). Чтобы замедлить обмен в циклических системах были сняты спектры ЯМР  $^{13}C$  при варьировании температуры в интервале 203-293 К (рисунок 2.17).

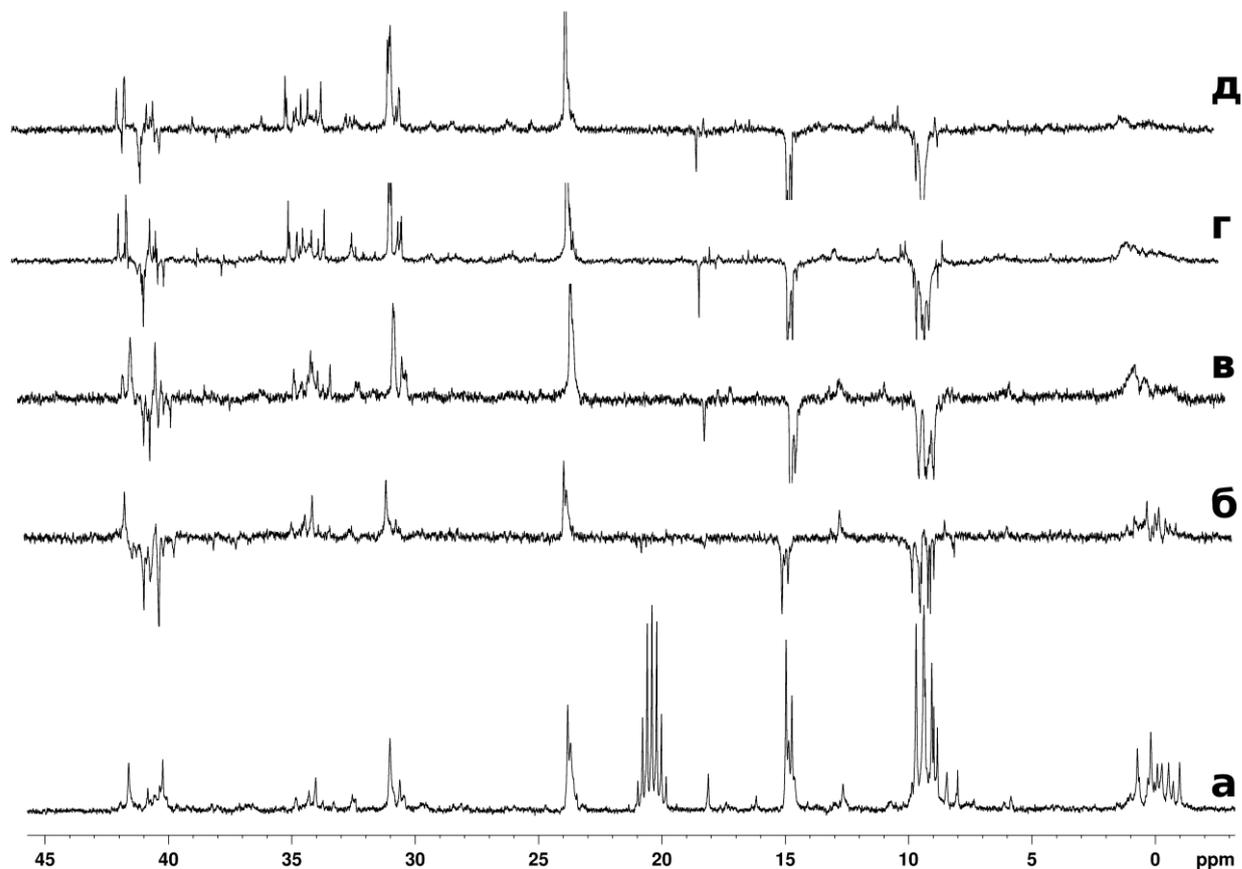


Рисунок 2.17 – Спектры ЯМР  $^{13}C$  алюмоалана **2**: а) при  $T = 203$  К; б) при  $T = 203$  К (dept 135); в) при  $T = 263$  К (dept 135); г) при  $T = 273$  К (dept 135); д) при  $T = 293$  К (dept 135)

Как следует из рисунка 2.17, при понижении температуры от 298 К до 203 К в спектре ЯМР  $^{13}C$  (контроль также по данным эксперимента HSQC, см. приложение А) происходит коалесценция сигналов углеродных атомов С-3, С-4 и С-6 алюмоалана **2**, но при этом одновременно возрастает число сигналов в сильнополюсной области спектра, которые соответствуют фрагменту  $AlCH_2CH_3$ . Полученные результаты свидетельствуют о том, что при 203 К сигналы углеродных атомов двадцати двух предложенных наиболее выгодных комплексов (таблица 2.8), структура которых является асимметричной, значительно уширяются и накладываются друг на друга, поэтому в спектре практически не проявляются (рисунок 2.17а). С другой стороны, при пониженной температуре преобладают димерные формы симметричной

структуры, по-видимому, образующиеся по реакции **б**. Данные низкоэнергетические димеры, а также комплексы алюмоалана с  $\text{AlEt}_3$ , согласно рассчитанным значениям свободной энергии Гиббса, становятся термодинамически стабильными при  $T = 203 \text{ K}$  [81].

Систематический анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  изучаемого ряда соединений в толуоле показал, что эффект самоассоциации в пятичленных системах, проявляющийся в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  в виде увеличения количества сигналов каждого из углеродных атомов, характерен для всего ряда соединений (приложение А). Разветвленная структура заместителя при атоме углерода С-3 (алюмолан **5**) вызывает уменьшение количество наблюдаемых сигналов атомов углерода, очевидно, вследствие стерического эффекта.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  1-этил-3-фенилалюмолана **6**, из-за образования смеси региоизомерных продуктов в реакции каталитического ( $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ ) циклоалюминирования стирола, зафиксирован также 2-замещенный изомер **12** (схема 2.1). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  смеси 2- и 3-фенилзамещенных алюмоланов в неполярной среде наблюдается увеличение количества сигналов, по-видимому, вследствие наличия смешанных димерных форм. Для того, чтобы сравнить термодинамическую стабильность димеров 2-замещенных алюмоланов, были рассчитаны термодинамические параметры реакций димеризации с участием метallocикла **12**. Оказалось, что фенильный заместитель во втором положении мешает эффективному образованию димеров с участием циклической связи Al-1 - C-2 (реакции **1**, **2** и **4**), поскольку изменение свободной энергии Гиббса при их образовании имеет положительное значение. Только димеры, которые безбарьерно образуются исключительно по незамещенной стороне циклана (по связи Al-1 - C-5), являются стабильными при комнатной температуре (таблица 2.11).

Таблица 2.11 – Рассчитанные термодинамические параметры некоторых реакции димеризации 1-этил-2-фенилалюмолана **12** в стандартных условиях

Номер реакции – номер димера	Стереохимия	PBE/3ζ			MP2		
		$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)
1-1	анти-sr-λλ-ee	-57.2	12.0	-232.0	-47.7	-2.3	-152.2
1-2	анти-sr-λδ-ee	-59.8	6.7	-222.8	-50.4	-6.1	-148.3
1-3	син-rr-δδ-ee	-60.6	9.9	-236.4	-47.6	-6.8	-136.9
2-4	rsrr-λδ	-63.7	6.2	-234.4	-53.5	-7.2	-155.5
2-5	rsrr-δδ	-67.3	1.5	-230.9	-57.1	-9.2	-160.5
2-6	rsrs-δλ	-62.6	8.2	-237.7	-48.0	-5.3	-143.3

Продолжение таблицы 2.11

Номер реакции – номер димера	Стереохимия	PBE/3 $\zeta$			MP2		
		$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)
3-7	rsrs- $\lambda\lambda$	-46.5	22.6	-231.9	-36.2	8.4	-149.5
3-8	rssr- $\lambda\delta$	-45.8	25.1	-238.1	-29.7	3.0	-109.7
3-9	sssr- $\delta\lambda$	-44.4	25.6	-234.8	-30.2	9.7	-134.1
4-10	анти-rr- $\delta\delta$	-90.0	-25.3	-217.1	-80.4	-39.5	-137.3
4-11	анти-sr- $\lambda\delta$	-95.9	-29.7	-222.1	-89.3	-39.3	-167.7
4-12	син-rr- $\delta\delta$	-92.5	-31.6	-204.3	-85.4	-35.4	-167.9
5-13	rsrr- $\delta\delta$	-69.1	-10.1	-197.7	-61.8	-15.1	-156.7
5-14	rsrs- $\delta\lambda$	-72.7	-8.2	-216.4	-59.3	-13.9	-152.4
5-15	ssrs- $\lambda\lambda$	-72.8	-6.2	-223.3	-58.7	-15.3	-145.6
6-16	rr- $\delta\delta$ -цис-анти'-Б	-49.4	14.5	-214.2	-46.4	9.7	-188.2
6-17	rr- $\delta\delta$ -цис-син'-Б	-44.9	22.6	-226.6	-35.2	8.2	-145.7
6-18	rs- $\delta\lambda$ -цис-син'-Б	-46.6	16.3	-210.9	-42.1	9.5	-173.0

При комбинации мономеров 2- и 3-замещенных алюмоланов по реакциям 1, 2, 5 количество изомеров возрастает до ста семи, поэтому в экспериментальной части наряду с отдельными узкими сигналами ЯМР  $^{13}\text{C}$  перечислены также ряд областей уширенных сигналов с близкими химическими сдвигами, структуры которых описаны в приложении А. При добавлении пиридина, спектры соответствующих комплексов алюмоланов с пиридином наблюдаются как для 3-фенилзамещенных, так и для 2-фенилзамещенных производных.

Эффект самоассоциации в толуоле, а также специфической сольватации в случае добавления пиридина, повторяются для функционально замещенных алюмоланов **8** и **11**. Это свидетельствует об аналогичных динамических процессах, происходящих в толуольных растворах. Данные спектроскопии ЯМР для комплекса **11**•ТГФ приведены в недавней публикации [168]. Следует отметить, что при повышении температуры коалесценция сигналов в спектре 3-метилсилильного производного алюмолана происходит уже при 333 К, что свидетельствует об относительно большей скорости динамических процессов самоассоциации по сравнению с алкилзамещенными алюмоланами.

### 2.2.4 Спектры ЯМР и сольватация алюмоланов в дихлорметане и циклогексане

Согласно полученным данным, алюмоланы склонны к самоассоциации в неполярных средах, что продемонстрировано на примере ароматических растворителей. Однако, в хлорсодержащих растворителях, можно предположить существование конкурирующих процессов комплексообразования атома металла с молекулой растворителя; поэтому, кроме спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$  алюмоланов **2** и **7** в толуоле, были сняты также спектры ЯМР в дихлорметане ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Сравнение спектральных параметров ЯМР растворов алюмоланов в дихлорметане и циклогексане показало их идентичность. Так, в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  количество и положение сигналов неизменно, также как полуширина и химический сдвиг сигнала атома алюминия в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$ . На этом основании можно сделать вывод, что в неполярных и хлорсодержащих средах процессы димеризации алюмоланов значительно преобладают над сольватационными процессами. Экспериментальные наблюдения вполне согласуются с результатами теоретических расчётов термодинамических параметров образования возможных комплексов алюмолана **1** с дихлорметаном. Так, были рассмотрены комплексы состава 1:1 с различной ориентацией молекулы хлоралкана относительно связей Al-C алюмолана (рисунок 2.18, таблица 2.12).

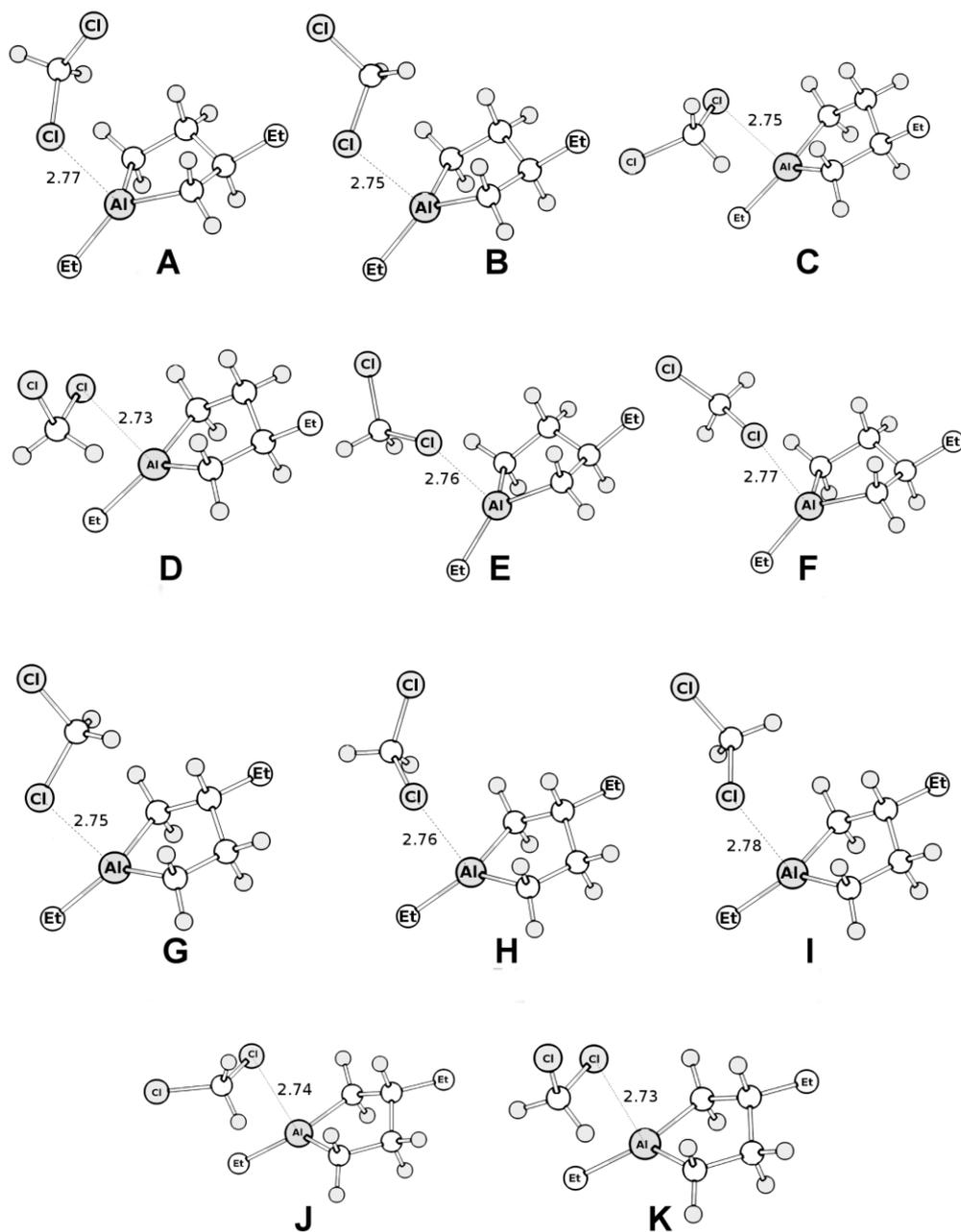
Расчётные значения термодинамических параметров процесса сольватации, представлены в таблице 2.12, согласно которым данная реакция является экзотермической, хотя и менее выгодной по сравнению с димеризацией (см. таблицу 2.8). Однако, на абсолютное значение и знак изменения свободной энергии Гиббса существенное влияние оказывает энтропийный фактор; вследствие чего, сольватация не является самопроизвольным процессом при комнатной температуре. Аналогичные выводы сделаны авторами, исследовавшими данный процесс на примере триметилалюминия [164].

Таблица 2.12 – Термодинамические параметры реакций комплексообразования алюмолана **1** с дихлорметаном в стандартных условиях, рассчитанные методом РВЕ/3 $\zeta$

Конформер	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)
<b>A</b>	-10.7	30.1	-136.9
<b>B</b>	-11.5	29.4	-137.1
<b>C</b>	-11.4	27.8	-131.5
<b>D</b>	-11.6	28.5	-134.4
<b>E</b>	-11.4	29.2	-136.3
<b>F</b>	-11.5	30.6	-141.2

Продолжение таблицы 2.12

Конформер	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)
<b>G</b>	-11.4	28.5	-133.9
<b>H</b>	-11.1	30.5	-139.4
<b>I</b>	-11.7	28.7	-135.6
<b>J</b>	-11.1	27.9	-130.9
<b>K</b>	-11.4	28.7	-134.6

Рисунок 2.18 – Оптимизированные структуры конформеров комплекса  $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Обнаружено, что изменение полуширины сигналов атома алюминия в спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  алюмоалана **2** в циклогексане в температурном интервале 298-333 К близки полученным результатам в ароматическом растворителе. С учётом полученных данных можно сделать вывод о том, что скорость мономер-димерного равновесия не зависит от природы растворителя, что согласуется с ранее опубликованными данными исследования триэтилалюминия с помощью спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  [169].

### 2.3 Квантовохимическое изучение реакции циклоалюминирования $\alpha$ -олефинов с помощью $\text{AlEt}_3$ в присутствии катализатора $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$

Результаты, представленные в данном подразделе, опубликованы в журналах *Journal of Organometallic Chemistry* и *Organometallics* [170, 171].

Ранее с помощью методов спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа было установлено, что реакция  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  с  $\text{AlEt}_3$  приводит к образованию ряда биметаллических комплексов, в том числе комплексов **14**, **15**, **17** [172-179] (схема 2.10). Более того, реакция дихлорида  $\eta^5$ -циклопентадиенил- $\eta^5$ -(1-неометил-4,5,6,7-тетрагидроинденил)циркония ( $\text{CpCp}'\text{ZrCl}_2$ ) с  $\text{AlEt}_3$  в аналогичных условиях дает диастереомеры комплекса  $[\text{CpCp}'\text{ZrEt}(\mu\text{-Cl})\cdot\text{AlEt}_3]$  (**14a**) в соотношении 1.6:1, а также циклический пятичленный биметаллический гидридный комплекс  $\text{CpCp}'\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2)$  (**16b**) в диастереомерном соотношении 10:1 [180]. Подобные пятичленные гидридные интермедиаты зафиксированы в реакции  $\text{L}_2\text{ZrCl}_2$  ( $\text{L} = \text{CpMe}$ ,  $\text{CpMe}_5$ ,  $\text{Ind}$ ) с  $\text{AlEt}_3$  [181]. Показано, что в качестве активного интермедиата реакции каталитического циклоалюминирования терминальных алкенов может выступать циклический пятичленный биметаллический  $\text{Zr,Al}$ -комплекс **15** [178, 179]. Кроме того, Негиши (E-i. Negishi) предложил данный комплекс в качестве ключевого интермедиата реакции каталитического циклоалюминирования алкинов [176].

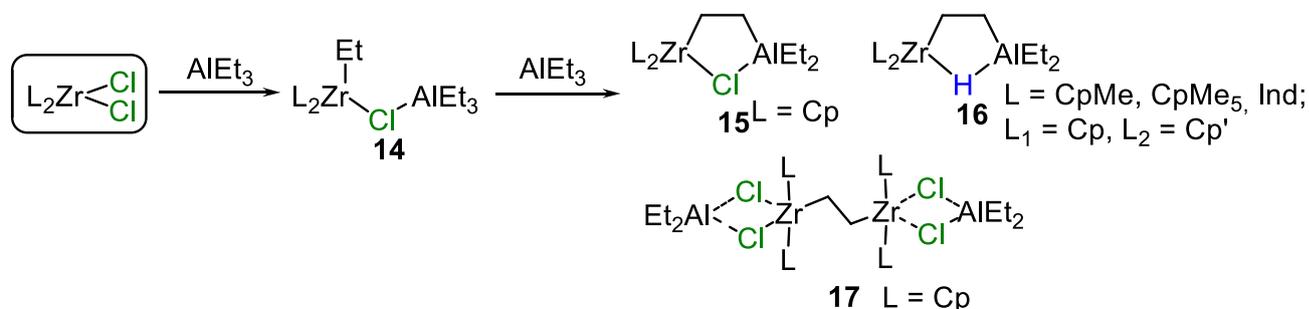


Схема 2.10

Интересной особенностью циклоалюминирования является тот факт, что региоселективность реакции зависит от структуры исходного алкена [165]. Так,

циклоалюминирование линейных терминальных алкенов приводит к образованию исключительно 3-замещенных алюмоланов [73, 79, 127], в случае же участия в реакции стирола образуется смесь 2- и 3-фенилзамещенных пятичленных циклических АОС [76] (схема 2.11). Более того, в качестве побочных продуктов в минорных количествах были зафиксированы также 1-этил-2,4-дифенилалюмолан (**21**, ~15%), 1-этил-2,5-дифенилалюмолан (**20**, ~3%) и 1-этил-2-фенилалюминациклопропан (**22**, ~7%). Схожая зависимость региоселективности от структуры алкена наблюдалась при формировании цирконациклопентановых структур [182]. Вероятно, причину зависимости региоселективности каталитического циклоалюминирования от структуры исходного алкена следует искать в механизме реакции.

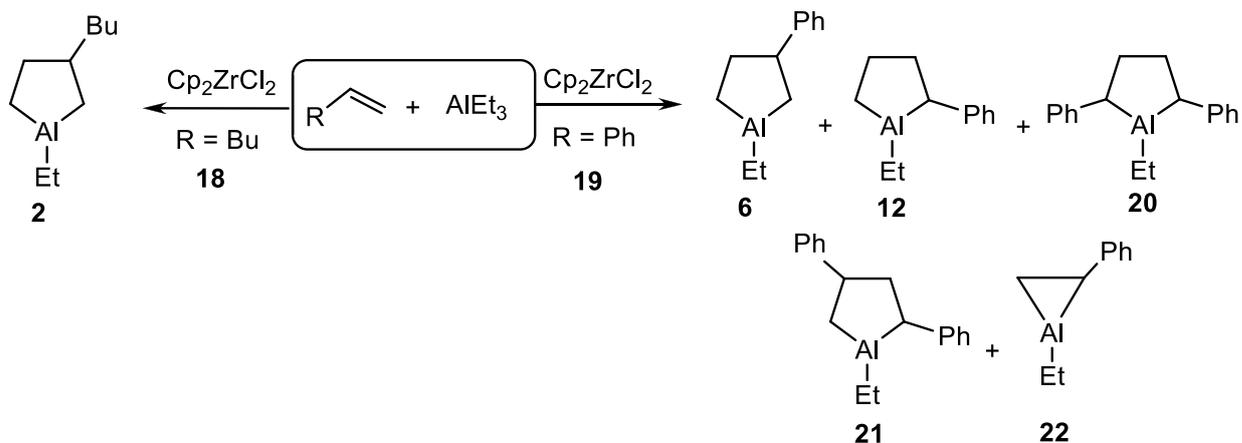


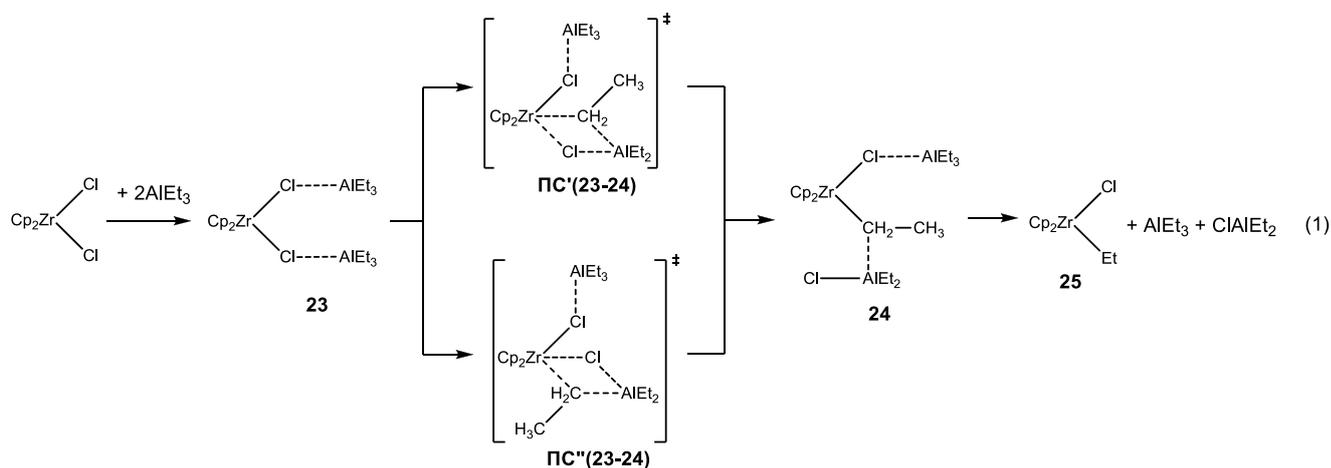
Схема 2.11

По-прежнему множество существенных аспектов механизма реакции каталитического циклоалюминирования терминальных алкенов остаются невыясненными. В том числе процессы образования Zr,Al-биметаллических комплексов в ходе взаимодействия цирконоцендихлорида и AlEt<sub>3</sub>, структура каталитически активных центров и их взаимодействие с алкенами, факторы, определяющие региоселективность реакции, образование побочных продуктов, вероятное участие комплексов **16** и **17** в качестве каталитически активных центров. Таким образом, целью данного исследования является теоретическое изучение механизма реакции каталитического циклоалюминирования на DFT уровне с использованием функционалов PBE и M06-2X.

### 2.3.1 Лигандный обмен между Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и AlEt<sub>3</sub>

Согласно экспериментальным данным на начальном этапе реакции циклоалюминирования олефинов происходит  $\sigma$ -лигандный обмен между цирконоцендихлоридом и триэтилалюминием, в результате которого возможно образование Cp<sub>2</sub>ZrEtCl и Cp<sub>2</sub>ZrEt<sub>2</sub> [174-179]. Как следует из схемы 2.12, теоретически возможны два подхода молекулы АОС к молекуле катализатора: (i)

фронтальный между атомами хлора через ПС'(22-24); (ii) подход с внешней стороны одной из связей Zr-Cl через (ПС''(23-24)). При этом в качестве предреакционного взят комплекс цирконоцендихлорида с двумя молекулами AlEt<sub>3</sub>, которому на ППЭ реакции соответствует локальный минимум (рисунок 2.19). Установлено, что координация АОС предпочтительна с фронтальной стороны, поскольку свободная энергия Гиббса активации данного пути (ПС'(23-24)) на 16.1 кДж/моль меньше по сравнению с маршрутом, проходящим через ПС''(23-24).



Изменение свободной энергии Гиббса в процессе трансформации **23**→**24** и последующем распаде комплекса **24** до цирконоценэтилхлорида **25**, триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида составляет 19.6 кДж/моль (рисунок 2.19).



Рисунок 2.19 – Энергетическая диаграмма лигандного обмена между Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и AlEt<sub>3</sub> (энергия невзаимодействующих молекул принята за точку отсчета)

Далее были оценены энергетические параметры замены атома хлора в образовавшемся цирконоценэтилхлориде **25** на еще одну этильную группу, также с учетом двух различных вариантов подхода (схема 2.13, рисунок 2.20).

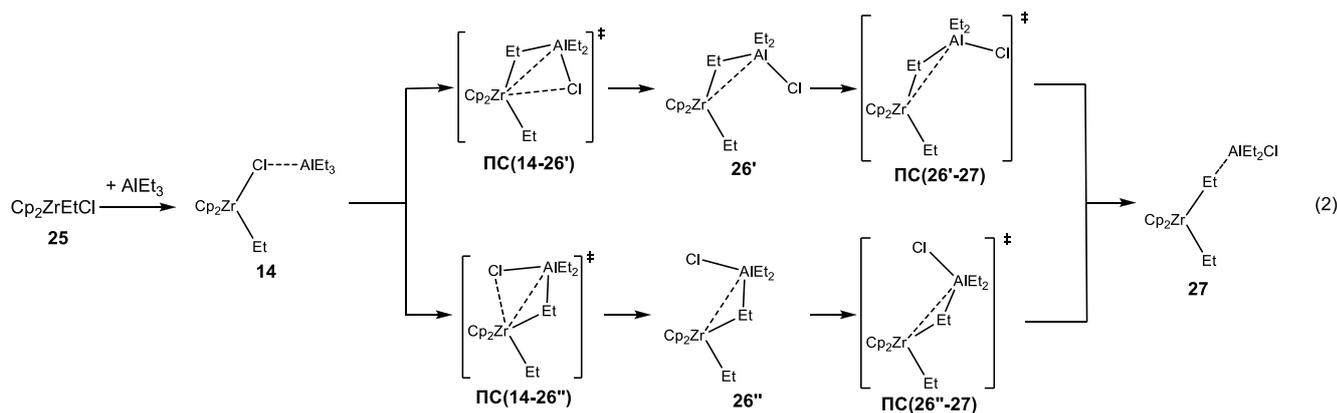
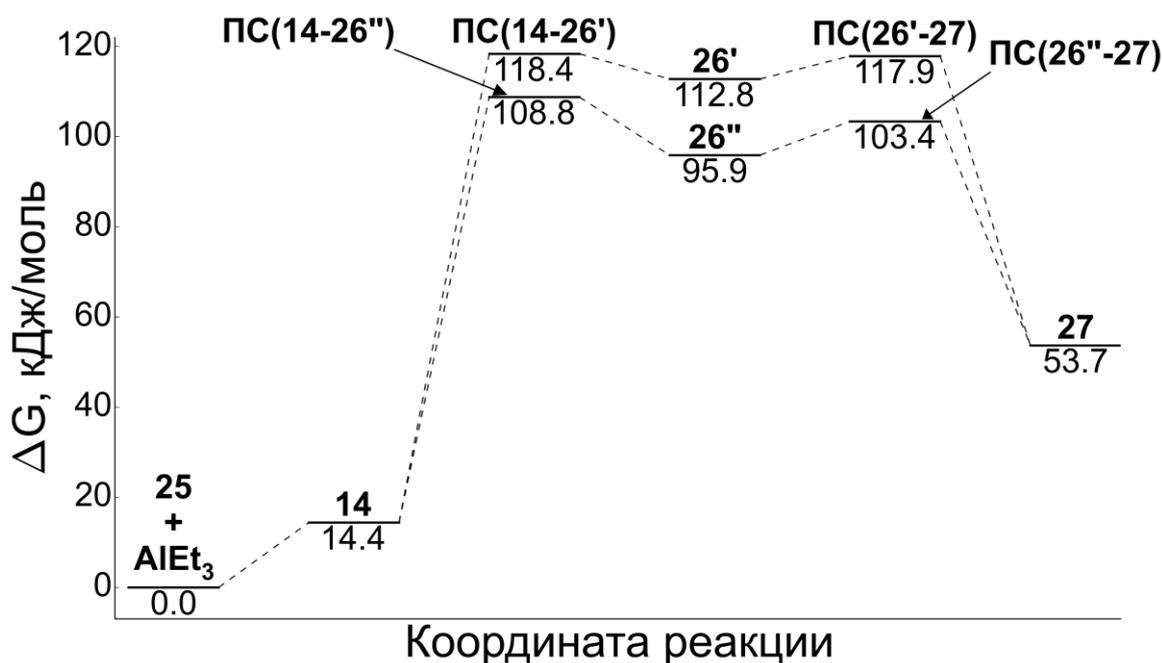


Схема 2.13

В процессе релаксированного сканирования по координате реакции на ППЭ каждого из альтернативных маршрутов обнаружено по два переходных состояния (ПС(14-26') и ПС(26'-27), ПС(14-26'') и ПС(26''-27)), между которыми найдены интермедиаты 26' и 26'' (двухступенчатый механизм). Как видно из рисунка 2.20, иллюстрирующего энергетический профиль данной реакции, активационные барьеры, характеризующие оба пути, достаточно высоки. Энергии ПС(14-26') и ПС(14-26'') больше энергии локального минимума 14 на 104.0 и 94.4 кДж/моль, соответственно. Различие энергетических барьеров первого этапа реакции 2 позволяет сделать выбор в пользу фронтального подхода молекулы АОС. Для второго этапа характерны незначительные барьеры и высокая термодинамическая вероятность, которую определяет достаточно низкое значение изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G^{298}_{\text{r}} = -42.2$  кДж/моль.

Рисунок 2.20 – Энергетический профиль реакции лигандного обмена между  $\text{Cp}_2\text{ZrEtCl}$  и  $\text{AlEt}_3$

Полученные данные свидетельствует о том, что процесс лигандного обмена между цирконоценоэтилхлоридом и триэтилалюминием, идущий с образованием  $\text{Cp}_2\text{ZrEt}_2$ , возможен при комнатной температуре, хотя и протекает значительно медленнее по сравнению с первой стадией.

Таким образом, в результате процессов хлор-этильного обмена в реакционной системе могут образоваться  $\text{Cp}_2\text{ZrEtCl}$  и  $\text{Cp}_2\text{ZrEt}_2$ , которые могут являться прекурсорами при формировании пятичленных циклических биметаллических интермедиатов – каталитически активных центров реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов.

### 2.3.2 Процессы $\beta$ -С-Н активации в этилзамещенных цирконоценах

Экспериментально обоснованию механизма каталитического циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов в литературе посвящен ряд публикаций, где в качестве каталитически активных центров предложены циклические пятичленные биметаллические Zr,Al-комплексы **15** [178, 179] и **16** [181] (схема 2.10). Предполагалось [174-176], что комплекс **15** может образоваться из комплекса **14** за счет процесса  $\beta$ -С-Н активации, приводящего к элиминированию молекулы этана. В качестве альтернативы можно предложить путь образования комплекса **15** из цирконациклопропана **29** (схема 2.14) в результате присоединения молекулы  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  (в системе избыток АОС). Предшественником цирконациклопропана **29**, очевидно, является диэтилцирконоцен, поскольку подобные трансформации с участием последнего предполагались на основе экспериментальных данных [183-185]. В диалкилметаллоценах возможно протекание процесса  $\beta$ -гидридного переноса с элиминированием алкана, поэтому для комплекса циркония была рассмотрена аналогичная реакция 3 (схема 2.14).

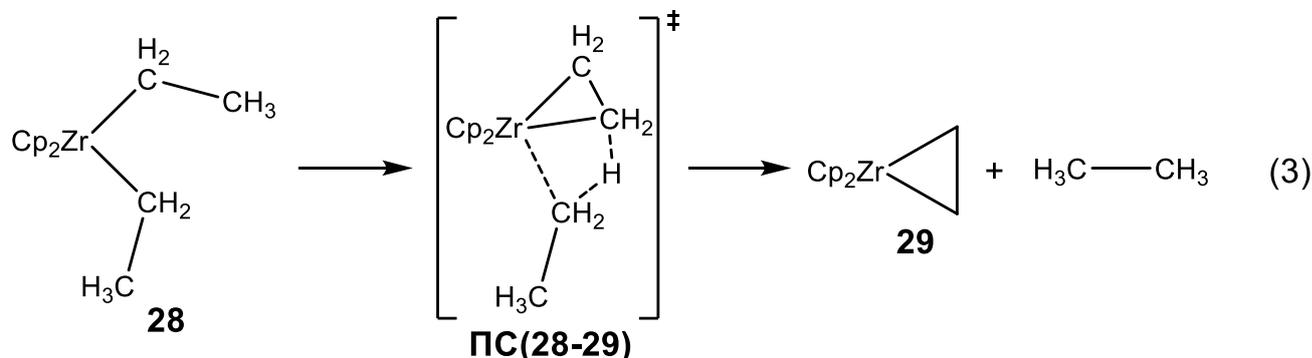


Схема 2.14

Как следует из рисунка 2.21, не существует термодинамических, либо кинетических ограничений для образования цирконациклопропана из диэтилцирконоцена при комнатной

температуре: превращение осуществляется через переходное состояние **ПС(28-29)** с барьером  $\Delta G^\ddagger = 79.6$  кДж/моль и характеризуется отрицательным значением изменения свободной энергии  $-39.3$  кДж/моль.



Рисунок 2.21 – Энергетический профиль реакции образования цирконациклопропана **29** через внутримолекулярный  $\beta$ -гидридный перенос в диэтилцирконоцене **28**

Процесс  $\beta$ -C-H активации в диэтилцирконоцене может также проходить в направлении образования этилена и цирконоценэтилгидрида (**30**) (схема 2.15), который после лигандного обмена с  $\text{Et}_3\text{Al}$  может выступать предшественником образования гидридов алюминия в реакционной среде. Для сравнения энергетических параметров реакций, приводящих к появлению **30** (каскад трансформаций представлен как реакция 4, рисунок 2.22) в реакционной среде, были взяты в рассмотрение также два возможных способа переноса атома водорода от  $\beta$ -углеродного атома к цирконию: (i) фронтальный между двумя связями Zr-Et через **ПС'(28-30)**; (ii) подход с внешней стороны одной из связей Zr-Et через (**ПС''(28-30)**).

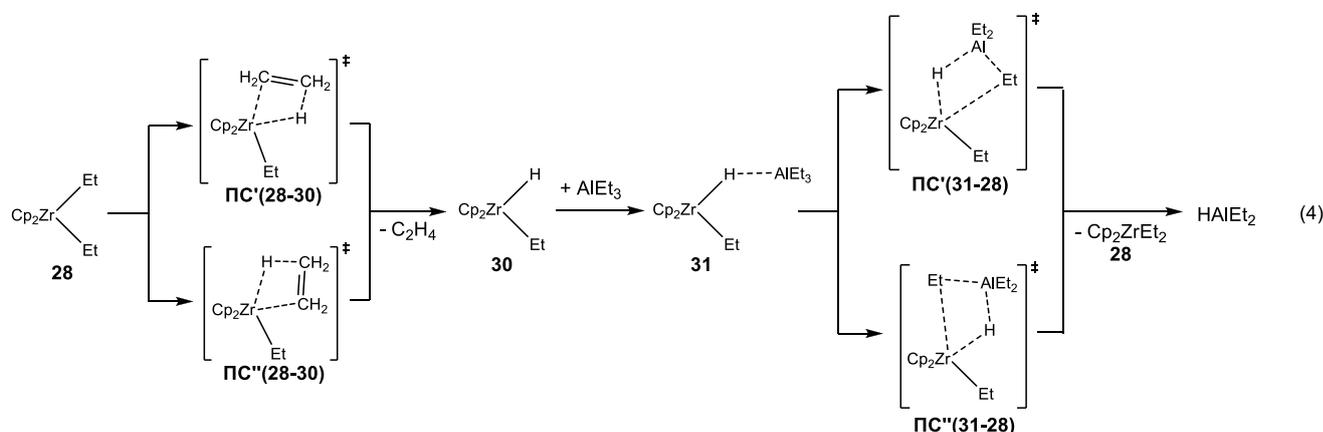


Схема 2.15

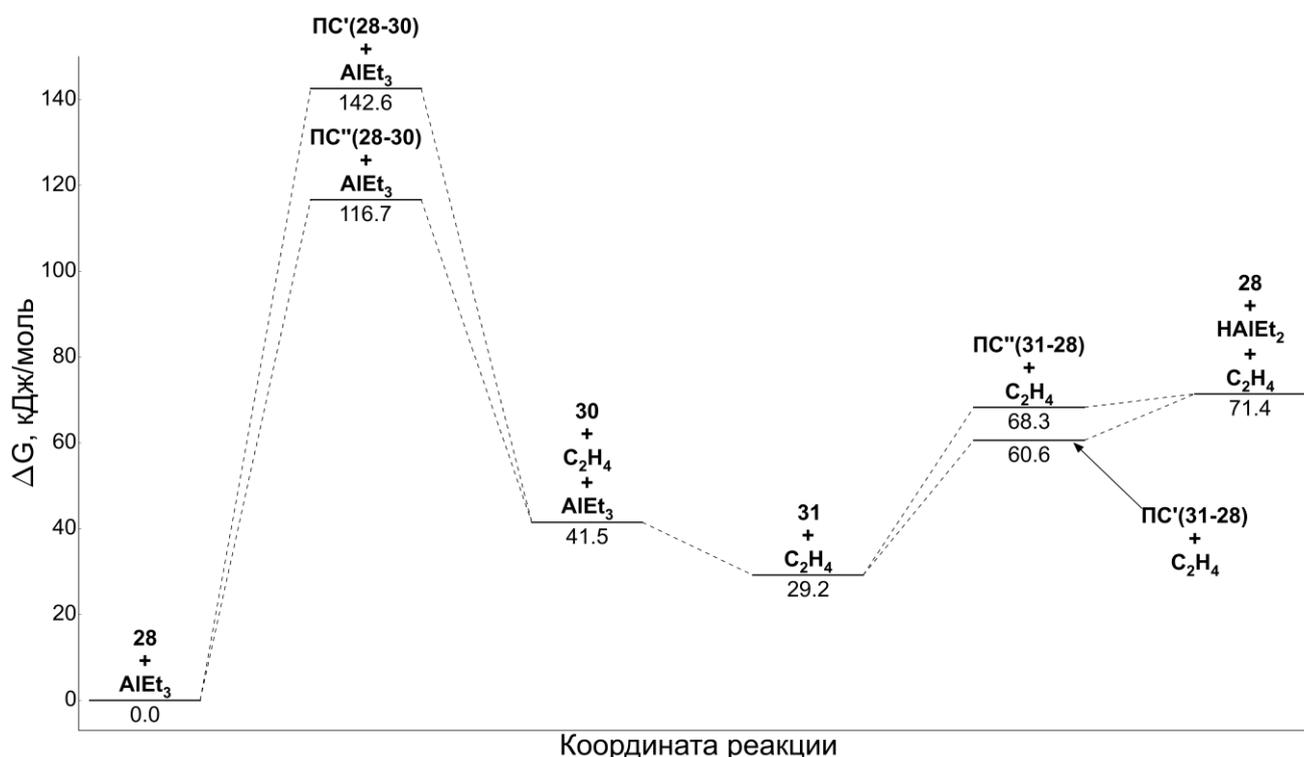


Рисунок 2.22 – Энергетическая диаграмма образования  $\text{Cp}_2\text{ZrEtH}$  (**30**) и  $\text{HAlEt}_2$

Как следует из рисунка 2.22, среди рассчитанных элементарных стадий элиминирование этилена в диэтилцирконоцене требует наибольших затрат энергии, при этом, как следует из сравнения расчетных барьеров  $\text{PC}'$  и  $\text{PC}''$  более выгодным является  $\beta$ -гидридный перенос с внешней стороны через  $\text{PC}''(28-30)$ . Следует отметить, что  $\beta$ -гидридный перенос, известный в полимеризации алкенов как «обрыв цепи», считается эндотермическим процессом, поскольку две сильные связи  $\text{M}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$  трансформируются в  $\text{M}-\text{H}$  связь и слабый  $\pi$ -комплекс [186]. Рассчитанные методом MP2 барьеры для мостиковой металлоценовой системы  $\text{H}_2\text{SiCp}_2\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7^+$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) также значительны, например, для  $\text{Zr}$  составляет порядка 190.8 кДж/моль (газовая фаза) [187]. Согласно проведенным расчётам реакции элиминирования алкена из диэтилцирконоцена требуется значительно меньше энергии (рисунок 2.22). Образовавшийся в реакционной системе цирконоценэтилгидрид (**30**), так же, как и цирконоценэтилхлорид (**25**), способен вступать в лигандный обмен с  $\text{AlEt}_3$ , что ведет к формированию  $\text{HAlEt}_2$  и регенерации диэтилцирконоцена. В данном случае обмен также может идти через два возможных ПС:  $\text{PC}'(31-28)$  (фронтальный подход) и  $\text{PC}''(31-28)$  (подход с внешней стороны). Оба ПС по энергии ниже, чем продукты реакции. В целом стадия водород-этильного обмена требует затрат энергии порядка 29.9 кДж/моль.

Далее к комплексу **29** присоединяется либо молекула  $\text{ClAlEt}_2$  по реакции 5, либо  $\text{HAlEt}_2$  по реакции 6, что должно приводить к ключевым комплексам **15** и **16**, соответственно (схема 2.16).

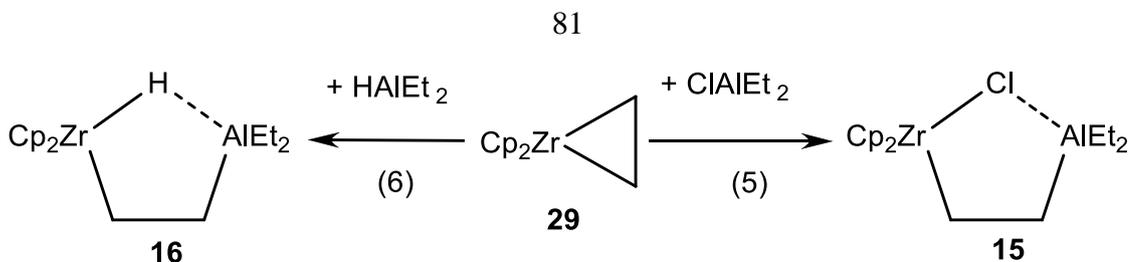


Схема 2.16

Реакции расширения трехчленного цикла цирконациклопропана до пятичленных биметаллических комплексов **15** и **16** за счет внедрения молекул  $\text{ClAlEt}_2$  или  $\text{HAlEt}_2$  по связи  $\text{Zr-C}$  являются экзотермическими ( $\Delta_r H_{298} = -118.8$  кДж/моль,  $\Delta_r G_{298} = -57.0$  кДж/моль для реакции 5 и  $\Delta_r H_{298} = -174.2$  кДж/моль,  $\Delta_r G_{298} = -115.7$  кДж/моль для реакции 6) и происходят безбарьерно (рисунок 2.23). Сравнение величин относительных энергий Гиббса образования комплексов свидетельствует о большей стабильности гидридного комплекса **16** при комнатной температуре и меньшей вероятности его диссоциации до исходного цирконациклопропана.

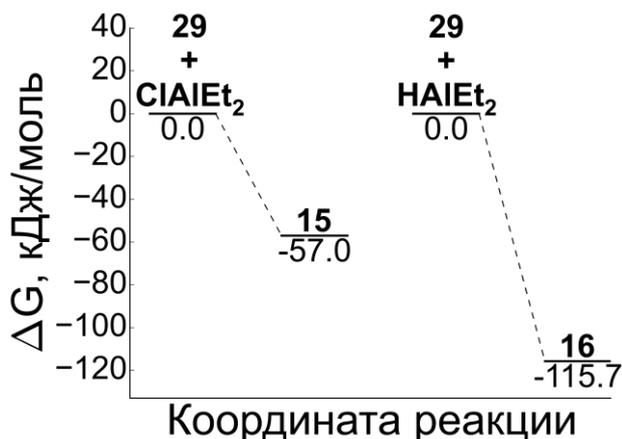


Рисунок 2.23 – Энергетический профиль реакций взаимодействия цирконациклопропана **29** с  $\text{ClAlEt}_2$  и  $\text{HAlEt}_2$

Следует отметить, что бициркониевый комплекс **17** [172, 174, 175] также может формироваться в реакционной среде либо как результат взаимодействия присутствующих в реакционной системе цирконациклопропана **29** и цирконоцендихлорида по реакции 7 (схема 2.17), либо из цирконоценэтилхлорида **25** по реакции 8 (схема 2.17).

В реакции 7 комплекс **29** ассоциируется с  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  и далее вследствие внутримолекулярного лигандного обмена в соединении **32** образуется комплекс **33** (рисунок 2.24).

Из сравнения энергетических диаграмм реакций 7 и 8, представленных на рисунке 2.24, следует, что реакция 7 является более предпочтительной, так как межмолекулярный  $\beta$ -гидридный перенос в  $\text{Cp}_2\text{ZrEtCl}$  с элиминированием этана по реакции 8, по-видимому, не реализуется из-за высоких активационных барьеров.

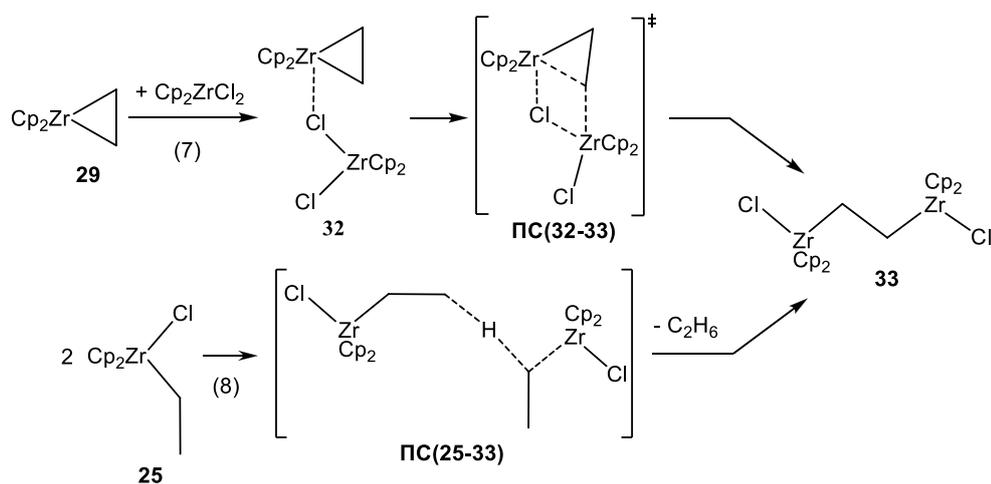


Схема 2.17

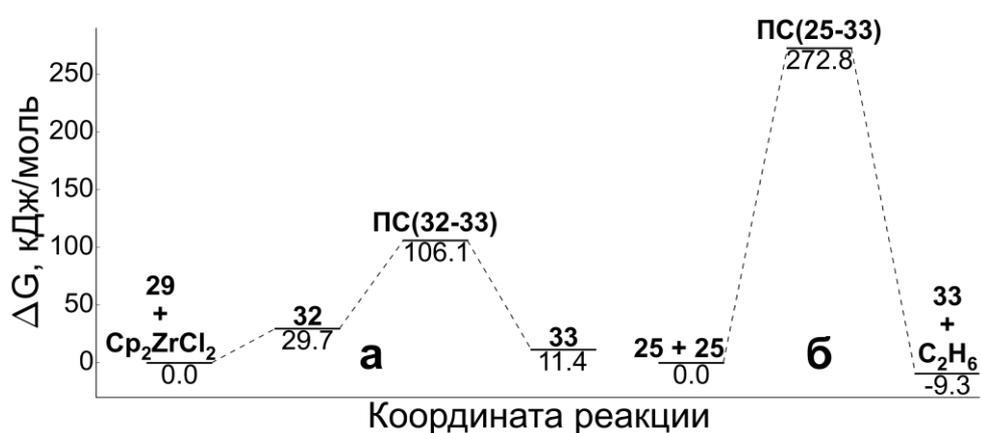


Рисунок 2.24 – Энергетический профиль реакции лигандного обмена между цирконациклопропаном и  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  по реакции 7 (а) и реакции  $\beta$ -гидридного переноса между двумя молекулами цирконоценэтилхлорида в реакции 8 (б)

Как было отмечено выше, ранее [174-176] был предложен вариант образования комплекса **15** непосредственно из **14** по схеме 2.18. До настоящего времени этот маршрут не опровергнут, поэтому в рамках данной работы была рассмотрена стадия образования комплексов **15** и **16** путем взаимодействия  $\text{AlEt}_3$  с  $\text{Cp}_2\text{ZrEtCl}$  и  $\text{Cp}_2\text{ZrEtH}$ , соответственно (реакции 9, 10).

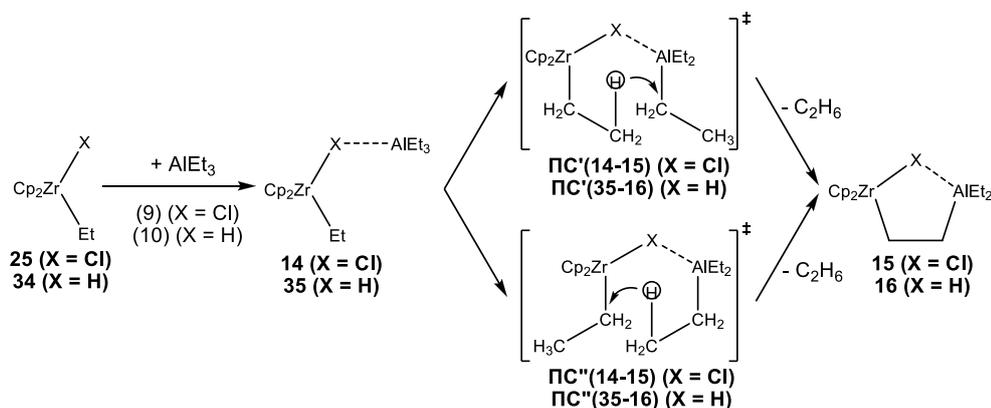


Схема 2.18

Сравнительный анализ барьеров между гидрид- и хлорсодержащими интермедиатами показал (рисунок 2.25), что барьер реакции 10 на  $22.8 \div 25.7$  кДж/моль меньше по сравнению с реакцией 9, кроме того реакция 10 термодинамически более выгодна. Однако, как реакцию 10, так и реакцию 9 можно исключить из рассмотрения, так как они характеризуются значительными энергетическими барьерами ( $\Delta G^\ddagger = 148.1 \div 183.2$  кДж/моль, рисунок 2.25).

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать вывод, что наиболее вероятным является процесс образования каталитически активных частиц реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов не из комплекса  $\text{Cp}_2\text{ZrEtCl}$ , ассоциированного с  $\text{AlEt}_3$ , а через присоединение  $\text{ClAlEt}_2$  к цирконациклопропану. Последний формируется *in situ* из  $\text{Cp}_2\text{ZrEt}_2$  – продукта хлор-алкильного лигандного обмена на атоме циркония.

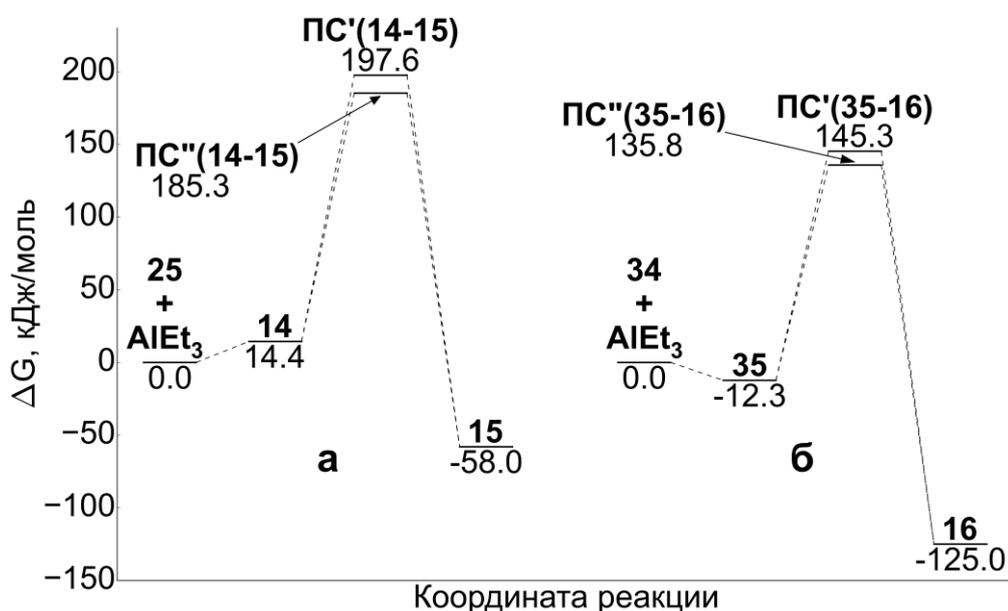
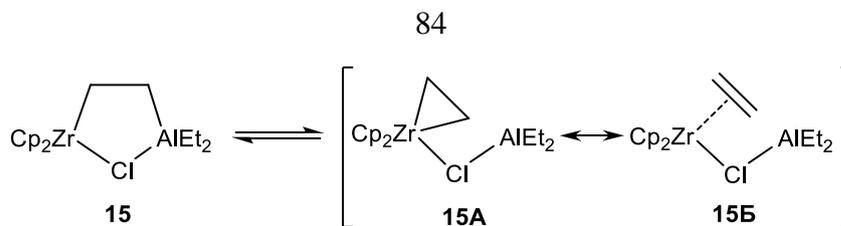


Рисунок 2.25 – Энергетический профиль процессов образования интермедиатов **15** и **16** при взаимодействии  $\text{AlEt}_3$  с  $\text{Cp}_2\text{ZrEtCl}$  по реакции 9 (а) и  $\text{AlEt}_3$  с  $\text{Cp}_2\text{ZrEtH}$  по реакции 10 (б)

### 2.3.3 Строение вероятных активных центров реакции циклоалюминирования алкенов

Ранее предполагалось, что комплекс **15А** (схема 2.19) является прекурсором интермедиата **15** [176], или они находятся в динамическом равновесии друг с другом [188]. Интерпретация структуры комплекса **15А** с точки зрения наличия  $\eta^2$ -взаимодействия атома циркония с этиленовым фрагментом при одновременном присутствии лиганда АОС (комплекс **15Б**) может быть проведена по аналогии с уже известной системой цирконоцен-этилен, стабилизированной лигандом  $\text{PMe}_3$  [184, 189, 190]. Однако комплексы **15А** и **15Б** могут быть рассмотрены в качестве мезомерных форм, как показано на схеме 2.19.



Гипотетические структуры каталитически активных комплексов **15**, **15А** и **15Б** были изучены.

Структура каталитически активного комплекса **15** была оптимизирована на ППЭ молекулы. В комплексе **15** атом алюминия выбивается из плоскости, образованной остальными четырьмя атомами, входящими в циклический остов. Сканирование диссоциации связи Al-C в **15** сопровождалось лишь увеличением энергии. Данный результат говорит об отсутствии равновесия между биметаллическими Zr,Al-комплексами **15** и **15А/15Б**.

Однако, можно предположить, что из-за небольшой прочности связи Zr-Cl [191-194] существует возможность полного отрыва алюминийорганического фрагмента (ClAlEt<sub>2</sub>) от атома циркония. Тогда в системе должен *in situ* генерироваться потенциально чрезвычайно активный цирконациклопропан **29** [195, 196], который также может претендовать на роль ключевого интермедиата в реакции каталитического циклоалюминирования. Металлациклопропановые структуры часто представлены как η<sup>2</sup>-этиленовые комплексы. Тем не менее, sp<sup>3</sup>-гибридизация атомов углерода в металлациклопропане была определена для Cp\*<sub>2</sub>Ti(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Cp<sub>2</sub>Zr(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) и Cp<sub>2</sub>Zr(PMe<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) на основе гетероядерных констант спин-спинового взаимодействия <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) [197] и для Cp<sub>2</sub>Hf(PMe<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Cp<sub>2</sub>Zr(AlkCH-CH<sub>2</sub>), Cp<sub>2</sub>Zr(PhCH-CH<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>) на основе химических сдвигов ЯМР [198-200]. Кроме того, более сильная координация олефина к переходному металлу сопровождается увеличением длины связи C-C до 1.449 Å (например, в Cp<sub>2</sub>Zr(PMe<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) [197, 201]) по сравнению с 1.337 Å в молекуле этилена [202], тогда как длины связей Zr-C составляют 2.332 и 2.354 Å для того же примера. Таким образом, рассчитанные значения d(Zr-C) = 2.31 Å и d(C-C) = 1.46 Å (PBE) и d(Zr-C) = 2.24 Å и d(C-C) = 1.48 Å (M06-2X) позволяют отнести комплекс **29** к цирконациклопропановым структурам.

Из рисунка 5 можно видеть, что реакция распада биметаллического комплекса **15** на ClAlEt<sub>2</sub> и цирконациклопропан **29** является эндергонической (ΔG<sup>o</sup><sub>r</sub> = 57.0 кДж/моль, PBE), тем не менее, существует теоретическая вероятность диссоциации комплекса **15**, которая подтверждает идею возможности динамического процесса, предполагающего элиминирование АОС из пятичленного Zr,Al-комплекса [195, 196]. Очевидно, равновесие должно быть смещено в сторону комплекса **15**, именно поэтому ожидаемо, что цирконациклопропан не был обнаружен в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C в интервале температур 190-298 К.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о существовании равновесия между

комплексами **29** и **15**, что приводит к более глубокому пониманию механизма каталитического циклоалюминирования олефинов. Например, становится возможно объяснить происхождение гидридного пятичленного Zr,Al-комплекса  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2]$ , обнаруженного ранее в работах [1, 183]. Поэтому, комплекс **29** также должен рассматриваться в качестве активного центра реакции каталитического циклоалюминирования алкенов наряду с известным биметаллическим комплексом **15**.

### 2.3.4 Взаимодействие $\alpha$ -олефинов с цирконациклопропаном

Мы провели моделирование реакции взаимодействия цирконациклопропана **29** с гекс-1-еном (**18**) и стиролом (**19**) по двум возможным маршрутам внедрения  $\alpha$ -олефина, соответствующим двум различным ориентациям молекулы по связи Zr-C (схема 2.20, реакции 11 и 12). Конечными продуктами присоединения для каждой из этих реакций являются соответствующие 3-замещенные (**36a**, **36б**) и 2-замещенные (**37a**, **37б**) цирконациклопентаны. Релаксированное сканирование ППЭ по координате реакции для реакций 11 и 12 с участием двух модельных олефинов **18** и **19** показало существование локальных минимумов (ЛМ1-ЛМ4) и переходных состояний, которые были оптимизированы для обоих маршрутов (схема 2.20). Существование подобных предреакционных комплексов было предположено на основании экспериментальных данных [73, 79, 127], еще до того, как теоретические исследования были проведены.

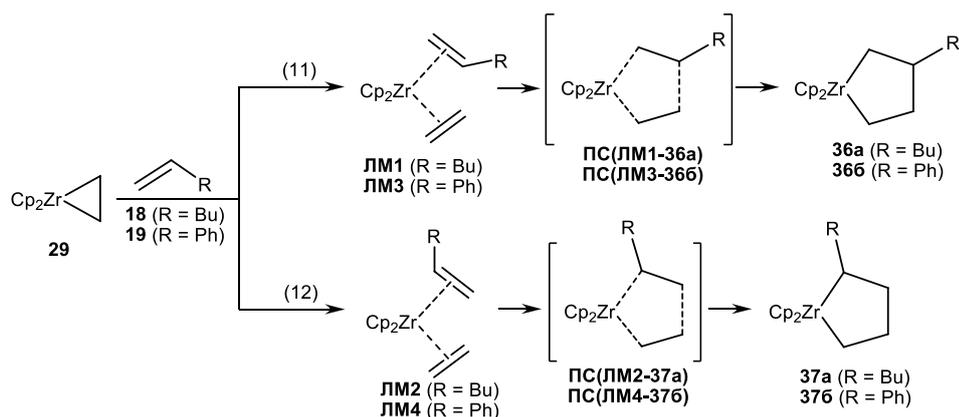


Схема 2.20

Сравнительный анализ термодинамических и активационных параметров для реакций 11 и 12, проходящих с участием как алифатического, так и ароматического олефинов, выявил отличия, позволяющие объяснить наблюдаемую зависимость региоселективности реакции от природы исходного алкена (схема 2.20, рисунок 2.26). Так, сравнение энергетических профилей для гекс-1-ена и стирола показывает, что для первого 3-замещенный продукт (реакция 11)

предпочтителен как кинетически (активационный барьер образования на 12.4 кДж/моль ниже) так и термодинамически (на 16.7 кДж/моль более стабилен). Для стирола реакция 12 ведущая к 2-замещенному продукту предпочтительна (активационный барьер на 5.2 кДж/моль ниже; продукт реакции на 9.3 кДж/моль более стабилен). Небольшой энергетический разрыв между конкурирующими маршрутами в случае стирола объясняет наблюдаемое образование смеси 2- и 3-замещенных продуктов. Свободные энергии активации обратных реакций находятся в пределах  $87.5 \div 103.4$  кДж/моль (в случае реакций первого порядка соответствует времени полупревращения, исчисляемому минутами), тем самым свидетельствуя о том, что при каталитических условиях переметаллирование цирконациклопентанов до алюмоланов быстрее, чем конкурирующий процесс распада цирконациклопентанов, т.е. реакция, вероятно, находится под кинетическим контролем.

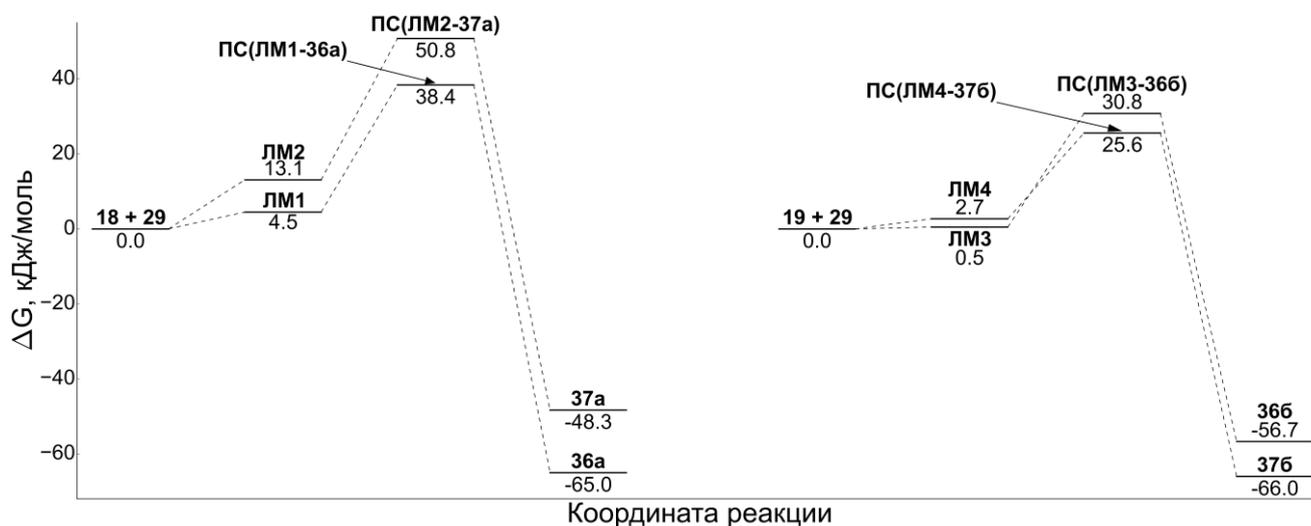


Рисунок 2.26 – Энергетический профиль реакций 11 и 12 для гекс-1-ена (слева) и стирола (справа) (M06-2X)

Следует отметить, что локальные минимумы **ЛМ1** и **ЛМ2**, которые были найдены на ППЭ реакции **29** + **18** с помощью детального сканирования вдоль координаты реакции, выше по энергии чем сумма исходных реагентов (гекс-1-ен + цирконациклопропан) на  $\Delta G_{\text{r}}^{298} = 4.5 \div 13.1$  кДж/моль (рисунок 2.26). Координация стирола требует  $0.5 \div 2.7$  кДж/моль (рисунок 2.26). Разница в свободной энергии Гиббса между локальными минимумами **ЛМ4** и **ЛМ3** незначительна ( $\Delta(G_{\text{ЛМ4}} - G_{\text{ЛМ3}}) = 2.2$  кДж/моль). Таким образом, ориентация молекулы стирола относительно связи Zr-C не является значимой для реакционного маршрута. Однако, стадия связывания линейного алкена с **29** предположительно более селективна, так как  $\Delta(G_{\text{ЛМ2}} - G_{\text{ЛМ1}}) = 8.6$  кДж/моль. Энергии минимумов **ЛМ1** и **ЛМ2** выше по сравнению с соответствующими значениями для исходных реагентов или стирольных комплексов **ЛМ3** и **ЛМ4**. По всей вероятности, зависимость энантиоселективности каталитического карбо- и

циклоалюминирования алкенов от структуры алкена [180] является так же следствием различия в стабильности локальных минимумов.

Локальные минимумы ЛМ1-ЛМ4 можно рассматривать как слабые комплексы, которые относятся к *бис*-олефиновым структурам, обсуждаемым в работе [203, 204]. В самом деле, связи Zr-C и C-C в этих минимумах длиннее, чем в цирконациклопентанах **36a**, **36b**, **37a** и **37b**. Например, в оптимизированной структуре ЛМ1,  $d(\text{Zr-C}^1) = 2.44 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Zr-C}^2) = 2.40 \text{ \AA}$  (M06-2X), тогда как в соединении **36a** длины соответствующих ковалентных связей принимают значения  $d(\text{Zr-C}^1) = 2.28 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Zr-C}^2) = 2.28 \text{ \AA}$  (M06-2X). Формально, обратная реакция от цирконациклопентанов к ЛМ1-ЛМ4 должна сопровождаться разрывом связи C-3 – C-4, т.е. реакция должна характеризоваться энергетическим барьером. Вероятность данного превращения зависит не только от барьера, но также от термодинамической стабильности комплексов по отношению к цирконациклопентанам. Энергии стабильных структур для 2- и 3-фенилзамещенных цирконациклопентанов близки в отличие от алкилзамещенных цирконациклов. Таким образом, локальные минимумы ЛМ1-ЛМ4 могут быть интерпретированы как предреакционные комплексы в процессе формирования замещенного цирконациклопентана, который выступает в роли прекурсора для конечных продуктов циклоалюминирования. Механизм стадии переметаллирования цирконациклов до алюминачиклов будет представлен в разделе 2.3.6.

### 2.3.5 Взаимодействие олефинов с циклическим пятичленным биметаллическим Zr,Al-комплексом $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2]$

С целью установления возможности участия комплекса **15** в реакции циклоалюминирования, было проведено сканирование ППЭ реакции внедрения олефина по связи Zr-C биметаллического комплекса. Взаимодействие между комплексом **15** и олефинами (**18**, **19**) может протекать по двум альтернативным маршрутам (схема 2.21), которые предполагают 1,2- и 2,1-ориентации субстрата относительно связи Zr-C подобно схеме 2.20. Оказалось, что внедрение олефина в биметаллический Zr,Al-комплекс **15** по обоим маршрутам сопровождается выталкиванием молекулы ClAlEt<sub>2</sub> из координационной сферы атома циркония. Очевидно, это происходит из-за низкой прочности связи Zr-Cl [191-194]. Таким образом, первая элементарная стадия реакций 13 и 14 приводит к локальным минимумам ЛМ5-ЛМ8 (схема 2.21). При условии отщепления молекулы ClAlEt<sub>2</sub> от комплексов ЛМ5-ЛМ8 дальнейшие трансформации будут идентичны реакциям 11 и 12, описанным в предыдущем подразделе. С целью сравнения рассчитанных термодинамических параметров данных реакций с таковыми

для реакций 13 и 14 мы исследовали ППЭ образования цирконациклопентанов **38a**, **38б**, **39a** и **39б**, в структуре которых присутствует ассоциированная молекула АОС (схема 2.21).

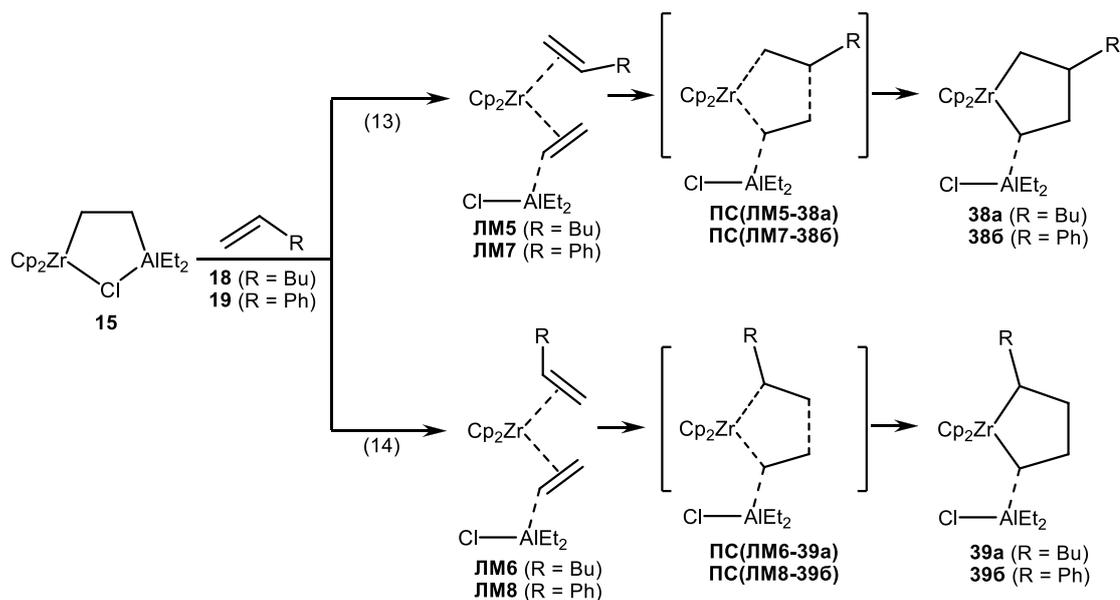


Схема 2.21

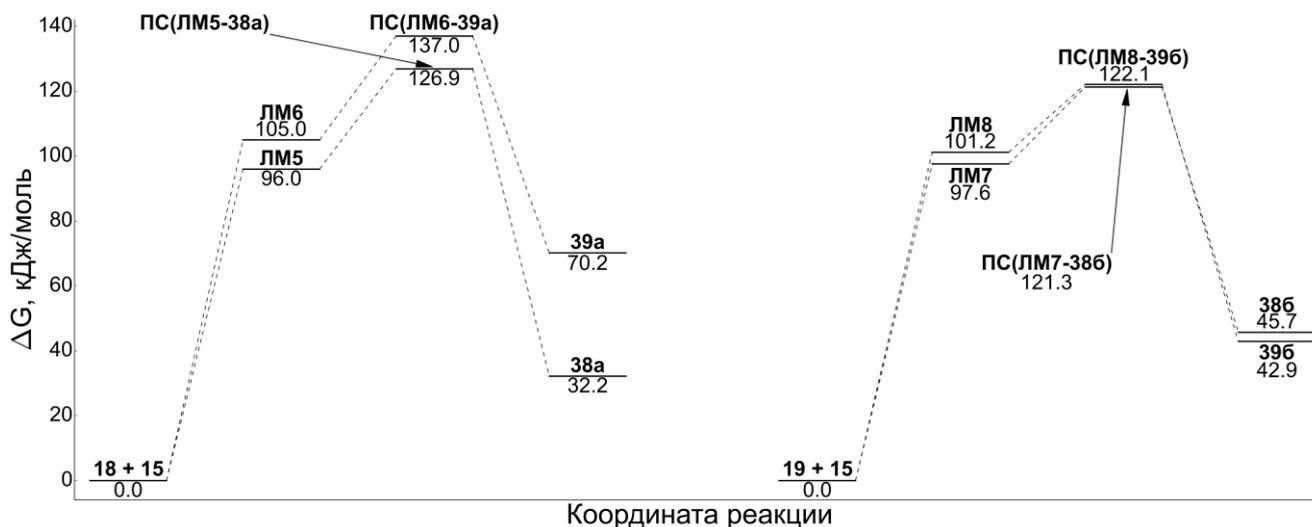


Рисунок 2.27 – Энергетический профиль реакций 13 и 14 для гекс-1-ена (слева) и стирола (справа) (M06-2X)

Как видно из рисунка 2.27, процессы формирования **ЛМ5-ЛМ8** из алкена и комплекса **15** являются энергетически затратными из-за вытеснения молекулы АОС. Значения  $\Delta G^{298}_r$  для данной стадии варьируется в пределах  $96.0 \div 105.0$  кДж/моль. Эти значения близки к энергетическим параметрам реакций 11 и 12. Соотношения по энергиям между **ЛМ5-ЛМ8** сравнимы с **ЛМ1-ЛМ4**. По аналогии с **ЛМ2**, термодинамически менее вероятно образование комплекса **ЛМ6**, предшественника 2-алкилцирконациклопентана **39a**. Взаимодействие каталитически активного комплекса **15** со стиролом по реакциям 13 и 14 происходит с близкими активационными ( $\Delta \Delta G^\ddagger \sim 3.6$  кДж/моль) и термодинамическими ( $\Delta \Delta G \leq 2.8$  кДж/моль)

параметрами, тогда как аналогичные параметры для реакций с участием гекс-1-ена значительно различаются ( $\Delta\Delta G^\ddagger \sim 9.0$  кДж/моль,  $\Delta\Delta G \sim 38.0$  кДж/моль). Приведённые данные показывают причину различий в региоселективности циклоалюминирования гекс-1-ена и стирола. Следует отметить, что для отрыва молекулы  $\text{ClAlEt}_2$  от первого локального минимума требуется  $\Delta G^\ddagger = 7.1 \div 14.1$  кДж/моль.

Полученные термодинамические и активационные параметры для реакций 13 и 14 свидетельствуют о том, что комплекс **15** может быть вовлечен в циклоалюминирование олефина через генерирование цирконациклопропана. Лимитирующей является начальная стадия внедрения исходных олефинов по связи Zr-C с одновременной диссоциацией молекулы  $\text{ClAlEt}_2$ . Более того, процессы непосредственного внедрения алкенов в комплекс **29** и диссоциации **15** до цирконациклопропана оказались энергетически близки друг другу. Энергии активации для внедрения олефина в комплекс **15** ниже на 17.1 кДж/моль (3-замещенный цирконацикл) в случае гекс-1-ена, и на 9.1 или 15.1 кДж/моль (3- и 2-замещенные цирконациклы) в случае стирола по сравнению с аналогичными реакциями, предполагающими первоначальное формирование свободного цирконациклопропана **29**.

### 2.3.6 Переметаллирование цирконациклопентанов

Выше было показано, что продуктами взаимодействия вероятных каталитически активных центров с олефинами являются 2- и 3-замещенные цирконациклопентаны. Следующая стадия подразумевает переметаллирование цирконациклопентана до соответствующего алюмоалана. К настоящему времени накопилось достаточно данных, свидетельствующих о том, что реакция трансметаллирования реализуется не только в ациклических, но и в циклических системах. Так, атом алюминия в пятичленных металлокарбоциклах может заменяться на атом бора и фосфора в результате обработки алюмоаланов галогенидами бора и дихлорфосфинами с получением 1-галоген-3-замещенных бороланов [205, 206] и 1,3-дизамещенных фосфоланов [207], соответственно. Первый пример одnoreакторного метода синтеза макроалюминагетеро(N,S)циклов на примере 4-арил-2,6,8,11-тетраэтил-1,7-дитиа-4-аза-2,6,8,11-тетраалюминациклоундеканов из 3-арил-1,5,3-дитиазепанов с участием металло(Ti,Zr)ценовых катализаторов [208] также основан на переметаллировании с помощью  $\text{Cl}_2\text{AlEt}$  титаноценгетероциклов, образующихся по известной реакции включения титаноцена « $\text{Cr}_2\text{Ti}^{\text{II}}$ » по связи C-S [209], с генерированием *in situ* соответствующих титаноценгетероциклов.

В литературе отсутствуют сведения о механизме замены атома циркония на атом алюминия в пятичленных циклах. Множество исследований посвящено теоретическому и

экспериментальному обоснованию механизма трансметаллирования, являющегося ключевой стадией реакций кросс-сочетания (реакции Стилле [210], Сузуки [211], Негиши [212]), которые находят широкое применение в синтетической практике [213-215]. Известно, что реакция лигандного обмена в ациклических металлоорганических соединениях проходит через образование биметаллического ассоциата без предварительной диссоциации одного из лигандов, в то время как замена атома циркония на атом алюминия в циклических системах является более сложным многостадийным процессом даже для трехчленных циклов [216, 217].

В рамках данной работы было решено детально исследовать трансметаллирование цирконациклопентанов на примере модельного 3-метилцирконациклопентана. Расчет энергетических параметров образования 3-метилзамещенного цирконациклопентана **41** при взаимодействии цирконациклопропана **29** с пропеном (схема 2.22, рисунок 2.28) показал, что данный пятичленный металлацикл вполне может образовываться при комнатной температуре.

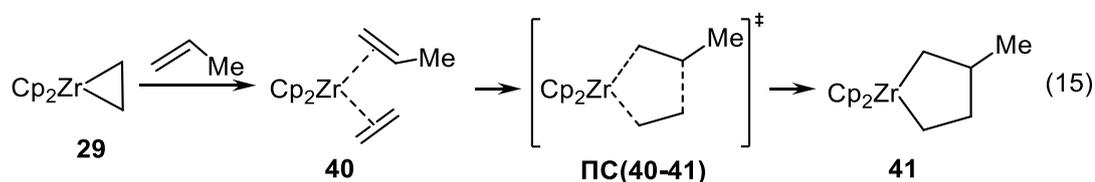


Схема 2.22

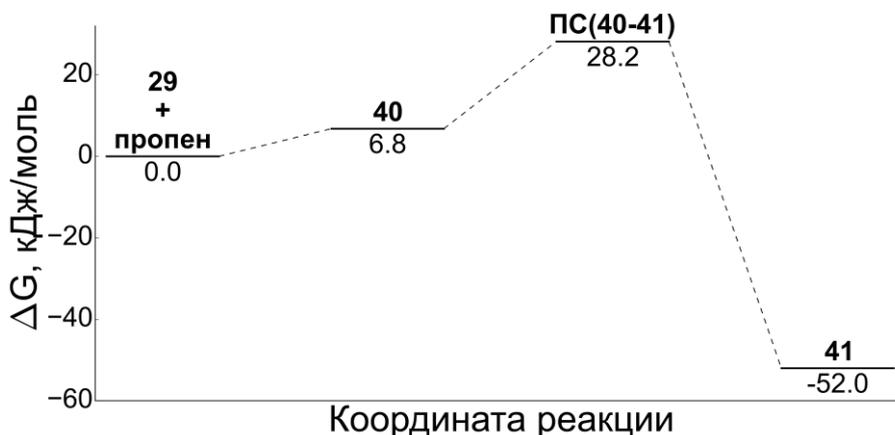


Рисунок 2.28 – Энергетическая диаграмма реакции взаимодействия цирконациклопропана с пропеном (M06-2X)

В качестве переметаллирующего реагента был выбран  $\text{ClAlEt}_2$ , так как ранее экспериментально было показано, что  $\text{AlEt}_3$  не может переметаллировать цирконациклопентан [178]. Оказалось, что для успешного проведения данной реакции в стехиометрическом количестве требуется добавка хлорсодержащего АОС.

На схеме 2.23 представлены вероятные маршруты реакции трансметаллирования 3-метилцирконациклопентана **41** с помощью диэтилалюминийхлорида.

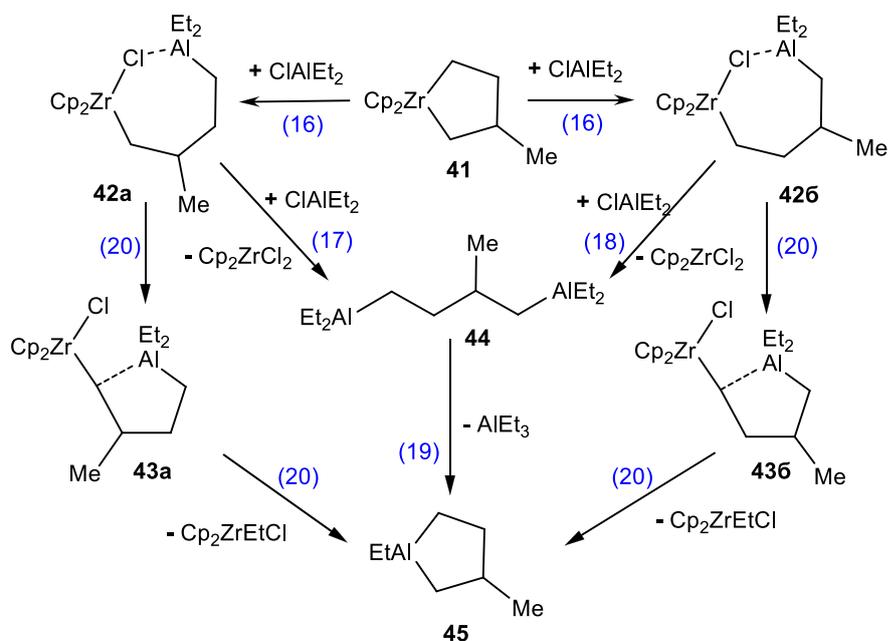


Схема 2.23

Вследствие наличия заместителя в третьем положении цирконациклопентана **41** необходимо рассмотреть два маршрута (**а** и **б**) подхода молекулы АОС по неравноценным Zr - C-2 и Zr - C-5 связям, приводящим к изомерным циклическим семичленным биметаллическим комплексам **42а** и **42б**, соответственно. Далее возможна их трансформация подобно внутримолекулярному лигандному обмену через гипотетические интермедиаты **43а** или **43б**. Кроме того, образование алюмолана возможно через диалуминийсодержащее соединение **44** с участием двух молекул ClAlEt<sub>2</sub>. Таким образом, механизм замены атома циркония в пятичленном металлацикле на атом алюминия может идти либо по маршруту **41**→**42**→**43**→**45** (реакции 16 и 20), либо по маршруту **41**→**42**→**44**→**45** (реакции 16, 17, 18 и 19).

Результаты расчетов по разработанной схеме представлены на схемах 2.24, 2.25, 2.26, 2.27 и диаграммах 2.29, 2.30, 2.31, 2.32.

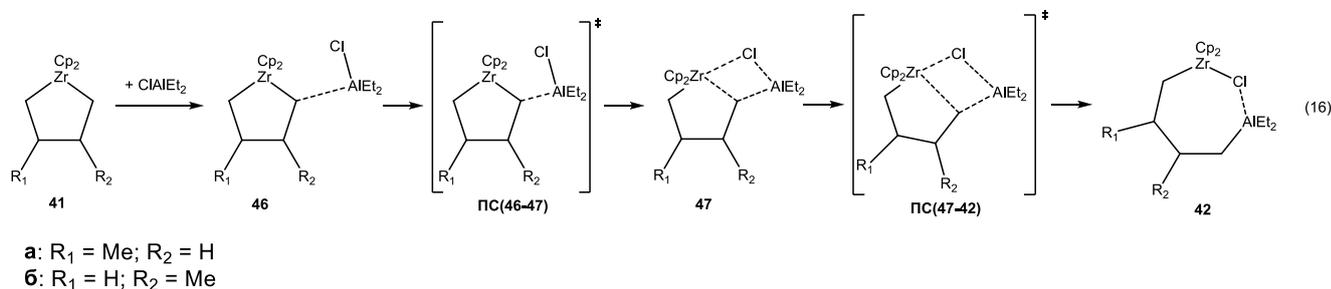


Схема 2.24

Так, детализированная схема реакции внедрения АОС в цирконациклопентан **41** по реакции 16 включает следующие элементарные стадии. На первом этапе атом алюминия

переметаллирующего реагента ассоциируется с углеродным атомом в  $\alpha$ -положении к атому циркония с образованием интермедиата **46**. Далее на центральном атоме переходного металла происходит координация атома хлора через незначительный активационный барьер до четырехцентрового локального минимума, соответствующего комплексу **47** (рисунок 2.29). Удлинение связи Zr-C в интермедиате **47** приводит к образованию биметаллического комплекса **42**. По-видимому, присутствие электроотрицательного атома хлора в составе переметаллирующего АОС очень важно, так как на начальной стадии атом галогена участвует в координации с атомом циркония, тем самым обеспечивая протекание процесса внедрения молекулы АОС. Таким образом, расширение пятичленного цикла **41** до семичленного **42** за счет внедрения алкилалюминийхлорида характеризуется относительно низкими свободными энергиями активации ( $10.7 \div 26.5$  кДж/моль) как по связи Zr - C-5, так и по связи Zr - C-2, образуя соответствующие интермедиаты **а** и **б** (рисунок 2.29). Тем не менее, подход молекулы АОС с менее стерически затрудненной стороны по связи Zr - C-5 энергетически более предпочтителен, так как изменения свободной энергии в ходе реакции 16 в случае образования продукта **а** составляет  $\Delta G^{298}_r = 6.6$  кДж/моль по сравнению с  $\Delta G^{298}_r = -16.2$  кДж/моль для продукта **б**, а активационные барьеры меньше на  $\sim 9.5$  кДж/моль.

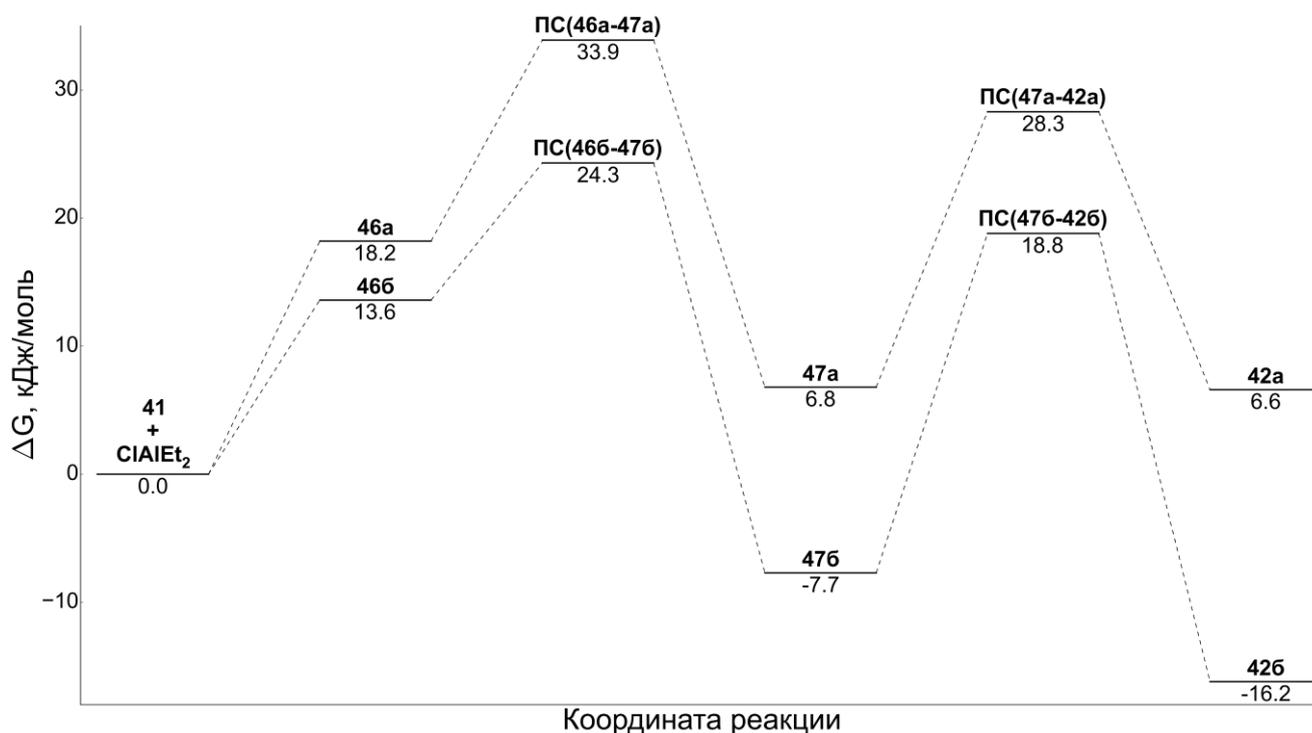
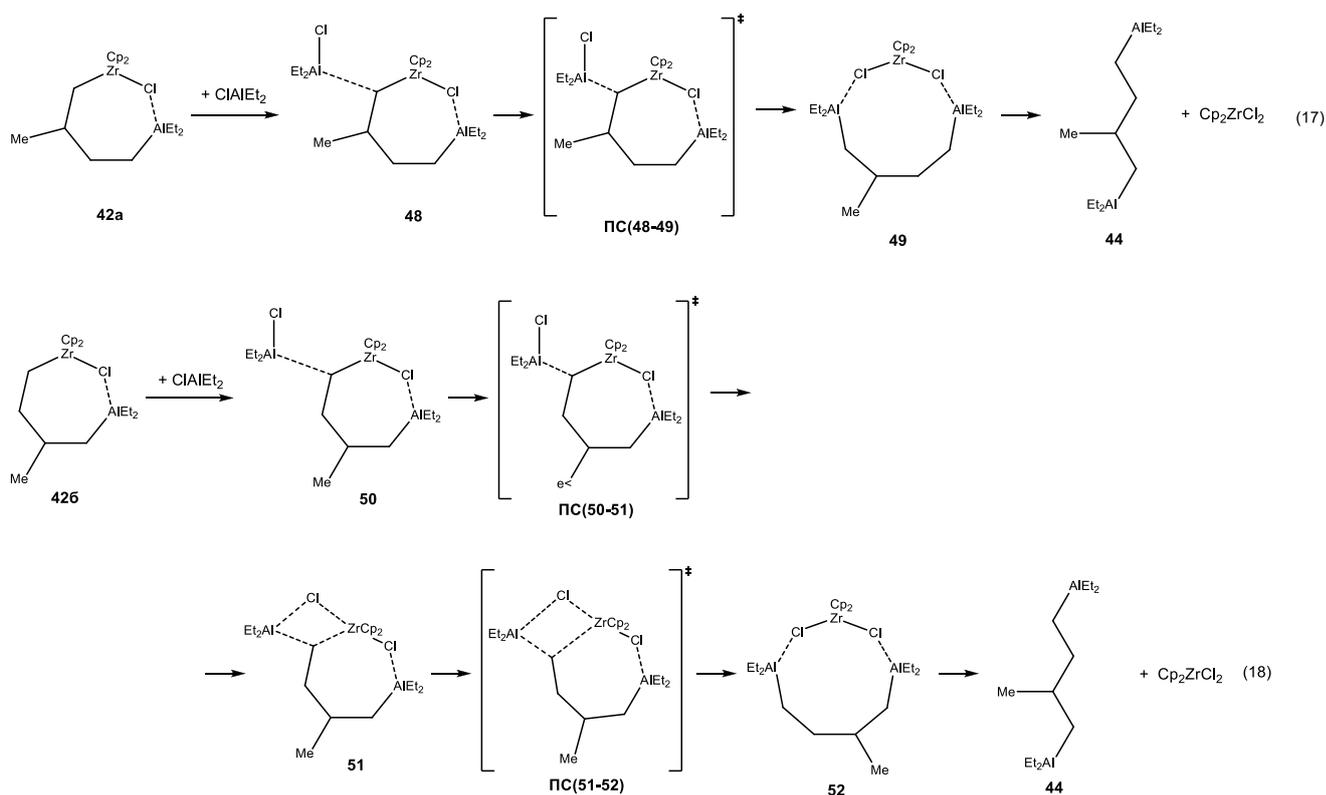


Рисунок 2.29 – Энергетическая диаграмма взаимодействия цирконациклопентана с ClAlEt<sub>2</sub> до семичленного циклического комплекса **42**

Следует отметить, что комплекс **42б** ранее предлагался в качестве гипотетического интермедиата при взаимодействии олефинов с биметаллическим комплексом **15** [2, 178].



На дальнейших стадиях возможны трансформации семичленных комплексов **42a** и **426** с участием второй молекулы  $\text{ClAlEt}_2$  по второй связи  $\text{Zr-C}$ , приводящие к образованию ациклического 2-метил(диалюминио)бутана **44**. Установлено, что количество элементарных стадий и структура интермедиатов внедрения второй молекулы в комплекс **426** согласно схеме 2.25 (реакция 18) аналогичны механизму внедрения первой молекулы по реакции 16 (схема 2.24), однако этот процесс требует затраты большей энергии. Одновременно образование 2-метилзамещенного диалюминиевого соединения **44** с участием комплекса **42a** (реакция 17) отличается от аналогичного процесса с участием комплекса **426** (рисунок 2.30). Так, на ППЭ данной реакции не обнаружено локального минимума, соответствующего интермедиату с четырехцентровой структурой (аналог комплекса **47**), вместо этого ассоциат **48** одностадийно трансформируется в комплекс **49**, преодолевая барьер величиной 28.4 кДж/моль. Из диаграммы на рисунке 2.30 следует, что в реакциях 17 и 18 происходит стабилизация реакционной системы: свободная энергия Гиббса в ходе их реализации уменьшается на 54.3 и 31.5 кДж/моль, соответственно. Максимальный активационный барьер, который приходится преодолевать системе в ходе реакций 17 и 18 составляет 28.4 и 49.6 кДж/моль, соответственно. Таким образом, расчетные термодинамические и кинетические параметры свидетельствуют о том, реакция 17 более предпочтительна. Можно предположить, что реакция 18 с участием изомера **426** может проходить в реакционной системе, но с меньшей скоростью.

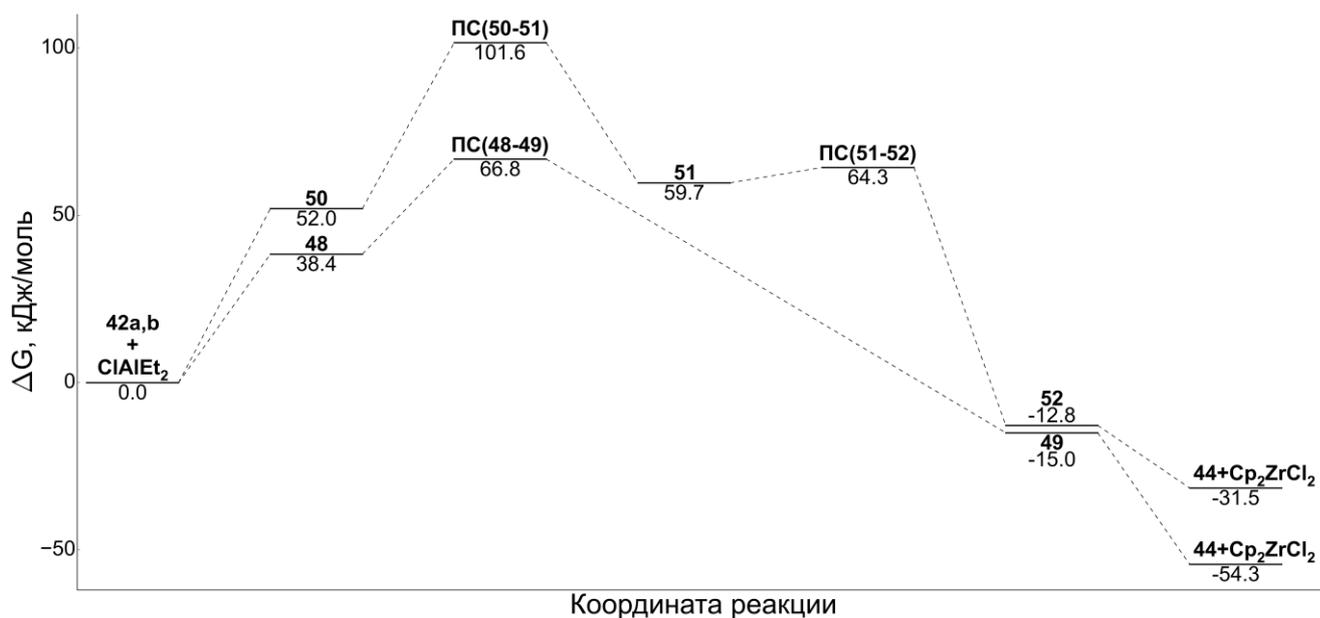


Рисунок 2.30 – Энергетическая диаграмма реакции взаимодействия изомерных циклических семичленных комплексов **42a** и **42b** с  $\text{ClAlEt}_2$

Наконец, на завершающей стадии трансметаллирования возможна рециклизация диалюминиевого интермедиата **44** до алюмолана. Фактически данная реакция представляет собой внутримолекулярный лигандный обмен между двумя концевыми фрагментами соединения **44** (схема 2.26, рисунок 2.31).

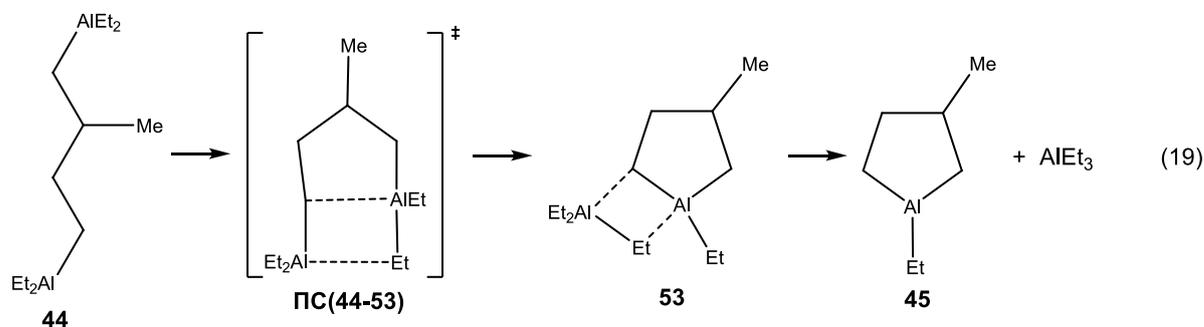


Схема 2.26

Как следует из рисунка 2.31, свободная энергия активации этой стадии составляет всего 19.3 кДж/моль, что значительно ниже по сравнению с межмолекулярным обменом алкильными группами в  $\text{AlEt}_3$ , а изменение свободной энергии в реакции 19 составляет -22,5 кДж/моль. Длины связи Al-C в образующемся 3-замещенном алюмолане становятся эквивалентными, что обуславливает стабильность циклического пятичленного алюминий органического соединения, поэтому в условиях циклоалюминирования обратной реакции его разрушения не происходит.

В соответствии со схемой 2.23 был изучен альтернативный маршрут переметаллирования цирконациклопентанов, включающий стадию трансформации образовавшегося циклического биметаллического комплекса **42** непосредственно до алюмолана. На схеме 2.27 представлена

детализация данного маршрута, включающая две элементарные стадии. Сначала в комплексе **42** происходит разрыв связи Al-Cl и формирование комплекса **43**, при этом реакционная система преодолевает незначительный энергетический барьер (ПС(42-43)). Далее происходит лигандный обмен между атомами Zr и Al и образование комплекса **54**, который затем безбарьерно распадается на алюмолан **45** и цирконоценэтилхлорид.

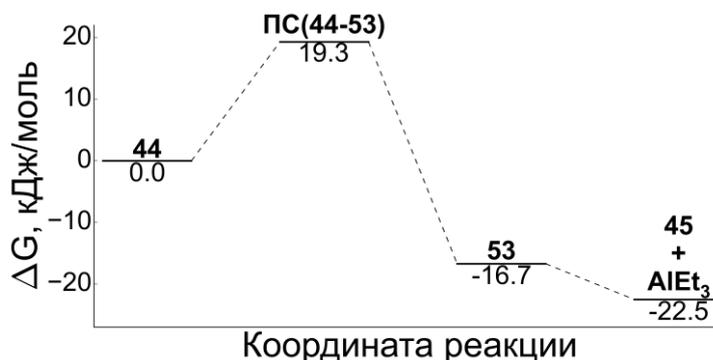


Рисунок 2.31 – Энергетический профиль процесса циклизации диалюминиевого интермедиата 2-метил-диалюминиобутана **44** до целевого 1,3-дизамещенного алюмолана

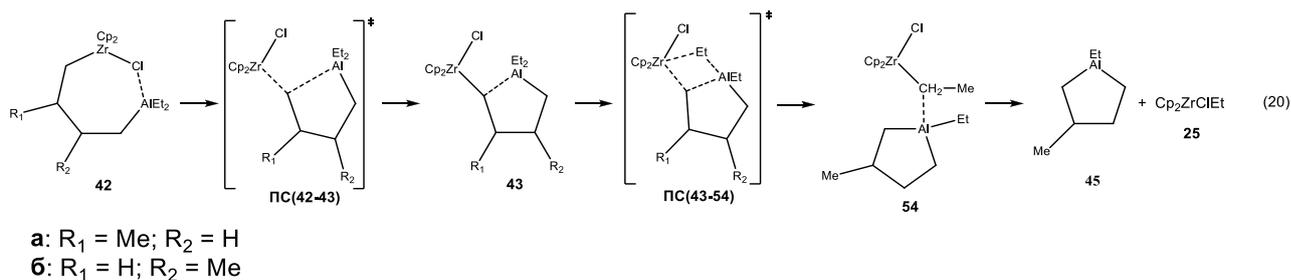


Схема 2.27

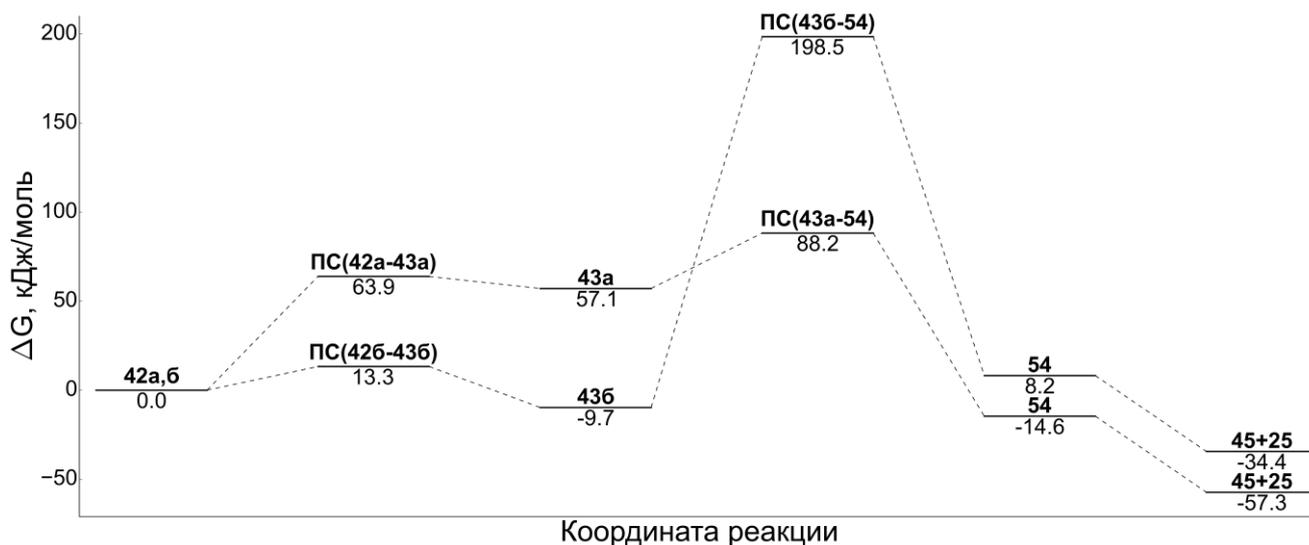


Рисунок 2.32 – Энергетический профиль реакций трансформации семичленного циклического биметаллического комплекса **42** до алюмолана в процессе внутримолекулярного лигандного обмена

Из диаграммы на рисунке 2.32 следует, что маршрут **a** более выгоден, поскольку  $\Delta G^{298}_{\ddagger}$  реакции 20а составляет -57.3 кДж/моль против -34.4 кДж/моль для реакции 20б. Кроме того наибольшая свободная энергия Гиббса активации на маршруте **б** составляет 208.2 кДж/моль, а на маршруте **а** лишь 63.9 кДж/моль. Таким образом, расчетные данные свидетельствует о предпочтительности протекания реакции 20 по маршруту **а**.

Таким образом, полученные теоретические данные свидетельствуют о том, что реакция переметаллирования замещенных цирконациклопентанов до алюмоланов является термодинамически выгодной и не связана с преодолением больших активационных барьеров.

### 2.3.7 Взаимодействие $\alpha$ -олефинов с пятичленным биметаллическим комплексом $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2]$

Как следует из рисунка 2.23, гидридный циклический биметаллический комплекс **16** более термодинамически стабильный, чем комплекс **15**, следовательно, менее склонен к самопроизвольной диссоциации с высвобождением  $\text{HAlEt}_2$ . Действительно, квантовохимическое моделирование реакций комплекса **16** с гекс-1-еном (рисунок 2.33а) и стиролом (рисунок 2.33б) свидетельствует о том, что встраивание алкена по связи  $\text{Zr-C}$  не приводит к разрыву связи  $\text{Zr-H}$ , в результате чего формируются семичленные биметаллические комплексы **55а** и **55б** (схема 2.28).

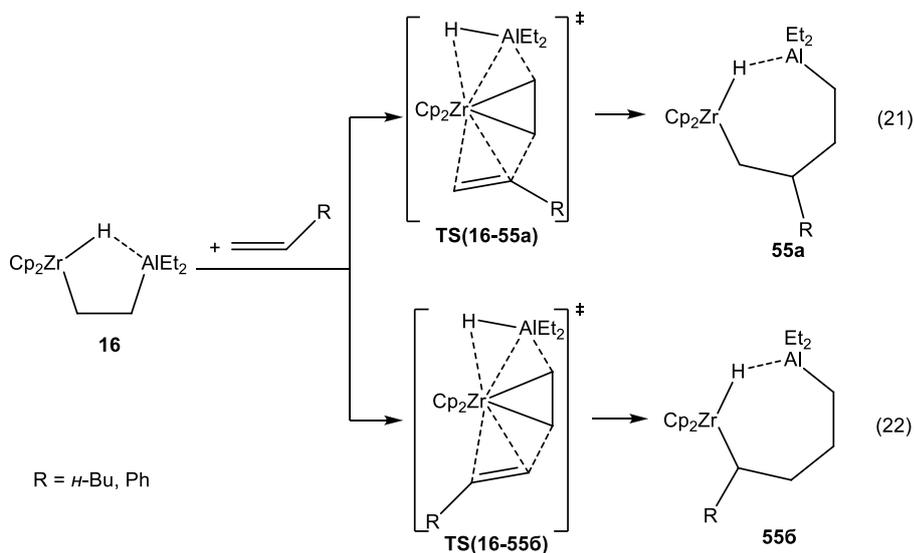


Схема 2.28

В данном случае в реакциях 21 и 22, где рассмотрены различные варианты ориентации молекулы алкена, *бис*-олефиновые комплексы не образуются. Полученные данные говорят в пользу того, что предложенный маршрут не реализуется при комнатной температуре вследствие

значительных барьеров (рисунок 2.23).

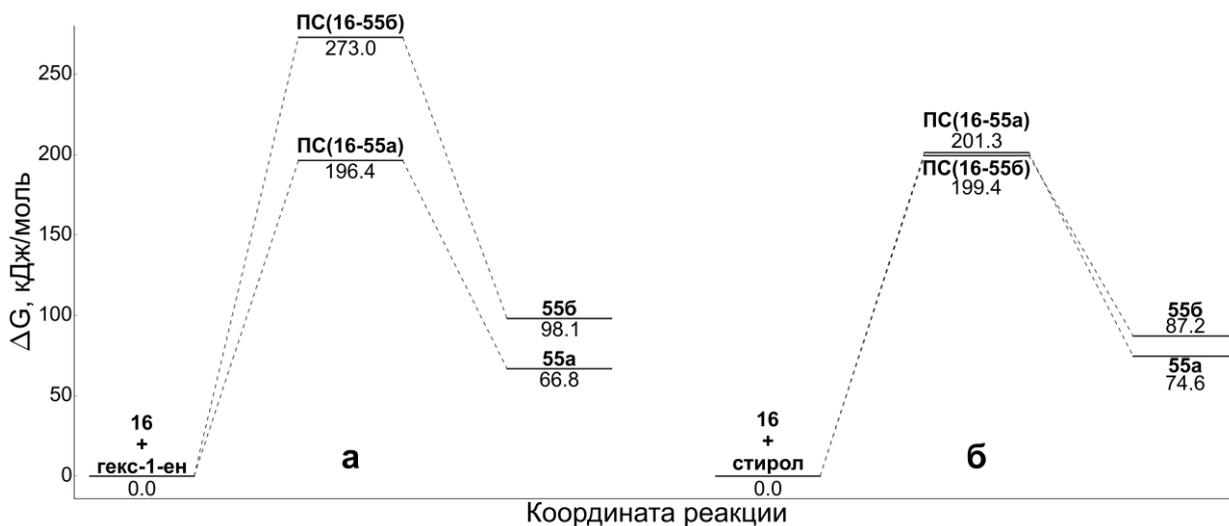


Рисунок 2.33 – Энергетические профили реакций взаимодействия биметаллического комплекса **16** с гекс-1-еном (**а**) и стиролом (**б**)

Полученные теоретические данные подтверждены экспериментальным фактом отсутствия реакции между синтезированным комплексом **16** и гекс-1-еном. Было предложено, что комплекс **16** может участвовать в каталитическом процессе только через свою действующую форму – цирконациклопропан. По-видимому, комплекс **16** является наименее реакционноспособным по сравнению с хлоридным пятичленным комплексом **15**, так как менее склонен к диссоциации.

### 2.3.8 Механизм образования побочных продуктов в реакции каталитического циклоалюминирования стирола

Особенностью каталитического циклоалюминирования с участием стирола является образование минорных количеств побочных продуктов **20**, **21** и **22** (схема 2.11), механизм формирования которых оставался неясным. Гипотетически можно предположить, что предшественниками соединений **20-22** являются соответствующие циркониевые интермедиаты **57-59** (схемы 2.29 и 2.30), образующиеся, в свою очередь, из цирконоцена « $\text{Cr}_2\text{Zr}^{\text{II}}$ », по аналогии с титаноценовой каталитической системой [218].

Однако, относительно такого механизма имеется ряд сомнений. Во-первых, в случае генерирования в условиях реакции частицы « $\text{Cr}_2\text{Zr}^{\text{II}}$ » должен наблюдаться одинаковый набор побочных продуктов независимо от природы олефина, выступающего в роли исходного реагента. Во-вторых, в отличие от « $\text{Cr}_2\text{Ti}^{\text{II}}$ » [219], существование частицы « $\text{Cr}_2\text{Zr}^{\text{II}}$ » не было экспериментально подтверждено, и ее участие в процессах трансформации алкенов (алкинов) ставится под сомнение [184, 189, 190, 220]. В-третьих, изменение свободной энергии Гиббса в

реакции диссоциации  $29 \rightarrow \langle \text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{II}} \rangle + \text{C}_2\text{H}_4$ , согласно нашим расчётам, составляет 175.3 кДж/моль, т.е. процесс не реализуется при комнатной температуре.

В этом случае, следует рассматривать образование фенилзамещенного цирконациклопропана, как предшественника дизамещенных продуктов. Согласно схеме 2.29, фенилцирконациклопропан **57** может образоваться из предреакционных комплексов **ЛМ3** и **ЛМ4**. Оценка термодинамической вероятности элиминирования молекулы этилена из **ЛМ1**–**ЛМ4** по реакциям 23 и 24 (схема 2.29) с образованием комплексов **56** и **57** показала, что лишь низкоэнергетические стирольные комплексы **ЛМ3** и **ЛМ4** могут быть превращены в цирконациклопропан **60** (таблица 2.13). Согласно данным полученным методом РВЕ в случае стирольных производных  $\Delta G_{\text{r}}^{298}$  находится в диапазоне  $-0.7 \div -0.1$  кДж/моль. Относительно низкие значения  $\Delta G_{\text{r}}^{298}$  говорят о наличии равновесия между **ЛМ3/ЛМ4** и комплексом **57**. Аналогичные трансформации для **ЛМ1** и **ЛМ2** термодинамически неблагоприятны ( $\Delta G_{\text{r}}^{298} \geq 5.1$  кДж/моль). Анализ расчётных данных для реакций 23 и 24, полученных методом М06-2Х, показывает затрудненность формирования как фенил-, так и алкилзамещенных цирконациклопропанов. Однако, образование соединения **57** ( $\Delta G_{\text{r}}^{298} = 5.5 \div 7.7$  кДж/моль) по-прежнему более выгодно по сравнению с образованием соединения **56** ( $\Delta G_{\text{r}}^{298} = 7.8 \div 16.3$  кДж/моль).

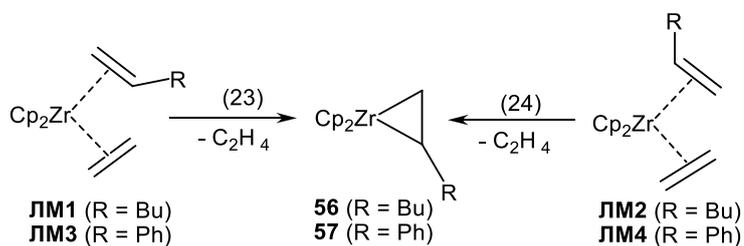


Схема 2.29

Генерирование *in situ* высоко реакционноспособного соединения **57** может инициировать в реакционной системе второй каталитический цикл с участием стирола (схема 2.30), который приводит к образованию региоизомеров **58** и **59**.

Рассчитанные методом М06-2Х, термодинамические и активационные параметры для реакций 25 и 26 (таблица 2.13, рисунок 2.34) показывают, что энергетические барьеры образования соединений **58** и **59** относительно невелики и обе реакции экзергоничны. Как видно из рисунка 2.34, формирование дифенилзамещенных цирконациклопентанов **58** и **59** требует лишь 30.7 и 38.3 кДж/моль, соответственно. Следует отметить, что на схеме 2.30 дизамещенные цирконациклы **58** и **59** изображены в стереоконфигурациях *транс* и *цис*, соответственно, исходя из относительно большей стабильности ( $\Delta G \sim 10.5$  кДж/моль) данных стереомеров. Термодинамический контроль реакции также можно предположить, поскольку

барьеры обратных реакций от **58** и **59** до **ЛМ9/ЛМ10** составляют около 95.0 кДж/моль. Образование соединения **58** характеризуется более низким активационным барьером по сравнению с образованием соединения **59**, что объясняет преимущественное формирование именно 2,5-дифенилзамещенного циклического АОС среди побочных продуктов реакции.

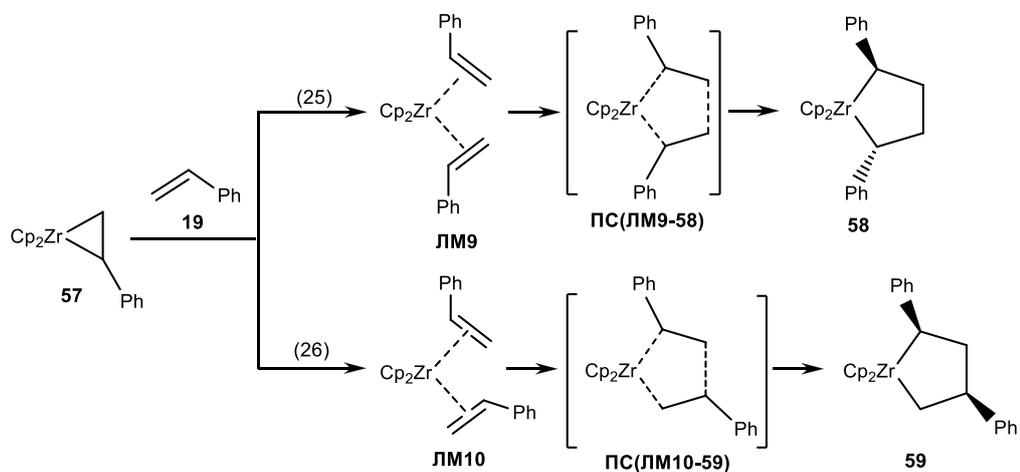


Схема 2.30

Таблица 2.13 – Рассчитанные термодинамические и активационные параметры ( $[\Delta S]$  = Дж/(моль·К);  $[\Delta H] = [\Delta G] =$  кДж/моль) реакций 23, 24, 25 и 26 (схемы 2.29 и 2.30) в стандартных условиях

Реакция	PBE/3ζ						M06-2X/VDZ					
	$\Delta H^\circ_r$	$\Delta G^\circ_r$	$\Delta S^\circ_r$	$\Delta H^\ddagger_r$	$\Delta G^\ddagger_r$	$\Delta S^\ddagger_r$	$\Delta H^\circ_r$	$\Delta G^\circ_r$	$\Delta S^\circ_r$	$\Delta H^\ddagger_r$	$\Delta G^\ddagger_r$	$\Delta S^\ddagger_r$
23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>ЛМ1</b> → <b>56</b> + <b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	66.6	10.7	187.6	-	-	-	69.5	16.3	178.5	-	-	-
<b>ЛМ3</b> → <b>57</b> + <b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	57.3	-0.1	192.7	-	-	-	60.6	7.7	177.4	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>ЛМ2</b> → <b>56</b> + <b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	59.5	5.1	182.6	-	-	-	59.3	7.8	172.9	-	-	-
<b>ЛМ4</b> → <b>57</b> + <b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	54.9	-0.7	186.3	-	-	-	57.5	5.5	174.3	-	-	-
25	-63.4	-2.4	-204.7	-	-	-	-134.4	-66.8	-226.8	-	-	-
<b>57</b> + <b>19</b> → <b>ЛМ9</b>	-37.0	25.9	-210.7	-	-	-	-48.8	10.7	-199.5	-	-	-
<b>ЛМ9</b> → <b>58</b>	-26.4	-28.2	6.1	30.1	33.8	-12.4	-85.6	-77.4	-27.3	10.8	20.1	-31.0
26	-55.5	-4.7	-170.5	-	-	-	-117.1	-56.1	-204.7	-	-	-
<b>57</b> + <b>19</b> → <b>ЛМ10</b>	-42.2	20.3	-209.7	-	-	-	-54.9	9.3	-215.3	-	-	-
<b>ЛМ10</b> → <b>59</b>	-13.3	-25.0	39.2	41.0	45.8	-16.3	-62.2	-65.3	10.5	25.4	29.0	-12.3

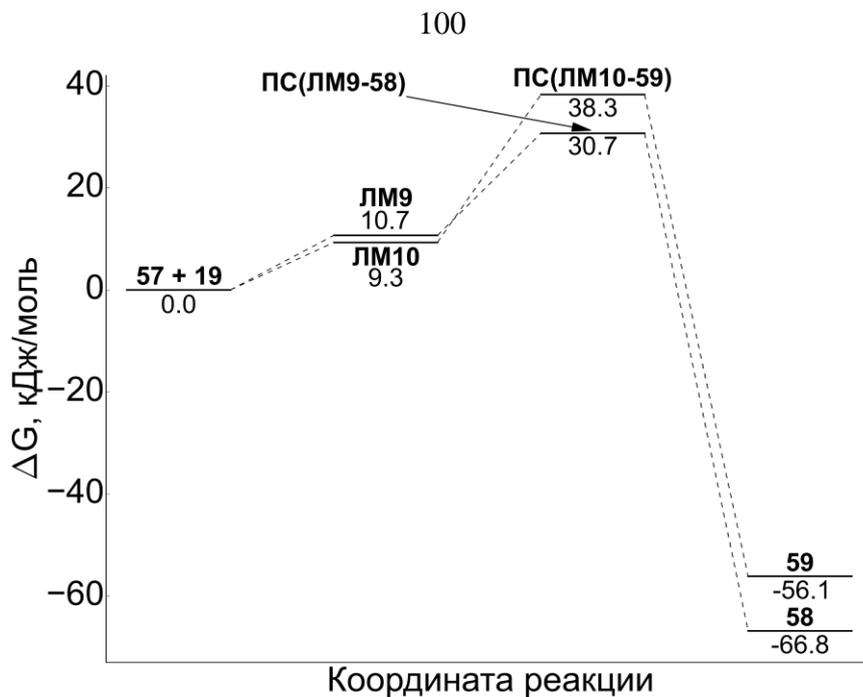


Рисунок 2.34 – Энергетический профиль реакций 25 и 26 (M06-2X)

В результате, можно сделать вывод, что образование побочных продуктов **20**, **21** и **22**, как продуктов переметаллирования соответствующих цирконациклопентанов, является следствием генерирования фенилзамещенного цирконациклопропана при элиминировании этилена из низкоэнергетических предреакционных комплексов циркония. Однако, оказалось, что канал трансформации аналогичных комплексов с гекс-1-еном является термодинамически невыгодным процессом. Предлагаемый механизм образования побочных продуктов показан на схеме 2.31.

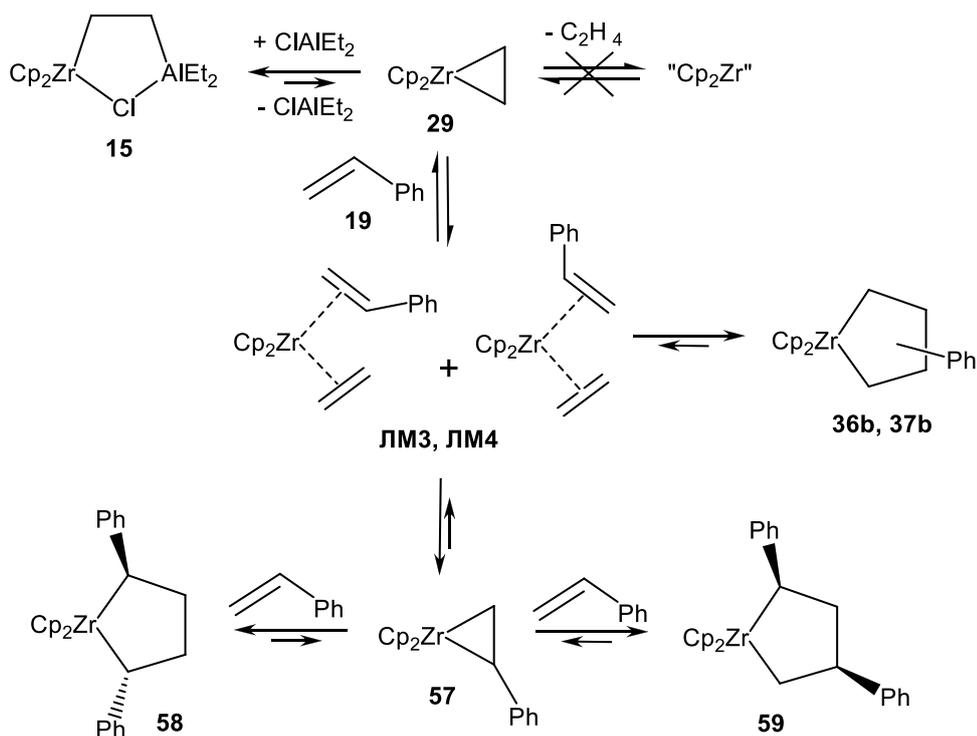


Схема 2.31

### 2.3.9 Общая схема реакции каталитического циклоалюминирования $\alpha$ -олефинов

Таким образом, суммируя вышесказанное, были выбраны наиболее энергетически выгодные маршруты реакции циклоалюминирования пропена с помощью  $\text{AlEt}_3$  в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , на основании чего можно предложить детализированный теоретически обоснованный механизм реакции (схема 2.32). В таблице 2.14 представлены термодинамические и активационные параметры для реакции циклоалюминирования пропена по схеме 2.32, перерасчитанные с использованием метода M06-2X/cc-pVDZ-PP(для атома циркония)//cc-pVDZ(для других атомов), хорошо зарекомендовавшем себя при теоретическом изучении цирконоценовых систем [8].

Таблица 2.14 – Термодинамические и активационные параметры отдельных стадий реакции циклоалюминирования пропена с помощью  $\text{AlEt}_3$  в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , рассчитанные с помощью функционала M06-2X для стандартных условий

Реакция	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + 2\text{AlEt}_3 \rightarrow \mathbf{23}$	-104.9	17.8	-411.5			
$\mathbf{23} \rightarrow \text{ПС}''(\mathbf{23-24}) \rightarrow \mathbf{24}$	19.1	18.6	1.7	29.0	38.1	-30.7
$\mathbf{24} \rightarrow \mathbf{14} + \text{ClAlEt}_2$	41.4	-11.2	176.3			
$\mathbf{14} \rightarrow \text{ПС}(\mathbf{14-26}') \rightarrow \mathbf{26}'$	71.2	82.5	-37.7	71.6	87.7	-53.8
$\mathbf{26}' \rightarrow \text{ПС}(\mathbf{26'-27}) \rightarrow \mathbf{27}$	-29.9	-42.4	42.1	0.6	2.9	-7.7
$\mathbf{27} \rightarrow \mathbf{28} + \text{ClAlEt}_2$	59.8	4.7	185.0			
$\mathbf{28} \rightarrow \text{ПС}''(\mathbf{28-30}) \rightarrow \mathbf{30}$ + $\text{C}_2\text{H}_4$	117.3	65.9	172.5	131.5	133.8	-7.7
$\mathbf{30} + \text{AlEt}_3 \rightarrow \mathbf{31}$	-21.0	-8.8	-40.7			
$\mathbf{31} \rightarrow \text{ПС}'(\mathbf{31-28}) \rightarrow \mathbf{28} +$ $\text{HAlEt}_2$	24.3	12.2	40.6	-	-	-
$\mathbf{28} \rightarrow \text{ПС}(\mathbf{28-29}) \rightarrow \mathbf{29} +$ $\text{C}_2\text{H}_6$	50.0	3.8	155.0	102.9	113.1	-34.2
$\mathbf{29} + \text{ClAlEt}_2 \rightarrow \mathbf{15}$	-172.2	-104.3	-228.0			
$\mathbf{29} + \text{HAlEt}_2 \rightarrow \mathbf{16}$	-206.8	-145.1	-206.9			
$\mathbf{29} + \text{пропен} \rightarrow \mathbf{40}$	-54.7	6.8	-206.0			
$\mathbf{40} \rightarrow \text{ПС}(\mathbf{40-41}) \rightarrow \mathbf{41}$	-60.5	-58.8	-5.7	17.2	21.5	-14.4
$\mathbf{41} + \text{ClAlEt}_2 \rightarrow \mathbf{46}$	-61.3	-6.1	341.4			

Продолжение таблицы 2.14

Реакция	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
<b>46</b> → ПС( <b>46-47</b> ) → <b>47</b>	-27.4	-18.4	-30.1	5.2	11.5	-21.3
<b>47</b> → ПС( <b>47-42a</b> ) → <b>42a</b>	5.6	-2.7	27.7	47.1	35.1	40.1
<b>42a</b> + ClAlEt <sub>2</sub> → <b>48</b>	-54.5	8.4	-211.0			
<b>48</b> → ПС( <b>48-49</b> ) → <b>49</b>	-38.0	-45.8	26.1	13.8	23.7	-33.4
<b>49</b> → <b>44</b> + Cr <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	75.6	-3.4	264.8			
<b>44</b> → ПС( <b>44-53</b> ) → <b>53</b>	-70.7	-32.9	-127.0	-11.0	19.9	-103.5
<b>53</b> → <b>45</b> + AlEt <sub>3</sub>	101.4	25.0	256.2			

В таблице 2.14 представлены термодинамические и активационные параметры для реакции циклоалюминирования пропена по схеме 2.32, перерассчитанные с использованием метода M06-2X/cc-pVDZ-PP(для атома циркония)//cc-pVDZ(для других атомов), хорошо зарекомендовавшем себя при теоретическом изучении цирконоценовых систем [8].

Как следует из схемы 2.32, первоначально происходит лигандный обмен между атомами хлора катализатора Cr<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и алкильными группами Et<sub>3</sub>Al. Этот процесс хорошо известен экспериментаторам как “активация катализатора”, однако энергетические параметры реакций с участием Et<sub>3</sub>Al ранее не были описаны. По сравнению с аналогичным процессом с AlMe<sub>3</sub>, он имеет особенности. Так, рассчитанные в PBE/3 $\zeta$  данные двух ступеней лигандного обмена до Cr<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> свидетельствуют о том, что барьеры по обоим из них значительно не отличаются (56.9 и 69.5 кДж/моль) [221], следствием чего является быстрое установление термодинамического равновесия между комплексами Cr<sub>2</sub>ZrMeCl, Cr<sub>2</sub>ZrMeCl-AlMe<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>, являющимися каталитически активными центрами реакции карболоминирования [188]. Однако в системе с AlEt<sub>3</sub> замена второго атома хлора на этильный заместитель на центральном атоме циркония в тех же условиях является двустадийным процессом и требует больше энергии ( $\Delta G^\ddagger = 63.0$  и  $104.0$  кДж/моль), что подтверждают также соответствующие табличные данные, полученные методом M06-2X. Фактически, данная стадия, а также следующая элементарная стадия образования цирконациклопропана из диэтилцирконоцена, могут являться лимитирующими для процесса циклоалюминирования, поскольку, как следует из таблицы 2.14, барьеры остальных стадий меньше и не превышают 38.1 кДж/моль. Представленная схема механизма изучаемой реакции наглядно показывает, что активной формой наблюдаемых в шкале времени ЯМР каталитически активных комплексов **15** и **16** является цирконациклопропан **29**. Он же является предшественником образования бициркониевого комплекса **17**. В условиях реакции этот комплекс образуется, очевидно, в небольших количествах и заметно не влияет на процесс

циклоалюминирования. Следовательно, комплекс **17** также может взаимодействовать с алкеном, через *in situ* генерацию цирконациклопропана в ходе обратной реакции.

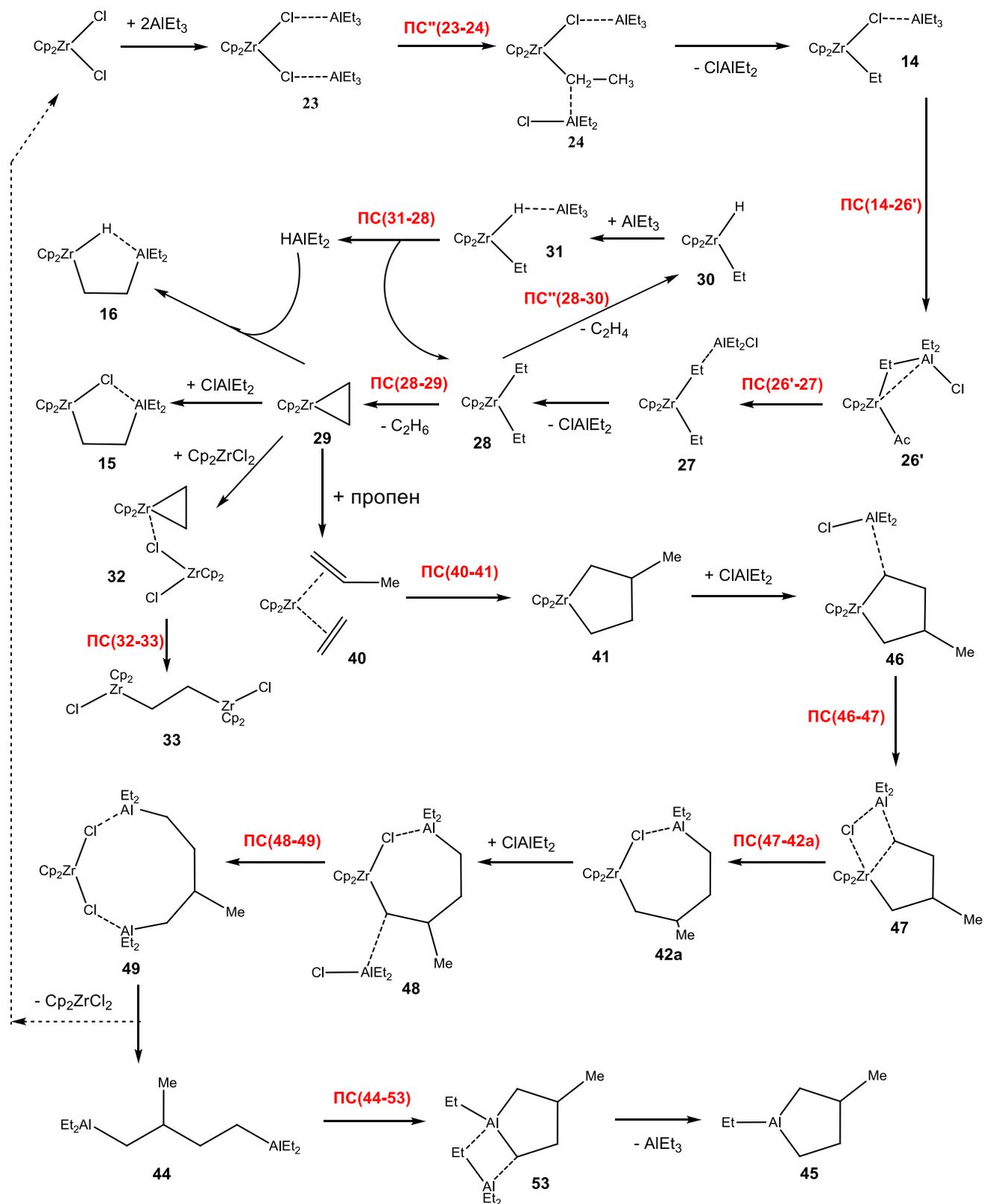


Схема 2.32

Таким образом, несмотря на тот факт, что комплекс **29** не был экспериментально обнаружен в системе  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlEt}_3$  (и не мог быть найден вследствие малой равновесной концентрации и нестабильности) с помощью спектральных методов анализа, тем не менее именно он является ключевым в реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{AlEt}_3$ . Гипотезу о существовании такой активной частицы ранее предполагали авторы при объяснении эпимеризации диастереомеров комплекса  $[\text{CpCp}'\text{ZrEt}(\mu\text{-Cl})\cdot\text{AlEt}_3]$  (**14a**) и циклического пятичленного биметаллического гидридного комплекса  $[\text{CpCp}'\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2)]$  (**166**) [5], а теоретическое обоснование образования **29** в реакционной среде представлено впервые в этой работе. Таким образом, становится понятным происхождение фрагмента  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$  в составе конечного продукта 1-этил-3-замещенного алюмолана. Для успешного прохождения реакции каталитического циклоалюминирования алкенов весьма важным является то, чтобы лигандный обмен в системе  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2+\text{AlEt}_3$  прошёл до полного замещения атомов хлора этильными группами с последующим отщеплением этана от комплекса  $\text{Cp}_2\text{ZrEt}_2$  в результате  $\beta$ -гидридного переноса. По-видимому, для этих стадий необходимым условием является неполярная среда. Данные выводы хорошо объясняют тот экспериментальный факт, что реакция идет в толуоле, в то время как в ТГФ циклоалюминирование не идет, а в хлористом метиле преобладают ациклические продукты карбометаллирования.

Важной стадией, определяющей региоселективность реакции, является стадия внедрения олефина в цирконациклопропан. Так, взаимодействие **29** с пропеном дает единственный *бис*-олефиновый комплекс **40** (схема 2.22). Установлено, что подобное взаимодействие со стиролом может приводить к двум изомерам, отличающимся расположением фенильного заместителя [76], обуславливая отсутствие региоселективности, а в случае стерически нагруженных алкенов реакция циклометаллирования идет исключительно стереоселективно вследствие нестабильности соответствующих комплексов. Фактически комплекс **40** является предреакционным при формировании соответствующего цирконациклопентана **41**. Равновесие *бис*-олефин  $\leftrightarrow$  металлациклопентан, широко известное в литературе для непереходных металлов, для нашего примера **40**  $\leftrightarrow$  **41** значительно смещено в сторону **41** (рисунок 2.28). Образующиеся *in situ* молекулы цирконациклопентана и  $\text{ClAlEt}_2$  (продукт лигандного обмена между катализатором и  $\text{AlEt}_3$ ) взаимодействуют: комплекс **41** подвергается атаке молекулы хлорсодержащего АОС, который в отличие от  $\text{AlEt}_3$  легко внедряется, как показано на схеме, по связи  $\text{Zr} - \text{C}-5$  (внедрение АОС по связи  $\text{Zr} - \text{C}-2$  также термодинамически возможно). Каталитической концентрации  $\text{ClAlEt}_2$  достаточно для иницирования трансметаллирования  $\text{Zr} \rightarrow \text{Al}$ . Если взять в стехиометрических количествах  $\text{ClAlEt}_2$  и цирконациклопентан (например, 3,4-диалкилцирконациклопентан [178]), то получается диалюминиевое соединение. После образования циклического семичленного биметаллического  $\text{Zr,Al}$ -комплекса **42** взаимодействие

его со второй молекулой происходит до комплекса **49** одностадийно. Соединение **49** не является стабильным и самопроизвольно распадается на 3-метил-1,4-(диэтилдиалюминио)бутан и  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . На этой стадии происходит регенерация катализатора. Стадия получения циклического продукта из линейного 1,4-диалюминийсодержащего является необратимой и не требует значительных энергозатрат, как было описано выше. Как следует из обобщающей схемы, очень важным с точки зрения исчерпывающего протекания реакции циклоалюминирования является поддержание равновесной концентрации  $\text{ClAlEt}_2$ . По-видимому, этим объясняется необходимость использовать избыток  $\text{AlEt}_3$ , который предложен ранее экспериментаторами для повышения выхода целевого продукта. Избыток исходного АОС способствует также успешному формированию каталитически активного комплекса - цирконациклопропана, смещая равновесные процессы лигандного обмена в сторону образования  $\text{Cp}_2\text{ZrEt}_2$ . Таким образом, в данной работе впервые предложен механизм трансметаллирования 3-метил-цирконациклопентана до соответствующего алюмоалана, включающий восемь элементарных стадий.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Синтез алюмоланов

Соединения **2-3**, **5-7**, **9-12** были синтезированы согласно ранее разработанным методам [73, 79, 128]. Алюмолан **4** был синтезирован по реакции циклометаллирования олефина с помощью  $\text{AlEt}_3$  в присутствии катализатора *анса*- $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$  со 100% выходом [222]. Алюмолан **8** синтезирован по методике, описанной в работе [168]. Образцы были помещены в ампулу для ЯМР и растворители были вакуумированы при 60 °С. Дегидратированные растворители (ТГФ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Py}$ , толуол, бензол, циклогексан, дихлорметан) были введены с помощью шприца через резиновую пробку в запечатанную ампулу для ЯМР в среде аргона.

### 3.2 Методика ЯМР-экспериментов

Одномерные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$ ) (ВВО датчик) и двумерные (cosygpqf, hsqcetgp и hmbcgrlpndqf) (ВВИ датчик) спектры ЯМР были записаны на спектрометре Bruker Avance 400 (400.13 МГц ( $^1\text{H}$ ), 100.62 МГц ( $^{13}\text{C}$ ), 104.26 МГц ( $^{27}\text{Al}$ )) при 203-333 К в пятимиллиметровых ампулах. В качестве внутренних эталонов для химических сдвигов были использованы сигналы ТГФ- $\text{d}_8$ ,  $\text{Py-d}_5$ , толуола- $\text{d}_8$ ,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ . Импульсные условия были следующие: для спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , 90° импульс, (AQ) = 2.05 с, (P1) = 8.00 мкс, (SW) = 4000 Гц, (TD) = 16384, количество сканирований (NS) = 32; для спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , P1 = 4.7 с, AQ = 0.9 с, (DS) = 2, задержка между импульсами (RD) = 1.0 с, SW = 18116 Гц, TD = 32768; для спектров  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, AQ = 0.32 с, RD = 0.84 с, SW = 1600.5 Гц, TD = 1024×128; для спектров HSQC, AQ = 0.32 с, RD = 0.84 с, SW(F1) = 7043.1 Гц, SW(F2) = 1600.5 Гц, TD = 1024×128; для спектров HMBC, AQ = 0.32 с, RD = 0.84 с, SW (F1) = 18115.9 Гц, SW(F2) = 1600.5 Гц, TD = 1024×128. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  2D-DOSY получен с использованием стандартной импульсной последовательности ledbrgp2s (LED). Эксперименты были проведены при 298 К с точностью поддержания температуры порядка 0.1 К. Константы  $^1J(\text{C-H})$  были определены с помощью эксперимента  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC при 298 К (pl(0) = 120 дБ).

Параметры спектров  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$  ЯМР алюмоланов.

*1-Этил-3-бутилалюмолан 2.* ЯМР  $^1\text{H}$  (ТГФ- $\text{d}_8$ ; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): -0.61 (дд, 1 H,  $\text{H}_{\text{акс-2}}$ ,  $^2J = 14.1$ ,  $^3J = 10.4$ ), -0.18 (м, 1 H,  $\text{H}_{\text{акс-5}}$ ), 0.07 (к, 2 H,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J = 8.0$ ), 0.18 (ддд, 1 H,  $\text{H}_{\text{экв-5}}$ ,  $^2J = 13.8$ ,  $^3J = 6.7$ ,  $^3J = 3.1$ ), 0.32 (ддд, 1 H,  $\text{H}_{\text{экв-2}}$ ,  $^2J = 14.1$ ,  $^3J = 5.6$ ,  $^4J = 2.0$ ), 1.04 (т, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7.0$  Гц), 1.08 (м, 1 H,  $\text{H}_{\text{акс-4}}$ ), 1.23 (т, 3 H,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.34 (м, 1 H,  $-\text{CH}_2\text{H}_6-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ ), 1.40 - 1.50 (м, 3 H, H-3,  $-\text{CH}_2\text{H}_6-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.52 - 1.61 (м, 3 H,  $-\text{CH}_2\text{H}_6-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.81 (м, 4 H,

CH<sub>2</sub> в ТГФ), 2.15 (м, 1 Н, Н<sub>экв</sub>-4), 3.74 (м, 4 Н, CH<sub>2</sub>O в ТГФ).

*1-Этил-3-бутилалюмолан 2.* ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, Py; 298 К, δ, м.д.; J, Гц): -0.36 (дд, 1 Н, Н<sub>акс</sub>-2, <sup>2</sup>J = 14.0, <sup>3</sup>J = 10.4), 0.07 (м, 1 Н, Н<sub>акс</sub>-5), 0.23 (к, 2 Н, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 8.0), 0.44 (ддд, 1 Н, Н<sub>экв</sub>-5, <sup>2</sup>J = 14.2, <sup>3</sup>J = 6.3, <sup>3</sup>J = 3.2), 0.53 (ддд, 1 Н, Н<sub>экв</sub>-2, <sup>2</sup>J = 14.0, <sup>3</sup>J = 5.7, <sup>4</sup>J = 1.9), 0.94 (т, 3 Н, R-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.0 Гц), 1.22 - 1.27 (м, 4 Н, Н<sub>акс</sub>-4, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.32 - 1.43 (м, 5 Н, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.56 - 1.60 (м, 2 Н, Н-3, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.30 (м, 1 Н, Н<sub>экв</sub>-4), 6.92, 7.24, 8.50 (м, 5 Н, Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 0.1 (т, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.5 (т, C-5), 9.9 (к, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.3 (к, -CH<sub>3</sub>), 14.5 (т, C-2), 23.4, 30.8 и 41.4 (т, CH<sub>2</sub>), 36.6 (т, C-4), 42.9 (д, C-3), 123.4, 136.2, 150.1 (д, Py). ЯМР <sup>27</sup>Al, δ, м.д.: 166.6 (W<sub>1/2</sub> = 5.1 кГц).

*1-Этил-3-бутилалюмолан 2.* ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, Et<sub>2</sub>O; 298 К, δ, м.д.; J, Гц): -0.69 (дд, 1 Н, Н<sub>акс</sub>-2, <sup>2</sup>J = 14.0, <sup>3</sup>J = 10.4), -0.26 (м, 1 Н, Н<sub>акс</sub>-5), -0.02 (к, 2 Н, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 8.0), 0.11 (ддд, 1 Н, Н<sub>экв</sub>-5, <sup>2</sup>J = 14.2, <sup>3</sup>J = 6.3, <sup>3</sup>J = 3.2), 0.22 (ддд, 1 Н, Н<sub>экв</sub>-2, <sup>2</sup>J = 14.0, <sup>3</sup>J = 5.7, <sup>4</sup>J = 2.1), 0.90 (т, 3 Н, R-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.0 Гц), 0.85 (м, 1 Н, Н<sub>акс</sub>-4), 1.10 (т, 6 Н, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.13 (т, 3 Н, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 (м, 1 Н, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.30 - 1.40 (м, 5 Н, Н-3, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.40 - 1.45 (м, 1 Н, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.10 (м, 1 Н, Н<sub>экв</sub>-4), 3.32 (к, 4 Н, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: -0.3 (т, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.8 (т, C-5), 9.2 (к, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.3 (к, -CH<sub>3</sub>), 14.0 (т, C-2), 14.6 (к, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 23.3, 30.6 и 41.2 (т, -CH<sub>2</sub>), 35.8 (т, C-4), 42.1 (д, C-3), 65.5 (т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). ЯМР <sup>27</sup>Al, δ, м.д.: 200.0 (W<sub>1/2</sub> = 5.3 кГц).

*1-Этил-3-бутилалюмолан 2.* ЯМР <sup>1</sup>H (толуол-d<sub>8</sub>; 30-50% АОС, 298 К, δ, м.д.): (-0.6) - (-0.5), (-0.4) - (-0.3) (м, 1 Н, Н<sub>а</sub>-2), (-0.1) - 0.0 (м, 1 Н, Н<sub>а</sub>-5), 0.0 - 0.2 (м, 2 Н, Н<sub>а</sub>-5, -AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, AlEt<sub>3</sub>), 0.3 - 0.6, 0.6 - 0.8 (м, 1 Н, Н<sub>б</sub>-5, Н<sub>б</sub>-2), 0.9 - 1.0 (м, 3 Н, -CH<sub>3</sub>), 1.0 - 1.2 (м, 1 Н, Н<sub>а</sub>-4 AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, AlEt<sub>3</sub>); 1.2 - 1.5 (м, 1 Н, Н-3, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.6 - 1.8 (м, 3 Н, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.1, 2.2 (уш. м, 1 Н, Н<sub>б</sub>-4). ЯМР <sup>13</sup>C (толуол-d<sub>8</sub>; 298 К, δ, м.д.): (-0.9) - 0.4, 0.6 - 1.6 (т, -AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, AlEt<sub>3</sub>); 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 9.1 (к, -AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, AlEt<sub>3</sub>); 3.7, 3.8, 5.6, 5.7, 5.8, 6.0, 6.2, 6.3, 6.4, 10.1, 10.3, 10.7, 10.8, 12.4, 12.6, 12.9, 13.0, 13.4 (уш. т, C-2, C-5); 14.1, 14.2, 14.4 (т, -CH<sub>3</sub>(R)); 23.3, 23.4, 23.5 (т, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>(R)); 30.0, 30.1, 30.4, 30.5, 30.6 (т, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 33.2, 33.4, 33.8, 34.1, 34.2-34.4, 34.6, 34.7 (т, C-4); 39.9, 40.0, 40.5, 40.6, 40.7, 41.2, 41.3 (д, C-3); 40.1, 40.2, 40.3, 40.4, 40.5, 41.1, 41.5 (т, CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). ЯМР <sup>27</sup>Al, δ, м.д.: 156.2 (W<sub>1/2</sub> = 6.1 кГц).

*1-Этил-3-гексилалюмолан 3.* ЯМР <sup>1</sup>H (ТГФ-d<sub>8</sub>; 298 К, δ, м.д.; J, Гц): -0.78 (дд, 1 Н, Н<sub>акс</sub>-2, <sup>2</sup>J = 14.1, <sup>3</sup>J = 10.4), -0.38 (м, 1 Н, Н<sub>акс</sub>-5), -0.02 - 0.04 (м, 3 Н, Н<sub>экв</sub>-5, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.12 (ддд, 1 Н, Н<sub>экв</sub>-2, <sup>2</sup>J = 14.1, <sup>3</sup>J = 5.6, <sup>4</sup>J = 1.9), 0.87 - 0.92 (м, 4 Н, R-CH<sub>3</sub>, Н<sub>акс</sub>-4), 1.06 (т, 3 Н, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.0), 1.25-1.45 (м, 11 Н, Н-3, R(CH<sub>2</sub>)), 1.78 (м, 4Н, CH<sub>2</sub> в ТГФ), 1.90 (м, 1 Н, Н<sub>экв</sub>-4), 3.64 (м, 4 Н, CH<sub>2</sub>O в ТГФ).

*1-Этил-3-гексилалюмолан 3.* ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, Et<sub>2</sub>O; 298 К, δ, м.д.; J, Гц): -0.64 (дд, 1 Н, Н<sub>акс</sub>-2, <sup>2</sup>J = 14.0, <sup>3</sup>J = 10.4), -0.19 (м, 1 Н, Н<sub>акс</sub>-5), 0.8 - 0.9 (м, 2 Н, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.16 (ддд, 1 Н, Н<sub>экв</sub>-5, <sup>2</sup>J

= 14.2,  $^3J = 6.3$ ,  $^3J = 3.2$ ), 0.28 (ддд, 1 Н,  $H_{эке-2}$ ,  $^2J = 14.0$ ,  $^3J = 5.7$ ,  $^4J = 2.1$ ), 0.80 - 1.90 (т, 9 Н,  $-CH_3$ ,  $(CH_3CH_2)_2O$ ), 1.01 (м, 1 Н,  $H_{акс-4}$ ), 1.18 (м, 3 Н,  $AlCH_2CH_3$ ), 1.27 - 1.41 (м, 7 Н,  $-CH_2H_6$ ,  $(CH_2)_3$ ), 1.45 - 1.61 (м, 4 Н,  $H-3$ ,  $-CH_2H_6$ ,  $-(CH)_2$ ), 2.19 (м, 1 Н,  $H_{эке-4}$ ), 3.47 (к, 4 Н,  $(CH_3CH_2)_2O$ ,  $^3J = 7.0$ ). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.2 (т,  $AlCH_2CH_3$ ), 6.3 (т, C-5), 9.8 - 9.9 (к,  $AlCH_2CH_3$ ), 13.4 (к,  $(CH_3CH_2)_2O$ ), 14.2 (т, C-2), 14.3 (к,  $-CH_3$ ), 23.2, 28.8, 30.5, 32.6 и 42.1 (т,  $-(CH_2)$ ), 36.3 (т, C-4), 42.6 (д, C-3), 66.8 (т,  $(CH_3CH_2)_2O$ ). ЯМР  $^{27}Al$ ,  $\delta$ , м.д.: 176.6 ( $W_{1/2} = 5.0$  кГц).

*1-Этил-3-гексилалюмолан 3.* ЯМР  $^1H$  (толуол- $d_8$ ; 30-50% АОС, 298 К,  $\delta$ , м.д.): (-0.6) - (-0.5), (-0.4) - (-0.3) (м, 1 Н,  $H_{а-2}$ ), (-0.1) - 0.0 (м, 1 Н,  $H_{а-5}$ ), 0.0 - 0.2 (м, 2 Н,  $H_{а-5}$ ,  $-AlCH_2CH_3$ ,  $AlEt_3$ ), 0.3 - 0.6, 0.6 - 0.8 (м, 1 Н,  $H_{б-5}$ ,  $H_{б-2}$ ), 0.9 - 1.0 (м, 3 Н,  $-CH_3$ ), 1.0 - 1.2 (м, 1 Н,  $H_{а-4}$ ,  $AlCH_2CH_3$ ,  $AlEt_3$ ); 1.2 - 1.5 (м, 1 Н,  $H-3$ ,  $-CH_2H_7$ ,  $-(CH_2)_2-CH_3$ ); 1.6 - 1.8 (м, 3 Н,  $-CH_2H_7$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 2.1, 2.2 (уш. м, 1 Н,  $H_{б-4}$ ). ЯМР  $^{13}C$  (толуол- $d_8$ ; 298 К,  $\delta$ , м.д.): (-0.9) - 0.4, 0.6 - 1.6 (т,  $-AlCH_2CH_3$ ,  $AlEt_3$ ); 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 9.1 (к,  $-AlCH_2CH_3$ ,  $AlEt_3$ ); 3.7, 3.8, 5.6, 5.7, 5.8, 6.0, 6.2, 6.3, 6.4, 10.1, 10.3, 10.7, 10.8, 12.4, 12.6, 12.9, 13.0, 13.4 (уш. т, C-2, C-5); 14.1, 14.2, 14.4 (т,  $-CH_3(R)$ ); 23.3, 23.4, 23.5 (т,  $-CH_2-CH_3(R)$ ); 30.0, 30.1, 30.4, 30.5, 30.6 (т,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ); 33.2, 33.4, 33.8, 34.1, 34.2 - 34.4, 34.6, 34.7 (т, C-4); 39.9, 40.0, 40.5, 40.6, 40.7, 41.2, 41.3 (д, C-3); 40.1, 40.2, 40.3, 40.4, 40.5, 41.1, 41.5 (т,  $CH_2-(CH_2)_2-CH_3$ ). ЯМР  $^{27}Al$ ,  $\delta$ , м.д.: 156.9 ( $W_{1/2} = 5.7$  кГц).

*1-Этил-3-октилалюмолан 4.* ЯМР  $^1H$  (ТГФ- $d_8$ ; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): -0.55 (дд, 1 Н,  $H_{акс-2}$ ,  $^2J = 14.2$ ,  $^3J = 10.3$ ), -0.12 (м, 1 Н,  $H_{акс-5}$ ), 0.12 (к, 2 Н,  $AlCH_2CH_3$ ,  $^3J = 8.0$ ), 0.25 (ддд, 1 Н,  $H_{эке-5}$ ,  $^2J = 14.0$ ,  $^3J = 6.5$ ,  $^3J = 3.2$ ), 0.38 (ддд, 1 Н,  $H_{эке-2}$ ,  $^2J = 14.1$ ,  $^3J = 5.6$ ,  $^4J = 2.0$ ), 1.00 (т, 3 Н,  $-CH_3$ ,  $^3J = 7.0$  Гц), 1.10 (м, 1 Н,  $H_{акс-4}$ ), 1.28 (т, 3 Н,  $AlCH_2CH_3$ ), 1.37 - 1.57 (м, 12 Н,  $H-3$ ,  $-CH_2H_6$ ,  $-(CH_2)_5$ ), 1.57 - 1.69 (м, 3 Н,  $-CH_2H_6-CH_2$ ), 1.84 (м, 4 Н,  $CH_2$  в ТГФ), 2.22 (м, 1 Н,  $H_{эке-4}$ ), 3.77 (м, 4 Н,  $CH_2O$  в ТГФ).

*1-Этил-3-октилалюмолан 4.* ЯМР  $^1H$  ( $C_7D_8$ , Py; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): -0.35 (дд, 1 Н,  $H_{акс-2}$ ,  $^2J = 14.0$ ,  $^3J = 10.4$ ), 0.06 (м, 1 Н,  $H_{акс-5}$ ), 0.21 (к, 2 Н,  $AlCH_2CH_3$ ,  $^3J = 8.0$ ), 0.42 (ддд, 1 Н,  $H_{эке-5}$ ,  $^2J = 14.2$ ,  $^3J = 6.4$ ,  $^3J = 3.2$ ), 0.52 (ддд, 1 Н,  $H_{эке-2}$ ,  $^2J = 14.0$ ,  $^3J = 5.7$ ,  $^4J = 1.9$ ), 0.86 (т, 3 Н,  $-CH_3$ ,  $^3J = 7.0$  Гц), 1.18 - 1.53 (м, 15 Н,  $H_{акс-4}$ ,  $-AlCH_2CH_3$ ,  $-CH_2H_6$ ,  $-(CH_2)_5$ ), 1.56 - 1.67 (м, 4 Н,  $H-3$ ,  $-CH_2H_6$ ,  $-CH_2$ ), 2.30 (м, 1 Н,  $H_{эке-4}$ ), 6.93, 7.25, 8.51 (м, 5 Н, Py). ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.3 (уш. с,  $-AlCH_2CH_3$ ), 6.4 (т, C-5), 9.9 (к,  $-AlCH_2CH_3$ ), 14.0 (к,  $-CH_3$ ), 14.3 (т, C-2), 22.8, 28.6, 29.6, 30.1, 30.5, 32.1 и 41.7 (т,  $-CH_2$ ), 36.6 (т, C-4), 42.9 (д, C-3), 123.4, 136.2, 150.1 (д, Py). ЯМР  $^{27}Al$ ,  $\delta$ , м.д.: 180.0 ( $W_{1/2} = 5.4$  кГц).

*1-Этил-3-октилалюмолан 4.* ЯМР  $^1H$  ( $C_7D_8$ ,  $Et_2O$ ; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): -0.70 (дд, 1 Н,  $H_{акс-2}$ ,  $^2J = 14.1$ ,  $^3J = 10.3$ ), -0.27 (м, 1 Н,  $H_{акс-5}$ ), -0.06 (к, 2 Н,  $-AlCH_2CH_3$ ,  $^3J = 8.0$ ), 0.10 (ддд, 1 Н,  $H_{эке-5}$ ,  $^2J = 14.2$ ,  $^3J = 6.4$ ,  $^3J = 3.1$ ), 0.23 (ддд, 1 Н,  $H_{эке-2}$ ,  $^2J = 14.1$ ,  $^3J = 5.7$ ,  $^4J = 2.0$ ), 0.85 (т, 3 Н,  $-CH_3$ ,  $^3J = 7.0$  Гц), 0.92 (м, 1 Н,  $H_{акс-4}$ ), 1.02 (т, 6 Н,  $(CH_3CH_2)_2O$ ), 1.13 (т, 3 Н,  $-AlCH_2CH_3$ ), 1.20 - 1.31 (м, 11 Н,  $-CH_2H_6$ ,  $-(CH_2)_5$ ), 1.34 - 1.50 (м, 4 Н,  $H-3$ ,  $-CH_2H_6-CH_2$ ), 2.09 (м, 1 Н,  $H_{эке-4}$ ), 3.36

(к, 4 Н,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: -0.1 (т,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.9 (т, С-5), 9.4 (к,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 13.8 (т, С-2), 13.9 (к,  $-\text{CH}_3$ ), 14.5 (к,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 22.8, 28.5, 29.7, 30.1, 30.5, 32.1 и 41.7 (т,  $-\text{CH}_2$ ), 35.9 (т, С-4), 42.3 (д, С-3), 65.8 (т,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ). ЯМР  $^{27}\text{Al}$ ,  $\delta$ , м.д.: 190.3 ( $W_{1/2} = 5.3$  кГц).

*1-Этил-3-октилалюмолан 4.* ЯМР  $^1\text{H}$  (толуол- $d_8$ ; 30-50% АОС, 298 К,  $\delta$ , м.д.): (-0.6) – (-0.5), (-0.4) – (-0.3) (м, 1 Н,  $\text{H}_a-2$ ), (-0.1) – 0.0 (м, 1 Н,  $\text{H}_a-5$ ), 0.0 – 0.2 (м, 2 Н,  $\text{H}_a-5$ ,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ), 0.3 – 0.6, 0.6 – 0.8 (м, 1 Н,  $\text{H}_b-5$ ,  $\text{H}_b-2$ ), 0.9 – 1.0 (м, 3 Н,  $-\text{CH}_3$ ), 1.0 – 1.2 (м, 1 Н,  $\text{H}_a-4$ ,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ); 1.2 – 1.5 (м, 1 Н, Н-3,  $-\text{CH}_2\text{H}_f-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ ); 1.6 – 1.8 (м, 3 Н,  $-\text{CH}_2\text{H}_f-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.1, 2.2 (уш. м, 1 Н,  $\text{H}_b-4$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (толуол- $d_8$ ; 298 К,  $\delta$ , м.д.): (-0.9) – 0.4, 0.6 – 1.6 (т,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ); 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 9.1 (к,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ); 3.7, 3.8, 5.6, 5.7, 5.8, 6.0, 6.2, 6.3, 6.4, 10.1, 10.3, 10.7, 10.8, 12.4, 12.6, 12.9, 13.0, 13.4 (уш. т, С-2, С-5); 14.1, 14.2, 14.4 (т,  $-\text{CH}_3(\text{R})$ ); 23.3, 23.4, 23.5 (т,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3(\text{R})$ ); 30.0, 30.1, 30.4, 30.5, 30.6 (т,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 33.2, 33.4, 33.8, 34.1, 34.2 – 34.4, 34.6, 34.7 (т, С-4); 39.9, 40.0, 40.5, 40.6, 40.7, 41.2, 41.3 (д, С-3); 40.1, 40.2, 40.3, 40.4, 40.5, 41.1, 41.5 (т,  $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ ). ЯМР  $^{27}\text{Al}$ ,  $\delta$ , м.д.: 155.4 ( $W_{1/2} = 5.1$  кГц).

*3-изо-Бутил-1-этилалюмолан 5.* ЯМР  $^1\text{H}$  (ТГФ- $d_8$ ; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): -0.93 (дд, 1 Н,  $\text{H}_{\text{акс}}-2$ ,  $^2J = 14.1$ ,  $^3J = 10.4$ ), -0.45 (м, 1 Н,  $\text{H}_{\text{акс}}-5$ ), (-0.18) – (-0.08) (м, 3 Н,  $\text{H}_{\text{экв}}-5$ ,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.25 (ддд, 1 Н,  $\text{H}_{\text{экв}}-2$ ,  $^2J = 14.1$ ,  $^3J = 5.6$ ,  $^4J = 2.0$ ), 0.80 (м, 7 Н,  $\text{H}_{\text{акс}}-4$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.95 – 1.04 (м, 4 Н,  $-\text{CH}_2\text{H}_b$ ,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.10 (м, 1 Н,  $-\text{CH}_2\text{H}_b$ ), 1.50 (пентет, 1 Н,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)$ ,  $^3J = 7.0$ ), 1.74 – 1.85 (м, 5 Н,  $\text{H}_{\text{экв}}-4$ ,  $\text{CH}_2$  в ТГФ), 3.64 (уш. м, 4 Н,  $\text{CH}_2\text{O}$  в ТГФ).

*1-Этил-3-фенилалюмолан 6.* ЯМР  $^1\text{H}$  (ТГФ- $d_8$ ; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): (-0.29) – 0.19 (м, 2 Н,  $\text{H}_{\text{акс}}-2$ ,  $\text{H}_{\text{акс}}-5$ ), -0.23 и -0.09 (к, по 2 Н,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$  из **5** и **9**,  $^3J = 7.0$ ), 0.14 (дд, 1 Н,  $\text{H}_{\text{экв}}-5$ ,  $^2J = 14.4$ ,  $^3J = 6.4$ ), 0.30 (ддд, 1 Н,  $\text{H}_{\text{экв}}-2$ ,  $^2J = 13.4$ ,  $^3J = 5.3$ ,  $^4J = 2.0$ ), 0.97, 1.03 (т, 3 Н,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$  из **5** и **9**,  $^3J = 7.0$ ), 1.20 (м, 1 Н,  $\text{H}_{\text{акс}}-4$ ), 1.72 (уш.м, 4 Н,  $\text{CH}_2$  в ТГФ), 2.11 (м, 1 Н,  $\text{H}_{\text{экв}}-4$ ,  $W_{1/2} = 20$  Гц), 2.44 (тт, 1 Н, Н-3,  $^2J = 12.4$ ,  $^3J = 6.2$ ), 3.59 (уш.м, 4 Н,  $\text{CH}_2\text{O}$  в ТГФ), 6.86 – 7.00 и 7.04 – 7.18 (м, 5 Н, -Ph).

*1-Этил-3 фенилалюмолан 6* (диастереомеры). (50-60% АОС) ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , Ру; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): 0.03 и 0.20 (к, по 2 Н,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$  (или из **9**),  $^3J = 7.0$ ), 0.08 – 0.23 (м, по 2 Н,  $\text{H}_{\text{акс}}-2$ ,  $\text{H}_{\text{акс}}-5$ ), 0.60 (м, по 1 Н,  $\text{H}_{\text{экв}}-5$ ), 0.72 (м, по 1 Н,  $\text{H}_{\text{экв}}-2$ ), 1.23, 1.32 (т, по 3 Н,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$  (или из **9**),  $^3J = 7.0$ ), 1.53 – 1.65 (м, по 1 Н,  $\text{H}_{\text{акс}}-4$ ), 2.43 – 2.55 (м, по 1 Н,  $\text{H}_{\text{экв}}-4$ ), 2.71 – 2.87 (м, 1 Н, Н-3), 6.86 – 7.00, 7.04 – 7.18, 8.50 (м, по 5 Н, -Ph, Ру). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.4, 0.8, 0.9, 1.2 (т,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.4, 6.5 (т, С-5), 8.9, 9.2, 9.3, 9.4, 9.9, 10.1 (к,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 17.7 (уш. т, С-2), 37.9, 38.4 (т, С-4), 49.5, 50.3 (д, С-3), 120.0, 120.3, 124.4, 124.8, 125.2, 125.5, 126.5, 127.7, 127.8, 127.9, 128.2, 128.3, 128.4, 128.6, 128.7, 128.8, 129.0, 129.2, 137.5, 137.7, 148.0 (Ph, Ру). ЯМР  $^{27}\text{Al}$ ,  $\delta$ , м.д.: 175.4 ( $W_{1/2} = 5.1$  кГц).

*1-Этил-3-фенилалюмолан 6* и *1-этил-2-фенилалюмолан 10.* ЯМР  $^1\text{H}$  (ТГФ- $d_8$ ; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): (-0.29) – 0.19 (м, 2 Н,  $\text{H}_{\text{акс}}-2$ ,  $\text{H}_{\text{акс}}-5$ ), -0.23 и -0.09 (к, по 2 Н,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$  из **5** и **9**,  $^3J =$

7.0), 0.14 (дд, 1 Н,  $H_{\text{экв-5}}$ ,  $^2J = 14.4$ ,  $^3J = 6.4$ ), 0.30 (ддд, 1 Н,  $H_{\text{экв-2}}$ ,  $^2J = 13.4$ ,  $^3J = 5.3$ ,  $^4J = 2.0$ ), 0.97, 1.03 (т, 3 Н,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$  из **5** и **9**,  $^3J = 7.0$ ), 1.20 (м, 1 Н,  $H_{\text{акс-4}}$ ), 1.72 (уш. м, 4 Н,  $\text{CH}_2$  в ТГФ), 2.11 (м, 1 Н,  $H_{\text{экв-4}}$ ,  $W_{1/2} = 20$  Гц), 2.44 (тт, 1 Н, Н-3,  $^2J = 12.4$ ,  $^3J = 6.2$ ), 3.59 (уш. м, 4 Н,  $\text{CH}_2\text{O}$  в ТГФ), 6.86 – 7.00 и 7.04 – 7.18 (м, 5 Н, -Ph).

*3-Бензил-1-этилалюмолан 7.* ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , ТГФ; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): -0.78 (дд, 1 Н,  $H_{\text{акс-2}}$ ,  $^2J = 14.1$ ,  $^3J = 1.04$ ), -0.46 (м, 1 Н,  $H_{\text{акс-5}}$ ), (-0.30) – 0.02 (м, 4 Н,  $H_{\text{экв-2}}$ ,  $H_{\text{экв-5}}$ ,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.80 – 1.00 (м, 4 Н,  $H_{\text{акс-4}}$ ,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.85 (м, 1 Н,  $H_{\text{экв-4}}$ ), 2.41 (м, 1 Н,  $-\text{CH}_a\text{H}_b\text{-Ph}$ ), 2.48 – 2.56 (м, 2 Н, Н-3,  $-\text{CH}_a\text{H}_b\text{-Ph}$ ), 6.802 – 7.10 (м, 5 Н, Ph) 1.56 (уш. м, 4 Н,  $\text{CH}_2$  в ТГФ), 3.54 (уш. м, 4 Н,  $\text{CH}_2\text{O}$  в ТГФ). ЯМР  $^{27}\text{Al}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ; ТГФ;  $\delta$ , м.д.): 184.6 ( $W_{1/2} = 5.6$  кГц).

*1-Этил-3-триметилсилилалюмолан 8.* ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , ТГФ; 298 К,  $\delta$ , м.д.): 0.03 (м, 1 Н,  $H_{\text{акс-2}}$ ), 0.27 (м, 1 Н,  $H_{\text{акс-5}}$ ), 0.52 (уш. с, 2 Н,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.61 – 0.76 (м, 11 Н,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $H_{\text{экв-2}}$ ,  $H_{\text{экв-5}}$ ), 1.06 (м, 1 Н, Н-3), 1.58 (м, 1 Н,  $H_{\text{акс-4}}$ ), 1.73 (м, 3 Н,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.80 (м, 1 Н,  $H_{\text{экв-4}}$ ).

*1-Этил-3-триэтилсилилалюмолан 9.* ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , ТГФ; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): -0.36 (м, 1 Н,  $H_{\text{акс-2}}$ ), -0.12 (м, 1 Н,  $H_{\text{акс-5}}$ ), 0.15 – 0.25 (м, 3 Н,  $H_{\text{экв-2}}$ ,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.39 (м, 1 Н,  $H_{\text{экв-5}}$ ), 0.61 (к, 6 Н,  $-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $^3J = 8.3$ ), 0.80 (м, 1 Н, Н-3), 1.03 (т, 9 Н,  $-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $^3J = 8.3$  Гц), 1.19 (м, 4 Н,  $H_{\text{акс-4}}$ ,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.54 (уш. м, 4 Н,  $\text{CH}_2$  в ТГФ), 2.47 (м, 1 Н,  $H_{\text{экв-4}}$ ), 3.65 (уш. м, 4 Н,  $\text{CH}_2\text{O}$  в ТГФ).

*3-Циклогексенил-1-этилалюмолан 10.* ЯМР  $^1\text{H}$  (ТГФ- $d_8$ ; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): -0.83 (м, по 1 Н,  $H_{\text{акс-2}}$ ), -0.53 (м, по 1 Н,  $H_{\text{акс-5}}$ ), (-0.32) – 0.05 (м, по 4 Н,  $H_{\text{экв-5}}$ ,  $H_{\text{экв-2}}$ ,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.77 (м, по 1 Н,  $H_{\text{акс-4}}$ ), 0.87 – 1.06 (м, по 4 Н,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}(\text{R})$ ), 1.13 – 1.30 (м, по 5 Н, Н-3,  $-\text{CH}_2(\text{R})$ ), 1.80 (уш. м, 4 Н,  $\text{CH}_2$  в ТГФ), 1.88 – 2.00 (м, по 3 Н,  $H_{\text{экв-4}}$ ,  $-\text{CH}_2(\text{R})$ ), 3.73 (уш. м, 4 Н,  $\text{CH}_2\text{O}$  в ТГФ), 5.43 – 5.55 (уш. м, по 2 Н,  $\text{CH}=\text{CH}(\text{R})$ ).

*1-Этил-3-(3-метоксибензил)алюмолан 11.* ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_7\text{H}_8$ , ТГФ- $d_8$ ; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): -0.81 (т, 1Н,  $H_{\text{акс-2}}$ ,  $^2J = ^3J = 13.4$  Гц), -0.50 (м, 1Н,  $H_{\text{акс-5}}$ ), (-0.20) – 0.00 (м, 4Н,  $H_{\text{экв-2}}$ ,  $H_{\text{экв-5}}$ ,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.83 – 1.00 (м, 4Н,  $H_{\text{акс-4}}$ ,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.45 (м, 1Н,  $H_{\text{экв-4}}$ ), 2.31, 2.42 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 3.43 (м, 3Н,  $\text{OCH}_3$ ), 6.80 – 7.00 (м, 4Н,  $H_{\text{аром}}$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.20 – 1.50 (т,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.29 (уш. т, С-5), 9.20 – 10.40 (к,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 14.10 (т, С-2), 36.15 (т, С-4), 45.62 (д, С-3), 48.1 (т,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 55.34 (с,  $\text{OCH}_3$ ); 25.31, 68.59 (т, THF); 130.76, 131.07, 136.43, 158.45 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ). ЯМР  $^{27}\text{Al}$ ,  $\delta$ , м.д.: 176.6 ( $W_{1/2} = 6.5$  кГц).

*1-Этил-2-фенилалюмолан 12* (диастереомеры). (50-60% АОС) ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , Py; 298 К,  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): 0.28 (м, по 1 Н,  $H_{\text{акс-5}}$ ), 0.03, 0.20 (м, по 2 Н,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.50 (м, 1 Н,  $H_{\text{экв-2}}$ ,  $W_{1/2} = 14.3$  Гц), 1.00 (т, по 1 Н, Н-2,  $^3J = 6.7$ ), 1.23, 1.32 (т, по 3 Н,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7.0$ ), 1.76 (м, по 1 Н,  $H_{\text{акс-4}}$ ), 1.83, 1.95 (м, по 2 Н, Н-3), 2.43 – 2.55 (м, по 1 Н,  $H_{\text{экв-4}}$ ), 6.86 – 7.00, 7.04 – 7.18, 8.50 (м, по 5 Н, -Ph, Py). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.4, 0.8, 0.9, 1.2 (т,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.9, 8.0 (уш. т, С-5), 8.9, 9.2, 9.3, 9.4, 9.9, 10.1 (к,  $-\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 14.4 (уш. т, С-2), 27.9, 28.1 (т, С-4), 29.5, 29.6 (т, С-3), 120.0,

120.3, 124.4, 124.8, 125.2, 125.5, 126.5, 127.7, 127.8, 127.9, 128.2, 128.3, 128.4, 128.6, 128.7, 128.8, 129.0, 129.2, 137.5, 137.7, 140.0, 148.0 (Ph, Py). ЯМР  $^{27}\text{Al}$ ,  $\delta$ , м.д.: 175.4 ( $W_{1/2} = 5.1$  кГц).

### 3.3 Квантовохимические расчеты

Квантовохимические расчеты были проведены с использованием программы PRIRODA-06 разработанной Лайковым [4, 5, 223]. Геометрическая оптимизация комплексов, анализ колебательных частот, поиск ПС, сканирование вдоль внутренней координаты реакции (IRC), расчёт энтропии и термодинамических поправок к полной энергии соединений были проведены на уровне DFT с помощью функционала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [3] в комбинации с базисным набором 3 $\zeta$  [4]. Электронные конфигурации молекулярных систем были описаны посредством сжатых базисных наборов гауссовых функций размера (5s2p)/[3s2p] для H, (11s6p2d)/[6s3p2d] для C, (15s11p2d)/[10s6p2d] для Al и Cl, и (20s16p11d)/[14s11p7d] для Zr, которые были использованы в комбинации с вспомогательными несжатыми базисными наборами гауссовых функций размера (5s2p) для H, (10s3p3d1f) для C, (14s3p3d1f1g) для Al и Cl, и (22s5p5d4f4g) для Zr. Приближение PBE/3 $\zeta$  было использовано, так как оно обеспечивает корректное воспроизведение геометрических параметров АОС [141, 224, 225].

Используя равновесные геометрические параметры, энтропию и термодинамические поправки, полученные в приближение PBE/3 $\zeta$ , полная энергия и термодинамические функции димеров и сольватов алюмоланов были перерасчитаны в приближение RI-MP2/ $\Lambda$ 2 [226, 227], которое принимает во внимание релятивистские эффекты и хорошо воспроизводит энергетические параметры АОС [164]. Заряды NBO и граничные орбитали для сольватов алюмоланов были рассчитаны в программе Gaussian 09 [6] на уровне MP2/3-21G.

При изучении механизма реакции каталитического циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов равновесные геометрии и термодинамические параметры интермедиатов и переходных состояний, найденных в приближении PBE/3 $\zeta$ , были перерасчитаны в программе Gaussian 09 [6] с помощью функционала M06-2X [228] в комбинации с электронно-коррелированными базисным набором Даннинга cc-pVDZ для H, C, Cl и Al [229-231] и релятивистски скорректированным ECP-содержащим базисным набором cc-pVDZ-PP для Zr [232] (взяты с портала EMSL Basis Set Exchange [7]). Вычисления проводились с повышенной точностью численного интегрирования (Integral=UltraFine), как она реализована в программе Gaussian [233]. Предварительные исследования (таблица 3.1) с учетом эффекта растворителя в рамках модели CPCM, как она реализована в программе Gaussian 09 [234, 235], показали небольшие изменения в энергиях, поэтому учёт влияния растворителя не проводился в основной работе.

Таблица 3.1 – Учет влияния растворителя на свободные энергии Гиббса стационарных точек относительно ЛМ5 (для 38a и ПС(ЛМ5-38a)) и 36a (для ЛМ1 и ПС(ЛМ1-36a)), рассчитанные с использованием функционала M06-2X и базисного набора cc-pVDZ(для H, C, Al и Cl)//cc-pVDZ-PP(для Zr)

Соединение	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль			
	Газовая фаза	Толуол	Дихлорметан	ТГФ
<b>ЛМ5</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>38a</b>	-63.8	-58.9	-51.5	-51.7
<b>ПС(ЛМ5-38a)</b>	30.9	33.8	36.8	36.4
<b>36a</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>ЛМ1</b>	69.5	68.7	71.1	70.5
<b>ПС(ЛМ1-36a)</b>	103.4	103.6	106.5	106.0

Была также рассмотрена возможность использования функционала B3LYP [236-238] (с эмпирической Grimme D3 [239] поправкой и без неё) в комбинации с базисными наборами cc-pVDZ (для H, C, Cl и Al) и cc-pVDZ-PP (для Zr). Показано (таблица 3.2), что методы M06-2X/cc-pVDZ и PBE/3 $\zeta$  могут быть использованы для объяснения имеющихся экспериментальных данных, в то время как B3LYP/cc-pVDZ и B3LYP(GD3)/cc-pVDZ не подходят для расчёта данных систем. Следует отметить, что метод PBE/3 $\zeta$  может быть рекомендован для предварительного поиска экстремумов на ППЭ реакции, как наименее требовательный к временным и компьютерным ресурсам.

Таблица 3.2 – Расчётные термодинамические и активационные параметры (в скобках) для реакций взаимодействия алкенов с каталитически активными центрами при T = 298.15 K для функционалов B3LYP, M06-2X, PBE в комбинации с различными базисными наборами

Реакция	$\Delta G$ , ккал/моль			
	B3LYP/VDZ	B3LYP(GD3)/VDZ	M06-2X/VDZ	PBE/3 $\zeta$
<b>29+Et<sub>2</sub>AlCl → 15</b>	-11.9	-21.2	-25.2	-7.2
<b>18+29 → ЛМ1</b>	10.7	0.6	1.1	4.1
<b>ЛМ1 → 36a</b>	-15.1 (9.9)	-13.3 (9.5)	-16.6 (8.1)	-6.9 (10.2)
<b>18+29 → ЛМ2</b>	12.9	2.6	3.1	5.4
<b>ЛМ2 → 37a</b>	-13.3 (10.2)	-11.9 (9.3)	-14.7 (9.0)	-5.4 (11.6)
<b>19+29 → ЛМ3</b>	10.5	-1.2	0.1	3.2
<b>ЛМ3 → 366</b>	-12.7 (9.5)	-9.5 (10.4)	-13.7 (7.2)	-4.1 (10.7)

## Продолжение таблицы 3.2

Реакция	$\Delta G$ , ккал/моль			
	B3LYP/VDZ	B3LYP(GD3)/VDZ	M06-2X/VDZ	PBE/3 $\zeta$
<b>19+29 <math>\rightarrow</math> ЛМ4</b>	11.9	-0.3	0.6	3.4
<b>ЛМ4 <math>\rightarrow</math> 376</b>	-14.5 (8.0)	-13.5 (7.1)	-16.4 (5.5)	-5.8 (9.7)

Оптимизация геометрий комплексов, анализ колебательных частот, поиск ПС и расчёт энтропии и термодинамических поправок к полной энергии соединений были проведены в ходе работы. Вычисления внутренней координаты реакции (IRC) были проделаны для всех ПС с целью детального анализа механизма реакций. Никаких ограничений не накладывалось на изменения геометрических параметров изучаемых подсистем. Термодинамические параметры были определены для стандартных условий (298.15 К, 101325 Па). Как минимумы, так и седловые точки первого порядка (ПС) были подтверждены путём расчёта матрицы силовых констант и анализа получившихся значений колебательных частот. Все минимумы имеют исключительно положительные частоты, и все седловые точки имеют лишь одну отрицательную частоту.

Визуализация квантовохимических данных проводилась с использованием программ QCC Front-End [240], ChemCraft [241] и GaussView 5 [242].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено квантовохимическое моделирование возможных маршрутов «тневых» для спектроскопии ЯМР стадий реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{AlEt}_3$ , катализируемой  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , на DFT уровне. В результате предложен теоретически обоснованный механизм данной реакции, что создает основу для дальнейшего моделирования процессов циклометаллирования с участием различных комплексов переходных металлов. Выявлены причины наблюдаемой зависимости региоселективности реакции каталитического циклоалюминирования от природы  $\alpha$ -олефина. Проведен систематический анализ ряда 1-этил-3-R-замещенных алюмоланов ( $R = n\text{-Bu}, n\text{-Hex}, n\text{-Oct}, \text{изо-Bu}, \text{Ph}, \text{Bn}, \text{SiMe}_3, \text{SiEt}_3$ , циклогекс-2-ен-1-ил) и 1-этил-2-фенилалюмолана в полярных ( $\text{Et}_2\text{O}$ , ТГФ, пиридин,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и неполярных (толуол, циклогексан) растворителях методом мультядерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$ . В неполярных растворах исследуемых алюмоланов при комнатной температуре преобладают димерные формы, образующиеся по циклическим  $\text{Al-C}^2\text{H}_2$ ,  $\text{Al-C}^5\text{H}_2$  связям. В полярных растворителях образуются сольваты, для которых определена доминирующая конформация и измерены прямые гетероядерные константы  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  пятичленного цикла, а также проведена оценка относительной термодинамической стабильности сольватов, образующихся в пиридине, тетрагидрофуране и диэтиловом эфире.

Полученные теоретические данные способствуют более глубокому пониманию механизмов трансформации непредельных углеводородов под действием каталитических систем на основе алюминийорганических соединений и металлокомплексов. Разработанные ЯМР-спектральные критерии идентификации алюмоланов могут быть использованы в структурном анализе циклических элементоорганических соединений.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые разработан теоретически обоснованный механизм реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{AlEt}_3$  в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  на основе сравнения термодинамических и активационных параметров альтернативных маршрутов реакции, рассчитанных с помощью квантовохимических методов PBE/3 $\zeta$  и M06-2X/cc-pVDZ:

а) Установлено, что лигандный обмен между  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  и  $\text{AlEt}_3$  происходит с участием обоих атомов хлора с образованием комплексов  $\text{Cp}_2\text{ZrEtCl}$  и  $\text{Cp}_2\text{ZrEt}_2$ . Последний, вследствие  $\beta$ -гидридного переноса, способен трансформироваться в цирконациклопропан, являющийся предшественником пятичленных биметаллических Zr, Al-комплексов  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2]$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2]$  и бициркониевого интермедиата  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ . Показано, что цирконациклопропан находится в равновесии с перечисленными комплексами и проявляет наибольшую активность на стадии внедрения олефина по связи Zr-C.

б) Показано, что ключевыми интермедиатами реакции являются замещенные цирконациклопентаны, образующиеся при взаимодействии цирконациклопропана с олефинами. Соответствующие алюмоланы формируются в результате Zr $\rightarrow$ Al трансметаллирования. Процесс трансметаллирования в рассмотренных циклических пятичленных системах включает несколько элементарных стадий и проходит через образование ациклического 2-замещённого диалюминабутана.

в) Высокая региоселективность образования 1-этил-3-замещенных алюмоланов в случае алифатических олефинов в реакции каталитического циклоалюминирования обусловлена относительно меньшим энергетическим барьером образования интермедиата 3-метилцирконациклопентана ( $\Delta\Delta G^\ddagger \sim 10.0$  кДж/моль)

2. Установлено, что для 3-замещенных пятичленных алюминакарбоциклов характерно смещение сигналов углеродных атомов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ , расположенных в  $\alpha$ -положении к атому алюминия, в слабое поле на  $\sim 6$  м.д. относительно  $\delta(\text{AlCH}_2\text{CH}_3) \sim 0$  м.д. в этиленовом фрагменте. Наблюдаемый значительный диастереотопный эффект ( $\Delta\delta \sim 1.0$  м.д.) для метиленовых протонов при C-2 атоме металацикла является подтверждением цикличности структуры.

3. Показано, что в полярных растворителях происходит быстрая в шкале времени ЯМР эпимеризация хирального центра при атоме металла алюмоланов в результате динамических процессов диссоциации и сольватации. Найдено, что термодинамическая устойчивость комплексов уменьшается в ряду алюмолан $\cdot$ Ру > алюмолан $\cdot$ ТГФ > алюмолан $\cdot$ Et $_2$ O. Экспериментально установлено на основе вицинальных констант спин-спинового

взаимодействия протонов металлациклов, что преимущественной конформацией 1-этил-3-Alk(Ph)-замещенных алюмоланов в полярных растворителях является *твист*-форма с *псевдо*-экваториальным расположением заместителя в третьем положении.

4. Найдено, что атомы углерода C-2, C-5 и C-4 пятичленного алюминакарбоцикла обладают пониженной s-электронной плотностью вследствие влияния атома алюминия, о чем свидетельствуют уменьшенные значения гетероядерных констант  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \approx 108-116$  Гц по сравнению с обычными углеводородами.

5. С помощью мультиядерной  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  ЯМР спектроскопии показано, что в неполярных растворителях алюмоланы существуют в виде равновесной смеси изомерных димерных форм, которые находятся в быстром в шкале времени ЯМР обмене с мономером. Мономеры ассоциируются преимущественно по Al-C циклическим связям, образуя димеры с мультицентровым характером связывания между Al, Al', C<sub>цикл</sub>, C'<sub>цикл</sub> металлациклов.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

COSY – COrrelation SpectroscopY

CPCM – Conductor – like Polarisable Continuum Model

DFT – Density Functional Theory

ECP – Effective Core Potential

HMBC – Heteronuclear Multiple Bond Coherence

HSQC – Heteronuclear Single Quantum Coherence

IRC – Intrinsic Reaction Coordinate

$J$  – константа спин-спинового взаимодействия, Гц

MP2 – Second-Order Moller–Plesset Perturbation Theory

NBO – Natural Bond Orbital

PBE – Perdew–Burke–Ernzerhof functional

PM3 Parametric Method 3

$W_{1/2}$  – ширина пика на полувысоте, кГц

$\delta$  – химический сдвиг, м.д.

$\zeta$  – атомный заряд, а.е.

АОС – алюминийорганическое соединение

м.д. – миллионная доля

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

ПС – переходное состояние

ТГФ – тетрагидрофуран

$T_{\text{кип}}$  – температура кипения

$T_{\text{пл}}$  – температура плавления

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parfenova, L. V. Mechanisms of reactions of organoaluminium compounds with alkenes and alkynes catalyzed by Zr complexes / L. V. Parfenova, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // Russian Chemical Reviews. – 2012. – V. 81. – P. 524-548.
2. Synthesis and transformations of metallacycles. 27. Quantum-chemical study of the mechanism of styrene catalytic cyclometallation with triethylaluminum in the presence of  $Cp_2ZrCl_2$  / S. V. Rusakov, L. M. Khalilov, L. V. Parfenova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2001. – V. 50. – P. 2336-2345.
3. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.
4. Лайков, Д. Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач / Д. Н. Лайков. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2000. – 102 с.
5. Laikov, D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D. N. Laikov // Chemical Physics Letters. – 1997. – V. 281. – P. 151-156.
6. Gaussian 09 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et al.]. – Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2009.
7. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences / K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen [et al.] // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2007. – V. 47. – P. 1045-1052.
8. Sun, Y. Performance of Density Functionals for Activation Energies of Zr-Mediated Reactions / Y. Sun, H. Chen // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2013. – V. 9. – P. 4735-4743.
9. Zheng, F. Thermal studies on metallacycloalkanes / F. Zheng, A. Sivaramakrishna, J. R. Moss // Coordination Chemistry Reviews. – 2007. – V. 251. – P. 2056-2071.
10. Manuel, T. A. CHEMISTRY OF THE METAL CARBONYLS. VII. PERFLUOROALKYL IRON COMPOUNDS<sup>1</sup> / T. A. Manuel, S. L. Stafford, F. G. A. Stone // Journal of the American Chemical Society. – 1961. – V. 83. – P. 249-250.
11. A novel heterocyclic cobalt compound / T. D. Coyle, R. B. Kings, E. Pitcher [et al.] // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1961. – V. 20. – P. 172-173.
12. Ashley-Smith, J. Reactions of low-valent metal complexes with fluorocarbons. Part VII. Bis(triphenylphosphine)( $\pi$ -ethylene)nickel and tetrakis(methyldiphenylphosphine)nickel / J.

- Ashley-Smith, M. Green, F. G. A. Stone // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical.* – 1969. – P. 3019-3023.
13. Organoplatinum complexes related to the cyclodimerization of 1,3-dienes. Reactions of 2,3-dimethylbuta-1,3-diene and buta-1,3-diene with bis(cycloocta-1,5-diene)platinum or bis(ethylene)trimethylphosphineplatinum / G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard [et al.] // *Journal of the American Chemical Society.* – 1976. – V. 98. – P. 3373-3374.
  14. Cundy, C. S. Reactions of low-valent metal complexes with fluorocarbons. Part XII. Fluoro-olefin reactions of zerovalent nickel complexes / C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical.* – 1970. – P. 1647-1653.
  15. Cassar, L. Catalysis of symmetry-restricted reactions by transition metal compounds. Valence isomerization of cubane / L. Cassar, P. E. Eaton, J. Halpern // *Journal of the American Chemical Society.* – 1970. – V. 92. – P. 3515-3518.
  16. Eaton, P. E. Long-range steric effects in rhodium(I) cleavages of secopentaprismanes. A reversible rhodium(I)-mediated cyclobutane-diolefin conversion / P. E. Eaton, D. R. Patterson // *Journal of the American Chemical Society.* – 1978. – V. 100. – P. 2573-2575.
  17. Sohn, M. Rhodium(I)-catalyzed rearrangements of strained molecules containing fused cyclobutane rings / M. Sohn, J. Blum, J. Halpern // *Journal of the American Chemical Society.* – 1979. – V. 101. – P. 2694-2698.
  18. Calderon, N. Olefin Metathesis / N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead // *Advances in Organometallic Chemistry* / eds. F. G. A. Stone, R. West – Academic Press, 1979. – P. 449-492.
  19. Doyle, M. J. Nickelacyclopentane derivatives as intermediates in the nickel(0)-catalysed cyclodimerisation of strained-ring olefins / M. J. Doyle, J. McMeeking, P. Binger // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* – 1976. – P. 376-377.
  20. Metal-catalyzed [2 + 2] cycloaddition reactions. Metallocyclic intermediate / A. R. Fraser, P. H. Bird, S. A. Bezman [et al.] // *Journal of the American Chemical Society.* – 1973. – V. 95. – P. 597-598.
  21. Transition metal catalyzed [2 + 2] cross-addition of olefins. Nickel(0)-catalyzed cycloaddition of norbornadiene and methylenecyclopropane / R. Noyori, T. Ishigami, N. Hayashi, H. Takaya // *Journal of the American Chemical Society.* – 1973. – V. 95. – P. 1674-1676.
  22. DFT and CASPT2 Study on the Mechanism of Ethylene Dimerization over Cr(II)OH<sup>+</sup> Cation / Z. Liu, L. Zhong, Y. Yang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2011. – V. 115. – P. 8131-8141.
  23. Brown, J. M. Competing nickel-catalysed dimerisation and degenerate isomerisation of propene / J. M. Brown, G. D. Hughes // *Inorganica Chimica Acta.* – 1996. – V. 252. – P. 229-237.

24. McLain, S. J. Selective dimerization of monosubstituted  $\alpha$ -olefins by tantalacyclopentane catalysts / S. J. McLain, J. Sancho, R. R. Schrock // *Journal of the American Chemical Society*. – 1980. – V. 102. – P. 5610-5618.
25. Dorf, U. Katalysatordeaktivierung am Beispiel der Zirconocen- und Hafnocen-induzierten Ethylen-Dimerisierung / U. Dorf, K. Engel, G. Erker // *Angewandte Chemie*. – 1982. – V. 94. – P. 916-919.
26. Agapie, T. Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations / T. Agapie // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2011. – V. 255. – P. 861-880.
27. Advances in selective ethylene trimerisation – a critical overview / J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2004. – V. 689. – P. 3641-3668.
28. New Tantalum Ligand-Free Catalyst System for Highly Selective Trimerization of Ethylene Affording 1-Hexene: New Evidence of a Metallacycle Mechanism / R. Arteaga-Müller, H. Tsurugi, T. Saito [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V. 131. – P. 5370-5371.
29. McGuinness, D. S. Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond / D. S. McGuinness // *Chemical Reviews*. – 2011. – V. 111. – P. 2321-2341.
30. Metallacyclic metallocene complexes as catalysts for olefin polymerization / H. G. Alt, E. H. Licht, A. I. Licht, K. J. Schneider // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2006. – V. 250. – P. 2-17.
31. Espelid, Ø. Theoretical Models of Ethylene Polymerization over a Mononuclear Chromium(II)/Silica Site / Ø. Espelid, K. J. Børve // *Journal of Catalysis*. – 2000. – V. 195. – P. 125-139.
32. Theopold, K. H. Homogeneous Chromium Catalysts for Olefin Polymerization / K. H. Theopold // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 1998. – V. 1998. – P. 15-24.
33. Bishop, K. C. Transition metal catalyzed rearrangements of small ring organic molecules / K. C. Bishop // *Chemical Reviews*. – 1976. – V. 76. – P. 461-486.
34. Borrini, A. The reaction of allene with compounds of the type ( $\beta$ -diketonato)Rh(CO)<sub>2</sub>: Preparation and properties of dinuclear rhodium(I)-allene complexes and of  $\eta^3$ -allylic derivatives of rhodium(III) / A. Borrini, G. Ingrosso // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1977. – V. 132. – P. 275-289.
35. The reaction of allene with  $\beta$ -diketonatoiridium(I) complexes: synthesis, properties and crystal structures of bis( $\eta^3$ -allylic) complexes of iridium(III) and of iridocyclopentane derivatives / P.

- Diversi, G. Ingrosso, A. Immirzi [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1977. – V. 125. – P. 253-271.
36. Polymerization of propadiene by some  $\eta$ -allylic derivatives of rhodium(III) / A. Giarrusso, P. Gronchi, G. Ingrosso, L. Porri // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1977. – V. 178. – P. 1375-1383.
37. Organo-complexes of platinum derived from methyl vinyl ketone and bis(cyclo-octa-1,5-diene)platinum; X-ray crystal structure of (1,3-diacetylbutane-1,4-diy)bis(triphenylphosphine)platinum / M. Green, J. A. K. Howard, P. Mitrprachachon [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1979. – P. 306-314.
38. The reaction of allene with  $\beta$ -diketonatorhodium(I) complexes: Formation of bis( $\pi$ -allylic) complexes of rhodium(III) and of rhodacyclopentane derivatives / G. Ingrosso, L. Porri, G. Pantini, P. Racanelli // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1975. – V. 84. – P. 75-85.
39. The structure of a model intermediate for the nickel-catalyzed cyclodimerization of allene / P. W. Jolly, C. Krüger, R. Salz, J. C. Sekutowski // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1979. – V. 165. – P. C39-C42.
40. Synthesis, X-ray structure, and reactivity with Lewis acids of metallacyclopentane derivatives of rhodium(III) and iridium(III). Observation of the first boron trifluoride-promoted C-H bond activation in transition metal alkyls / R. Bertani, P. Diversi, G. Ingrosso [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1988. – P. 2983-2994.
41. Erker, G. Sequential  $\pi$ -ligand exchange from metallacyclopentanes: synthesis and structure of 1,1-bis(cyclopentadienyl)-2,3-diphenyl-1-hafnacyclopent-2-ene / G. Erker, U. Dorf, A. Rheingold // *Organometallics*. – 1988. – V. 7. – P. 138-143.
42. Suppression of unwanted heterogeneous platinum(0)-catalyzed reactions by poisoning with mercury(0) in systems involving competing homogeneous reactions of soluble organoplatinum compounds: thermal decomposition of bis(triethylphosphine)-3,3,4,4-tetramethylplatinacyclopentane / G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard [et al.] // *Organometallics*. – 1985. – V. 4. – P. 1819-1830.
43. Pringle, P. G. Bimetallic systems. Part 3. Complexes containing the ligand bis(diphenylphosphino)methane bridging from the platinacycle  $\text{PtCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  to another metal / P. G. Pringle, B. L. Shaw // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1984. – P. 849-853.
44. Diversi, P. Neopentyl complexes of palladium / P. Diversi, D. Fasce, R. Santini // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1984. – V. 269. – P. 285-293.
45. Synthesis and thermal decomposition of palladacyclopentane derivatives of the type  $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CHRCHRCH}_2)_2\text{L}_2]$  (R = H or Me). X-Ray crystal structure of

- [Pd(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(bipy)] / P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini [et al.] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1988. – P. 133-140.
46.  $\eta^6$ -Arene-stabilized ruthenacyclopentanes: synthesis, X-ray structures, and reaction with the trityl cation / P. Barabotti, P. Diversi, G. Ingrosso [et al.] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1990. – P. 179-186.
  47. Selective skeletal rearrangement by carbon-carbon bond activation / T. Takahashi, T. Fujimori, T. Seki [et al.] // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1990. – P. 182-183.
  48. Synthesis and structure of [(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Ga- $\mu$ -AstBu<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. The first example of a gallacyclopentane / A. H. Cowley, S. Corbelin, R. A. Jones [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 1994. – V. 464. – P. C1-C3.
  49. Facile Synthesis of Highly Reactive Ferracycloalkanes / E. Lindner, E. Schauss, W. Hiller, R. Fawzi // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1984. – V. 23. – P. 711-712.
  50. Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXIV: Darstellung und Untersuchungen zur Reaktivität von  $\eta^2$ -Olefin-Komplexen und vier- bis sechsgliedrigen Metallacycloalkanen von Ruthenium und Osmium / E. Lindner, R.-M. Jansen, W. Hiller, R. Fawzi // Chemische Berichte. – 1989. – V. 122. – P. 1403-1409.
  51. Warnock, G. F. P. Highly reduced organometallics. Part 25. Reactions of trisodium tetracarbonylmetalates(3-) of manganese and rhenium with Brønsted acids and other electrophiles. Synthesis of H<sub>2</sub>M(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup> (M = Mn and Re), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Re(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>, the first dialkyl derivative of a carbonylmetalate trianion, and related anionic species / G. F. P. Warnock, L. C. Moodie, J. E. Ellis // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – V. 111. – P. 2131-2141.
  52. Corella, J. A. (Isocyanide)ruthenate Analogues of Tetracarbonylferrate / J. A. Corella, R. L. Thompson, N. J. Cooper // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1992. – V. 31. – P. 83-84.
  53. Lindner, E. A Simple Route to Ruthenacycloalkanes / E. Lindner, R.-M. Jansen, H. A. Mayer // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1986. – V. 25. – P. 1008-1009.
  54. Bercaw, J. E. Alkanediyl and related derivatives of permethylhafnocene / J. E. Bercaw, J. R. Moss // Organometallics. – 1992. – V. 11. – P. 639-645.
  55. Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XLV. Gezielte Darstellung von Ferracyclopropanen und -pentanen als reaktive Zwischenstufen in der organischen Synthese / E. Lindner, E. Schaub, W. Hiller, R. Fawzi // Chemische Berichte. – 1985. – V. 118. – P. 3915-3931.

56. Nugent, W. A. Zirconium-mediated ring construction from dienes: remarkable effect of ligands on stereochemistry / W. A. Nugent, D. F. Taber // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – V. 111. – P. 6435-6437.
57. Metal-promoted cyclization. 28. Regioselective and diastereoselective alkyl-alkene and alkene-alkene coupling promoted by zirconocene and hafnocene / D. R. Swanson, C. J. Rousset, E. Negishi [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1989. – V. 54. – P. 3521-3523.
58. Cohen, S. A. Structure and reactivity of bis(pentamethylcyclopentadienyl)(ethylene)titanium(II), a simple olefin adduct of titanium / S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw // *Journal of the American Chemical Society*. – 1983. – V. 105. – P. 1136-1143.
59. Burton, J. T. Metallacyclobutane to metallacyclopentane ring-expansion reactions / J. T. Burton, R. J. Puddephatt // *Journal of the American Chemical Society*. – 1982. – V. 104. – P. 4242-4244.
60. Burton J. T. Ring expansion of platinacyclobutanes: the scope and mechanism of the reaction / J. T. Burton, R. J. Puddephatt // *Organometallics*. – 1986. – V. 5. – P. 1312-1319.
61. The preparation and reactions of nickelocyclopentanes / R. H. Grubbs, A. Miyashita, M.-I. M. Liu, P. L. Burk // *Journal of the American Chemical Society*. – 1977. – V. 99. – P. 3863-3864.
62. Preparation and reactions of phosphine nickelocyclopentanes / R. H. Grubbs, A. Miyashita, M. Liu, P. Burk // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – V. 100. – P. 2418-2425.
63. Young, G. B. Oxidative addition and reductive elimination reactions involving platinum metallacycles / G. B. Young, G. M. Whitesides // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – V. 100. – P. 5808-5815.
64. Reactivity of Diaryliodine(III) Triflates toward Palladium(II) and Platinum(II): Reactions of C(sp<sup>2</sup>)-I Bonds to Form Arylmethyl(IV) Complexes; Access to Dialkyl(aryl)methyl(IV), 1,4-Benzenediyl-Bridged Platinum(IV), and Triphenylplatinum(IV) Species; and Structural Studies of Platinum(IV) Complexes / A. J. Canty, J. Patel, T. Rodemann [et al.] // *Organometallics*. – 2004. – V. 23. – P. 3466-3473.
65. Fröhlich, H.-O. Synthesis, Properties, and Structure of [L<sub>x</sub>Li<sub>2</sub>Pt(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] – A New Type of Pt<sup>II</sup> Metallacyclopentane Complexes / H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa, H. Görls // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1993. – V. 32. – P. 387-388.
66. Oxidation of Diorganopalladium(II) Complexes by Water and Halogens: Reactions Involving Methyl Group Transfer and Structural Studies of Hydrogen-Bonded Adducts Formed by Aryl Alcohols with the Palladium(IV)cyclopentane Complex Pd(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(OH){(pz)<sub>3</sub>BH} ({(pz)<sub>3</sub>BH}<sup>-</sup> = Tris(pyrazol-1-yl)borate) / A. J. Canty, H. Jin, A. S. Roberts [et al.] // *Organometallics*. – 1996. – V. 15. – P. 5713-5722.

67. Synthesis and Decomposition Behavior of Pallada(IV)cyclopentane Complexes / A. J. Canty, J. L. Hoare, N. W. Davies, P. R. Traill // *Organometallics*. – 1998. – V. 17. – P. 2046-2051.
68. Hill, J. E. Synthesis, structure, and dynamic behavior of a new series of titanacyclopentane compounds containing ancillary aryl oxide ligands / J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell // *Organometallics*. – 1991. – V. 10. – P. 15-16.
69. Synthesis and Chemistry of Titanacyclopentane and Titanacyclopropane Rings Supported by Aryloxy Ligand / M. G. Thorn, J. E. Hill, S. A. Waratuke [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – V. 119. – P. 8630-8641.
70. Metallacyclopentane derivatives of Cobalt, Rhodium, and Iridium / P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini [et al.] // *Inorganic Syntheses* / ed. S. L. Holt. – John Wiley & Sons, Inc., 1984. – P. 171-176.
71. Synthesis and x-ray structures of cobalta-, rhodia-, and iridiacycloalkanes. Observation of novel structural features in the metallocyclopentane rings / P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 1980. – V. 19. – P. 3590-3597.
72. Espinet, P. Conformational Mobility in Chelated Square-Planar Rh, Ir, Pd, and Pt Complexes / P. Espinet, J. A. Casares // *Fluxional Organometallic and Coordination Compounds* / eds. M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – P. 131-161.
73. First preparative synthesis of alumocyclopentanes involving zirconium complexes / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, A. P. Zolotarev [et al.] // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1989. – V. 38. – P. 194-195.
74. Synthesis and transformations of metallocycles 5. Regioselective synthesis of  $\beta$ -substituted alumocyclopentanes by the cyclometallation of  $\alpha$ -olefins using  $\text{Et}_3\text{Al}$  in the presence of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, A. P. Zolotarev [et al.] // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1990. – V. 39. – P. 2570-2578.
75. Synthesis and conversions of metallocycles. 7. A novel approach to the synthesis of 3,4-dialkyl-substituted aluminacyclopentanes in the presence of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, A. B. Morozov [et al.] // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1991. – V. 40. – P. 1425-1427.
76. Synthesis and transformations of metallacycles 20.  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ -Catalyzed cycloalumination of arylolefins with  $\text{AlEt}_3$  / A. G. Ibragimov, L. O. Khafizova, K. G. Satenov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 1999. – V. 48. – P. 1574-1580.
77. Synthesis and transformations of metallocycles 19. Synthesis of 3-alkylaluminacyclopentanes and 2-alkyl-1,4-dialuminiobutanes on Zr-containing complex catalysts / A. G. Ibragimov, L. O. Khafizova, L. G. Yakovleva [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 1999. – V. 48. – P. 774-780.

78. Synthesis and conversions of metallocycles. XII.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of tri- and tetracyclic organoaluminum compounds with a bridge structure / R. R. Muslukhov, L. M. Khalilov, A. G. Ibragimov [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Division of chemical science. – 1992. – V. 41. – P. 2172-2179.
79. Synthesis and conversions of metallocycles. 8.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of aluminocyclopentanes / R. R. Muslukhov, L. M. Khalilov, A. P. Zolotarev [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Division of chemical science. – 1992. – V. 41. – P. 1646-1651.
80. Synthesis and transformations of metallacycles / A. G. Ibragimov, L. O. Khafizova, K. G. Satenov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 1999. – V. 48. – P. 1574-1580.
81. Self-association processes of substituted alumolanes in non-polar solvents / T. V. Tyumkina, D. N. Islamov, L. V. Parfenova [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – V. 867. – P. 170-182.
82. Mole, T. Organoaluminium compounds / T. Mole, E. A. Jeffery. – New York: Elsevier Publishing Co., 1972. – P. 93-101.
83. Lewis, P. H. Electron Deficient Compounds. VII. The Structure of the Trimethylaluminum Dimer / P. H. Lewis, R. E. Rundle // The Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – P. 986-992.
84. Laubengayer, A. W. The Alkyls of the Third Group Elements. I. Vapor Phase Studies of the Alkyls of Aluminum, Gallium and Indium / A. W. Laubengayer, W. F. Gilliam // Journal of the American Chemical Society. – 1941. – V. 63. – P. 477-479.
85. Williams, K. C. Organometallic Exchange Reactions. V. Proton Magnetic Resonance Study of Methyl Group Exchanges among the Trimethyl Derivatives of Group III. The Cage Effect in Organometallic Dissociations<sup>1</sup> / K. C. Williams, T. L. Brown // Journal of the American Chemical Society. – 1966. – V. 88. – P. 5460-5465.
86. Yamamoto, O. The Low Temperature NMR Spectrum of Triethylaluminum / O. Yamamoto // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1964. – V. 37. – P. 1125-1128.
87. Yamamoto, O. Bridge-terminal exchange of aluminum trialkyl dimers / O. Yamamoto, K. Hayamizu, M. Yanagisawa // Journal of Organometallic Chemistry. – 1974. – V. 73. – P. 17-25.
88. Nuclear Magnetic Resonance Study of Aluminum Alkyls / K. C. Ramey, J. F. O'Brien, I. Hasegawa, A. E. Borchert // The Journal of Physical Chemistry. – 1965. – V. 69. – P. 3418-3423.
89. Smith, M. B. Monomer-dimer equilibria of liquid aluminum alkyls. I. Triethylaluminum / M. B. Smith // The Journal of Physical Chemistry. – 1967. – V. 71. – P. 364-370.
90. Smith, M. B. The monomer-dimer equilibria of liquid aluminum alkyls / M. B. Smith // Journal of Organometallic Chemistry. – 1972. – V. 46. – P. 31-49.

91. Smith, M. B. The monomer-dimer equilibria of liquid aluminum alkyls / M. B. Smith // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1972. – V. 46. – P. 211-217.
92. Henrickson, C. H. Lewis acidity of alanes. Interactions of trimethylalane with sulfides / C. H. Henrickson, D. P. Eymann // *Inorganic Chemistry*. – 1967. – V. 6. – P. 1461-1465.
93. Trimethylaluminum Dimer Structure and Its Monomer Radical Cation: A Density Functional Study / D. Berthomieu, Y. Bacquet, L. Pedocchi, A. Goursot // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – V. 102. – P. 7821-7827.
94. Balasubramanian, S. Trimethylaluminum: A Computer Study of the Condensed Phases and the Gas Dimer / S. Balasubramanian, C. J. Mundy, M. L. Klein // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – V. 102. – P. 10136-10141.
95. Willis, B. G. An Evaluation of Density Functional Theory and ab Initio Predictions for Bridge-Bonded Aluminum Compounds / B. G. Willis, K. F. Jensen // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – V. 102. – P. 2613-2623.
96. Intramolekulare stabilisierte galla- und Indacyclohexane, -cyclopentane und -cyclopentene; Röntgenstrukturanalyse von  $(\text{CH}_2)_5\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{NM}$  / H. Schumann, O. Just, T. D. Seuß [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1994. – V. 466. – P. 5-14.
97. Патент N 96121991 Российская Федерация, МПК C07F 5/06 (1995.01). Способ получения 1-хлор-транс-3,4-диалкилзамещенных индийциклопентанов: N 96121991/04: заявл. 15.11.1996; опубл. 20.01.1999 / У. М. Джемилев, А. Г. Ибрагимов, О. Е. Ермилова [и др.]. – 3 с.
98. Kavara, A. Direct Formation of Propargyltin Compounds via C–H Activation / A. Kavara, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl // *Organometallics*. – 2008. – V. 27. – P. 2896-2897.
99. Stannylene/Aryl Iodide Reagent for Allylic CH Activation and Double Bond Addition Chemistry / A. Kavara, K. D. Cousineau, A. D. Rohr [et al.] // *Organometallics*. – 2008. – V. 27. – P. 1041-1043.
100. Wrackmeyer, B. First 1,1-organoboration reactions of vinyltin compounds — a route to boryl-substituted stannolanes and organo-substituted stannol-3-enes / B. Wrackmeyer, O. L. Tok // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2007. – V. 21. – P. 531-538.
101. Fagan, P. J. Metallacycle Transfer from Zirconium to Main Group Elements: A Versatile Synthesis of Heterocycles / P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – V. 116. – P. 1880-1889.
102. Unusual reactions of isolable dialkylgermylene and -stannylene with galvinoxyl radical / H. Masuda, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira // *Russian Chemical Bulletin*. – 2004. – V. 53. – P. 1105-1108.

103. Reversible Stannylene Formation from the Corresponding Stannylene and Cesium Fluoride / C. Yan, Z. Li, X.-Q. Xiao [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – V. 55. – P. 14784-14787.
104. Reactions of an Isolable Dialkylstannylene with Carbon Disulfide and Related Heterocumulenes / C. Yan, Z. Xu, X.-Q. Xiao [et al.] // *Organometallics*. – 2016. – V. 35. – P. 1323-1328.
105. Diverse reactions of nitroxide-radical adducts of silylene, germylene, and stannylene / T. Iwamoto, H. Masuda, S. Ishida [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2004. – V. 689. – P. 1337-1341.
106. Preparation of Sn-, Ge-, and Si-Heterocycles from Zirconacycles / Y. Ura, Y. Li, F.-Y. Tsai [et al.] // *Heterocycles*. – 2000. – V. 52. – P. 1171-1189.
107. Soderquist, J. A. A novel cyclization in the hydroboration of divinylstannanes / J. A. Soderquist, G. León // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – V. 39. – P. 2511-2514.
108. Chemistry of organosilicon compounds. 287. Synthesis and x-ray structure of the first dicoordinate dialkylstannylene that is monomeric in the solid state / M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – V. 113. – P. 7785-7787.
109. New synthesis of a stable dialkylstannylene and its reversible complexation with tetrahydrofuran / M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – V. 636. – P. 144-147.
110. Addition of Stable Nitroxide Radical to Stable Divalent Compounds of Heavier Group 14 Elements / T. Iwamoto, H. Masuda, S. Ishida [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. – P. 9300-9301.
111. Aryl Halide Radical Clocks as Probes of Stannylene/Aryl Halide C–H Activation Rates / A. Kavara, M. M. Kheir, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2014. – V. 24. – P. 250-257.
112. Wieber, M. Reaktionen von Natriumdimethylbismutid mit  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen und Halogenomethyl-trimethyl-metallanen (M = Si, Ge, Sn) / M. Wieber, K. Rudolph // *Zeitschrift für Naturforschung*. – 1988. – V. 43b. – P. 739-743
113. The First Flights of a Molecular Shuttle Transporting Elements: Easy One-pot Formation of Organic Cyclic Arsanes, Stibanes and Bismutanes / G. Baccolini, C. Boga, M. Mazzacurati, G. Micheletti // *Chemistry – A European Journal*. – 2009. – V. 15. – P. 597-599.
114. Baccolini, G. A Fast Catalytic Process of Transfer of a Phosphorus Atom: How Folding of the Reagent is Related to its Catalytic Activity. A Possible Correlation with Rna Behavior / G. Baccolini, G. Micheletti // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2014. – V. 189. – P. 1254-1265.

115. Ashe, A. J. Preparation and properties of dibismuthines / A. J. Ashe, E. G. Ludwig, J. Oleksyszyn // *Organometallics*. – 1983. – V. 2. – P. 1859-1866.
116. Persistent Antimony- and Bismuth-Centered Radicals in Solution / S. Ishida, F. Hirakawa, K. Furukawa [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – V. 53. – P. 11172-11176.
117. Persistent Dialkyl(silyl)stannylium Ions / A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – P. 14562-14565.
118. McKee, M. L. Theoretical study of the interaction of gallium atoms with methane, ethylene, 1,3-butadiene, and benzene / M. L. McKee // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – V. 115. – P. 9608-9613.
119. Matsubara, H. Intramolecular Homolytic Translocation Chemistry: An ab Initio Study of 1,*n*-Silyl, Germyl, and Stannyl Group Transfer and Related Ring-Closure Reactions / H. Matsubara, C. H. Schiesser // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – V. 68. – P. 9299-9309.
120. Direct Detection of Dimethylstannylene and Tetramethyldistannene in Solution and the Gas Phase by Laser Flash Photolysis of 1,1-Dimethylstannacyclopent-3-enes / R. Becerra, P. P. Gaspar, C. R. Harrington [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. – P. 17469-17478.
121. Vessally, E. Singlet-triplet splitting and stability of divalent five-membered ring  $C_4H_4M$ ,  $C_4H_6M$ , and  $C_4H_8M$  ( $M = C, Si, Ge, Sn, \text{ and } Pb$ ) / E. Vessally // *Heteroatom Chemistry*. – 2008. – V. 19. – P. 245-251.
122. Conformational Studies on Divalent Rings  $C_4H_nM$  ( $n = 4, 6 \text{ and } 8; M = C, Si, Ge, Sn \text{ and } Pb$ ) / E. Vessally, B. Ghassabi, A. Khojasteh, S. Fateh // *Asian Journal of Chemistry*. – 2010. – V. 22. – P. 929-933.
123. Li, B.-Y. Theoretical Investigation of the Mechanisms for the Reaction of Fused Tricyclic Dimetallenes Containing Highly Strained  $E=E$  ( $E = C, Si, Ge, Sn, \text{ and } Pb$ ) Double Bonds / B.-Y. Li, M.-D. Su // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – V. 116. – P. 4222-4232.
124. Sheu, J.-H. Theoretical study of the mechanisms of [3+2] cycloaddition reactions of trimetallaallenes [[double bond splayed left]M[double bond, length as m-dash]M[double bond, length as m-dash]M[double bond splayed right]] ( $M = C, Si, Ge, Sn, \text{ and } Pb$ ) / J.-H. Sheu, M.-D. Su // *Dalton Transactions*. – 2010. – V. 39. – P. 9337-9346.
125. Sheu, J.-H. Theoretical Investigations of Mechanisms of Thermal Cleavage of  $E=E$  Bonds in Heavy Butadiene Systems ( $E = C, Si, Ge, Sn, \text{ and } Pb$ ) / J.-H. Sheu, M.-D. Su // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2012. – V. 2012. – P. 272-281.

126. Agostic-Type B–H···Pb Interactions Stabilize a Dialkylplumbylene. Structure of and Bonding in  $[\{n\text{Pr}_2\text{P}(\text{BH}_3)\}(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{Pb}]$  / K. Izod, W. McFarlane, C. Wills [et al.] // *Organometallics*. – 2008. – V. 27. – P. 4386-4394.
127. Structure and conformations of 2-substituted and 3-substituted alumolanes in polar solvents: a direct NMR observation / T. V. Tyumkina, D. N. Islamov, L. V. Parfenova [et al.] // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2016. – V. 54. – P. 62-74.
128. Dzhemilev, U. M. Regio- and stereoselective synthesis for a novel class of organoaluminium compounds — substituted aluminacyclopentanes and aluminacyclopentenes assisted by zirconium catalysts / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1994. – V. 466. – P. 1-4.
129. Synthesis and transformations of metallocycles / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, V. N. Azhgaliev, R. R. Muslukhov // *Russian Chemical Bulletin*. – 1995. – V. 44. – P. 1501-1507.
130. Pretsch, E. Structure Determination of Organic Compounds / E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher. – Berlin Heidelberg: Springer, 2009. – 452 p.
131.  $^1\text{H}$  NMR Study of the Conformation of Metallapentacycles N—C—C—O—M [M = Rh(III) and Ir(III)] Resulting in a Karplus-Type Relationship for Vicinal H—C(sp<sup>3</sup>)—N(sp<sup>3</sup>)—H Coupling Constants / M. Luisa Jimeno, J. Elguero, D. Carmona [et al.] // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 1996. – V. 34. – P. 42-46.
132. Hansen, P. E. Carbon—hydrogen spin—spin coupling constants / P. E. Hansen // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. – 1981. – V. 14. – P. 175-295.
133. Two-dimensional  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  polarization transfer J spectroscopy / D. M. Thomas, M. R. Bendall, D. T. Pegg [et al.] // *Journal of Magnetic Resonance*. – 1981. – V. 42. – P. 298-306.
134. Lett, R.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR study of the structure of  $\alpha$ -lithio thiacyclohexane 1-oxides / R. Lett, G. Chassaing // *Tetrahedron*. – 1978. – V. 34. – P. 2705-2715.
135. PMR spectra and structure of 3,4- and 2,5-disubstituted sulfolanes / L. V. Spirikhin, R. A. Sadykov, B. V. Flekhter [et al.] // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1980. – V. 29. – P. 736-740.
136. Study of the direct carbon-proton constants of the spin-spin interaction in sulfolane derivatives / A. A. Panasenko, L. V. Spirikhin, V. S. Sultanova [et al.] // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1983. – V. 32. – P. 2442-2445.
137.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of certain derivatives of silacyclopentanes, and their isomers / A. A. Panasenko, L. V. Spirikhin, I. A. Gailyunas, G. A. Tolstikov // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1986. – V. 35. – P. 1605-1608.
138. Hawkins, C. J. Conformational analysis of chelate ring systems by nmr / C. J. Hawkins, J. A. Palmer // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1982. – V. 44. – P. 1-60.

139. Synthesis, Structural Characterisation and Stereochemical Investigation of Chiral Sulfur-Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium and Platinum / D. Krishnan, S. A. Pullarkat, M. Wu [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2013. – V. 19. – P. 5468-5475.
140. Benn, R. High-Resolution Metal NMR Spectroscopy of Organometallic Compounds / R. Benn, A. Ruffinowska // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1986. – V. 25. – P. 861-881.
141. Quantum-chemical study of self-association processes of aluminum trialkyls  $AlR_3$  (R = Me, Et) / E. Yu. Pankratyev, T. V. Tyumkina, S. L. Khursan [et al.] // *Bulletin of Bashkir University*. – 2008. – V. 13. – P. 802-809.
142. Конформационный анализ углеводов и их производных / А. Н. Верещагин, В. Е. Катаев, А. А. Бредихин [и др.]. – М.: Наука, 1990. – 296 с.
143. Minyaev, R. M. Pentacoordination of boron, carbon, aluminum, and silicon atoms in organic compounds: an *ab initio* study / R. M. Minyaev, A. G. Starikov // *Russian Chemical Bulletin*. – 1999. – V. 48. – P. 1225-1233.
144. Wells, A. F. Structural Inorganic Chemistry / A. F. Wells. – Oxford: Clarendon Press, 1986. – P. 427-444.
145. Lewinski, J. Directionality and borderline distance of secondary bonding on the fifth coordinate site in aluminium alkoxides / J. Lewinski, J. Zachara, I. Justyniak // *Chemical Communications*. – 2002. – P. 1586-1587.
146. Coyle, T. D. Carboranes / T. D. Coyle, G. A. Stone // *Progress in Boron Chemistry* / eds. H. Steinberg, A. L. McCloskey – Oxford New York: Pergamon, 1964. – P. 83-166.
147. Garvin, D. The Kinetics of Coordinate Bond Formation / D. Garvin, G. B. Kistiakowsky // *The Journal of Chemical Physics*. – 1952. – V. 20. – P. 105-113.
148. Coyle, T. D. Molecular Addition Compounds of Boron. V. Proton Chemical Shifts and the Stability of Adducts / T. D. Coyle, F. G. A. Stone // *Journal of the American Chemical Society*. – 1961. – V. 83. – P. 4138-4142.
149. Борорганические соединения ССXXXI. Молекулярные комплексы триаллилборана с пиридиновыми основаниями и триметиламином / В. С. Богданов, Т. К. Барышникова, В. Г. Киселев, Б. М. Михайлов // *Журнал Общей Химии*. – 1971. – Т. 41. – С. 1533-1540.
150. Swift, H. E. Aluminum-27 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Triethylaluminum Complexes / H. E. Swift, C. P. Poole, J. F. Itzel // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – V. 68. – P. 2509-2513.
151. Vranka, R. G. Crystal structure of trimethylaluminum / R. G. Vranka, E. L. Amma // *Journal of the American Chemical Society*. – 1967. – V. 89. – P. 3121-3126.

152. Патент N 2440357 Российская Федерация, МПК C07F 5/06 (2006.01). Способ получения 1-диметилалюмина-2-метилалканов: N 2008144931/04: заявл. 13.11.2008: опубл. 20.01.2012 / Л. В. Парфенова, С. В. Печаткина, В. З. Габдрахманов [и др.]. – 7 с.
153. Патент N 2440358 Российская Федерация, МПК C07F 5/06 (2006.01). Способ получения 1-диметилалюмина-2-этилалканов: N 2008144939/04: заявл. 13.11.2008: опубл. 20.01.2012 / Л. В. Парфенова, С. В. Печаткина, В. З. Габдрахманов [и др.]. – 6 с.
154. Poole, C. P. <sup>27</sup>Al Nuclear Magnetic Resonance of Trialkyl Aluminum Compounds. I. Room-Temperature Studies / C. P. Poole, H. E. Swift, J. F. Itzel Jr. // *The Journal of Chemical Physics*. – 1965. – V. 42. – P. 2576-2580.
155. Poole, C. P. Aluminum-27 Nuclear Magnetic Resonance of Trialkylaluminum Compounds. II. Variable-Temperature Studies / C. P. Poole, H. E. Swift, J. F. Itzel Jr. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1965. – V. 69. – P. 3663-3665.
156. <sup>27</sup>Al NMR study of the trimethylaluminum monomer-dimer equilibrium / Z. Černý, J. Fusek, O. Kříž [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1990. – V. 386. – P. 157-165.
157. Structural and spectroscopic characterizations of aluminum phenoxide / G. Mohammadnezhad, M. M. Amini, H. R. Khavasi, W. Plass // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2016. – V. 157. – P. 238-243.
158. Synthesis, structure and reactivity of a 1-bromoalumole / T. Wasano, T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh // *Chemical Communications*. – 2014. – V. 50. – P. 8148-8150.
159. Syntheses and Structures of an “Alumole” and Its Dianion / T. Agou, T. Wasano, P. Jin [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – V. 52. – P. 10031-10034.
160. Huffman, J. C. Crystallographic evidence of the three-centre bond in hexamethyldialuminium / J. C. Huffman, W. E. Streib // *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*. – 1971. – P. 911-912.
161. Synthesis, Structure, and Properties of a Stable 1,2-Dibromodialumane(4) Bearing a Bulky Aryl Substituent / T. Agou, K. Nagata, H. Sakai [et al.] // *Organometallics*. – 2012. – V. 31. – P. 3806-3809.
162. Aldridge, S. Formal Oxidation State +3: Organometallic Chemistry / S. Aldridge, A. J. Downs, D. L. Kays // *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities* / eds. S. Aldridge, A. J. Downs – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. – P. 148-245.
163. Trimethylaluminum: Bonding by Charge and Current Topology / H.-G. Stammer, S. Blomeyer, R. J. F. Berger, N. W. Mitzel // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – V. 54. – P. 13816–13820.

164. Quantum chemical study of complexation of trimethylaluminum with chlorine-containing solvents / I. V. Vakulin, A. É. Zagidullina, R. F. Talipov, O. S. Vostrikova // *Journal of Structural Chemistry*. – 2006. – V. 47. – P. 1170-1176.
165. Dzhemilev, U. M. Hydro-, Carbo-, and Cycloaluminum of Unsaturated Compounds / U. M. Dzhemilev, V. A. D'yakonov // *Modern Organoaluminum Reagents: Preparation, Structure, Reactivity and Use* / eds. S. Woodward, S. Dagorne – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. – P. 215-244.
166. Pankratyev, E. Yu. How reliable are GIAO calculations of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts? A statistical analysis and empirical corrections at DFT (PBE/3z) level / E. Yu. Pankratyev, A. R. Tulyabaev, L. M. Khalilov // *Journal of Computational Chemistry*. – 2011. – V. 32. – P. 1993-1997.
167. Crystal structure and rotational barriers of tricyclopropylaluminum dimer / J. P. Oliver, J. W. Moore, D. A. Sanders [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – V. 93. – P. 1035-1037.
168. Cycloaluminum of allylbenzenes with triethylaluminum in the presence of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . One-pot synthesis of 2-benzylbutane-1,4-diols as precursors of dibenzylbutane lignans / L. V. Parfenova, P. V. Kovyazin, T. V. Tyumkina [et al.] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – V. 52. – P. 1750-1755.
169.  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy of triethylaluminum. A direct method to the determination of the proportion of monomer in solution / Z. Černý, S. Heřmánek, J. Fusek [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1988. – V. 345. – P. 1-9.
170. Mechanistic aspects of chemo- and regioselectivity in  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ -catalyzed alkene cycloaluminum by  $\text{AlEt}_3$  / T. V. Tyumkina, D. N. Islamov, L. V. Parfenova [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. – V. 822. – P. 135-143.
171. Mechanism of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ -Catalyzed Olefin Cycloaluminum with  $\text{AlEt}_3$ : Quantum Chemical Approach / T. V. Tyumkina, D. N. Islamov, L. V. Parfenova [et al.] // *Organometallics*. – 2018. – V. 37. – P. 2406-2418.
172. Sinn, H. Reaktion von Triäthylaluminium mit Bis-cyclopentadienyl-titan(IV)- und -zirkonium(IV)-Verbindungen / H. Sinn, E. Kolk // *Angewandte Chemie*. – 1965. – V. 77. – P. 738-738.
173. Sinn, H. Chloro(dicyclopentadienyl)ethylzirconium and its Reaction with Triethylaluminum / H. Sinn, G. Oppermann // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1966. – V. 5. – P. 962-963.
174. Kaminsky, W. Mehrfach durch Metalle substituierte Äthane / W. Kaminsky, H. Sinn // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1975. – V. 1975. – P. 424-437.

175. Kaminsky, W. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an den Systemen Dicyclopentadienylzirkon(IV) und Organoaluminium / W. Kaminsky, H.-J. Vollmer // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1975. – V. 1975. – P. 438-448.
176. Multiple Mechanistic Pathways for Zirconium-Catalyzed Carboalumination of Alkynes. Requirements for Cyclic Carbometalation Processes Involving C–H Activation / E.-i. Negishi, D. Y. Kondakov, D. Choueiry [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – V. 118. – P. 9577-9588.
177. Beck, S. Alkyl exchange between aluminum trialkyls and zirconocene dichloride complexes — a measure of electron densities at the Zr center / S. Beck, H. H. Brintzinger // *Inorganica Chimica Acta*. – 1998. – V. 270. – P. 376-381.
178. Synthesis and conversions of metallocycles. 22. NMR studies of the mechanism of Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-catalyzed cycloalumination of olefins with triethylaluminum to form aluminacyclopentanes / L. M. Khalilov, L. V. Parfenova, S. V. Rusakov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2000. – V. 49. – P. 2051-2058.
179. The Mechanism of Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-Catalyzed Alkene Cycloalumination with Triethylaluminum to Give Alumacyclopentanes / A. V. Balaev, L. V. Parfenova, I. M. Gubaidullin [et al.] // *Doklady Physical Chemistry*. – 2001. – V. 381. – P. 279-282.
180. Stereocontrolled monoalkylation of mixed-ring complex CpCp'ZrCl<sub>2</sub> (Cp' = 1-neomenthyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) by lithium, magnesium and aluminum alkyls / L. V. Parfenova, T. V. Berestova, I. V. Molchankina [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2013. – V. 726. – P. 37-45.
181. Парфенова, Л. В. Механизмы реакций гидро-, карбо- и циклометаллирования алкенов с помощью алюминийорганических соединений, катализируемых η<sup>5</sup>-комплексами Zr / Л. В. Парфенова. – Уфа: Институт нефтехимии и катализа РАН, 2012. – 302 с.
182. Ren, S. Reaction of Zirconocene–Carboryne with Alkenes: Synthesis and Structure of Zirconacyclopentanes with a Carborane Auxiliary / S. Ren, Z. Qiu, Z. Xie // *Organometallics*. – 2012. – V. 31. – P. 4435-4441.
183. Factors Affecting the Unusual Reactivity Order in the β-Hydrogen Abstraction of Dialkylzirconocenes / E.-i. Negishi, T. Nguyen, J. P. Maye [et al.] // *Chemistry Letters*. – 1992. – V. 21. – P. 2367-2370.
184. Negishi, E.-I. Patterns of Stoichiometric and Catalytic Reactions of Organozirconium and Related Complexes of Synthetic Interest / E.-I. Negishi, T. Takahashi // *Accounts of Chemical Research*. – 1994. – V. 27. – P. 124-130.
185. Buchwald, S. L. Group 4 metal complexes of benzynes, cycloalkynes, acyclic alkynes, and alkenes / S. L. Buchwald, R. B. Nielsen // *Chemical Reviews*. – 1988. – V. 88. – P. 1047-1058.

186. Niu, S. Theoretical Studies on Reactions of Transition-Metal Complexes / S. Niu, M. B. Hall // *Chemical Reviews*. – 2000. – V. 100. – P. 353-406.
187. Yoshida, T. *Ab Initio* Theoretical Study on Ethylene Polymerization with Homogeneous Silylene-Bridged Group 4 Metallocene Catalysts. Ethylene Insertion and  $\beta$ -Elimination / T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma // *Organometallics*. – 1995. – V. 14. – P. 746-758.
188. On study of chemoselectivity of reaction of trialkylalanes with alkenes, catalyzed with Zr  $\pi$ -complexes / L. V. Parfenova, V. Z. Gabdrakhmanov, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – V. 694. – P. 3725-3731.
189.  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ , der erste stabile Ethylenkomplex des Zirkoniums / H. G. Alt, C. E. Denner, U. Thewalt, M. D. Rausch // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1988. – V. 356. – P. C83-C85.
190. Fryzuk, M. D. Formation and reactivity of the zirconium ethylene complexes  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(SiMe}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]\text{Zr}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)(\text{X})$  (R = Me, Pr<sup>i</sup>; X = Br, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) / M. D. Fryzuk, P. B. Duval, S. J. Rettig // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2001. – V. 79. – P. 536-545.
191. Nifant'ev, I. E. DFT Study of Ethylene Polymerization by Zirconocene–Boron Catalytic Systems. Effect of Counterion on the Kinetics and Mechanism of the Process / I. E. Nifant'ev, L. Y. Ustynyuk, D. N. Laikov // *Organometallics*. – 2001. – V. 20. – P. 5375-5393.
192. Ustynyuk, L. Y. DFT study of dimethylzirconocene activation by one or two  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  molecules, formation of ion pairs and their reactions with ethylene / L. Y. Ustynyuk, E. A. Fushman // *Mendeleev Communications*. – 2009. – V. 19. – P. 182-184.
193. DFT Study on Mechanism of Olefin Hydroalumination by  $\text{XAlBu}^i_2$  in the Presence of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  Catalyst. I. Simulation of Intermediate Formation in Reaction of  $\text{HAlBu}^i_2$  with  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  / E. Yu. Pankratyev, T. V. Tyumkina, L. V. Parfenova [et al.] // *Organometallics*. – 2009. – V. 28. – P. 968-977.
194. DFT and *Ab Initio* Study on Mechanism of Olefin Hydroalumination by  $\text{XAlBu}^i_2$  in the Presence of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  Catalyst. II. Olefin Interaction with Catalytically Active Centers / E. Yu. Pankratyev, T. V. Tyumkina, L. V. Parfenova [et al.] // *Organometallics*. – 2011. – V. 30. – P. 6078-6089.
195. ЯМР спектроскопия в исследовании структуры и динамики биметаллических интермедиатов каталитических систем типа Циглера-Натта / Л. В. Парфенова, П. В. Ковязин, И. В. Закирова [и др.]. – Казань, 2015. – С. 62-63.
196. Ковязин, П. В. Каталитическое действие хиральных  $\eta^5$ -комплексов Zr в реакциях алюминийорганических соединений с терминальными алкенами / П. В. Ковязин. – Уфа: Институт нефтехимии и катализа РАН, 2015. – 166 с.

197. Mashima, K. Agostic interaction in early transition metal alkyls and their role in catalytic activity for olefin polymerizations / K. Mashima, A. Nakamura // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1992. – V. 428. – P. 49-58.
198. Dioumaev, V. K. Nature of the Species Present in the Zirconocene Dichloride-Butyllithium Reaction Mixture / V. K. Dioumaev, J. F. Harrod // *Organometallics*. – 1997. – V. 16. – P. 1452-1464.
199. Zirconocene-Alkene Complexes. An X-Ray Structure and a Novel Preparative Method / T. Takahashi, M. Murakami, M. Kunishige [et al.] // *Chemistry Letters*. – 1989. – V. 18. – P. 761-764.
200. Preparation of a hafnocene-ethylene complex from bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)hafnacyclopentane and its characterization / T. Takahashi, M. Tamura, M. Saburi [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1989. – P. 852-853.
201. (1-Alken)(trimethylphosphan)zirconocen-Komplexe: Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität / P. Binger, P. Müller, R. Benn [et al.] // *Chemische Berichte*. – 1989. – V. 122. – P. 1035-1042.
202. Electron-Diffraction Study of the Structures of  $C_2H_4$  and  $C_2D_4$  / L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 1965. – V. 42. – P. 2683-2686.
203. Stockis, A. Metallacyclopentanes and bisolefin complexes / A. Stockis, R. Hoffmann // *Journal of the American Chemical Society*. – 1980. – V. 102. – P. 2952-2962.
204. Nakamura, A. Coordination equilibria and coupling reactions of unsaturated hydrocarbons at a metal centre / A. Nakamura // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1991. – V. 109. – P. 207-222.
205. One-pot synthesis of borolanes by reaction of aluminacyclopentanes with  $BF_3 \cdot Et_2O$  / L. O. Khafizova, L. I. Khusainova, T. V. Tyumkina, U. M. Dzhemilev // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – V. 48. – P. 755-760.
206. Synthesis of halogen-substituted borolanes and 2,3-dihydro-1H-boroles by reactions of aluminacarbocycles with boron trichloride and boron tribromide / L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, T. V. Tyumkina, U. M. Dzhemilev // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – V. 50. – P. 309-313.
207. Catalytic Cycloaluminum for the Synthesis of Norbornane-Annulated Phospholanes / V. A. D'yakonov, A. L. Makhmatkhanova, L. K. Dilmukhametova [et al.] // *Organometallics*. – 2015. – V. 34. – P. 221-228.
208. First examples of the synthesis of macroaluminumhetero(N,S)cycles with the participation of metallo(Ti,Zr)cene catalysts / N. N. Makhmudiyarova, L. V. Mudarisova, T. V. Tyumkina [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – V. 56. – P. 3820-3825.

209. Desulfurizative titanation of allyl sulfides. Regio and diastereoselective preparation of homoallyl alcohols / T. Takeda, I. Miura, Y. Horikawa, T. Fujiwara // *Tetrahedron Letters*. – 1995. – V. 36. – P. 1495-1498.
210. Milstein, D. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium / D. Milstein, J. K. Stoille // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – V. 100. – P. 3636-3638.
211. Miyaura, N. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides / N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki // *Tetrahedron Letters*. – 1979. – V. 20. – P. 3437-3440.
212. King, A. O. Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides / A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1977. – P. 683-684.
213. Casado, A. L. Mechanism of the Stille Reaction. 1. The Transmetalation Step. Coupling of R<sup>1</sup>I and R<sup>2</sup>SnBu<sub>3</sub> Catalyzed by trans-[PdR<sup>1</sup>IL<sub>2</sub>] (R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = Vinyl, 4-Methoxyphenyl; L = AsPh<sub>3</sub>) / A. L. Casado, P. Espinet // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – V. 120. – P. 8978-8985.
214. Braga, A. A. C. A DFT Study of the Full Catalytic Cycle of the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling on a Model System / A. A. C. Braga, G. Ujaque, F. Maseras // *Organometallics*. – 2006. – V. 25. – P. 3647-3658.
215. The Negishi Catalysis: Full Study of the Complications in the Transmetalation Step and Consequences for the Coupling Products / J. del Pozo, G. Salas, R. Álvarez [et al.] // *Organometallics*. – 2016. – V. 35. – P. 3604-3611.
216. First example of borirane synthesis by  $\alpha$ -olefins reaction with BCl<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub> Catalyzed with ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> / L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, T. V. Tyumkina, U. M. Dzhemilev // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – V. 51. – P. 1517-1523.
217. Mechanism of catalytic cycloboration of  $\alpha$ -olefins with boron trichloride: the synthesis of hardly obtainable boriranes and the mechanistic DFT study of transmetalation of titanacyclopropane intermediates / T. V. Tyumkina, L. O. Khafizova, S. M. Idrisova [et al.] // *Kinetics and Catalysis*. – 2017. – V. 58. – P. 549-555.
218. The first example of synthesis of aluminacyclopropanes catalysed by ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, L. O. Khafizova [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 1997. – V. 7. – P. 198-199.

219. Sato, F. Synthesis of Organotitanium Complexes from Alkenes and Alkynes and Their Synthetic Applications / F. Sato, H. Urabe, S. Okamoto // *Chemical Reviews*. – 2000. – V. 100. – P. 2835-2886.
220. Stable rac-[1,2-Ethylene-1,1'-bis( $\eta^5$ -tetrahydroindenyl)]- zirconacyclopentanes. Syntheses, X-ray Crystal Structures, Stability, and Catalysis of Ethylene Polymerization / S. Mansel, D. Thomas, C. Lefebvre [et al.] // *Organometallics*. – 1997. – V. 16. – P. 2886-2890.
221. Pankratyev, E. Yu. Quantum-chemical simulation of the mechanism of alkene carboalumination alkylalanes in the presence of the  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  catalyst / E. Yu. Pankratyev, S. L. Khursan, U. M. Dzhemilev // *Doklady Chemistry*. – 2012. – V. 443. – P. 67-71.
222. Asymmetric alkene cycloalumination by  $\text{AlEt}_3$ , catalyzed with neomenthylindenyl zirconium  $\eta^5$ -complexes / L. V. Parfenova, P. V. Kovyazin, T. V. Tyumkina [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2013. – V. 723. – P. 19-25.
223. Laikov, D. N. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing / D. N. Laikov, Y. A. Ustynyuk // *Russian Chemical Bulletin*. – 2005. – V. 54. – P. 820-826.
224. Quantum-chemical study of self-association processes of  $\text{AlBu}^i_3$  / E. Yu. Pankratyev, T. V. Tyumkina, S. L. Khursan, L. M. Khalilov // *Bashkir Chemical Journal*. – 2010. – V. 17. – P. 28-34.
225. A quantum chemical study of self-association of  $\text{HAlBu}^i_2$  and  $\text{ClAlBu}^i_2$  / E. Y. Pankratyev, S. L. Khursan, T. V. Tyumkina, L. M. Khalilov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2011. – V. 52. – P. 27-34.
226. Møller, C. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems / C. Møller, M. S. Plesset // *Physical Review*. – 1934. – V. 46. – P. 618-622.
227. Laikov, D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules / D. N. Laikov // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – V. 416. – P. 116-120.
228. Zhao, Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Y. Zhao, D. G. Truhlar // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2007. – V. 120. – P. 215-241.
229. Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / T. H. Dunning // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989. – V. 90. – P. 1007-1023.

230. Woon, D. E. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon / D. E. Woon, T. H. Dunning // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V. 98. – P. 1358-1371.
231. Davidson, E. R. Comment on «Comment on Dunning's correlation-consistent basis sets» / E. R. Davidson // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – V. 260. – P. 514-518.
232. Energy-consistent relativistic pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 4d elements Y–Pd / K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 126. – P. 124101.
233. Oscillations in meta-generalized-gradient approximation potential energy surfaces for dispersion-bound complexes / E. R. Johnson, A. D. Becke, C. D. Sherrill, G. A. DiLabio // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – V. 131. – P. 034111.
234. Barone, V. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model / V. Barone, M. Cossi // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – V. 102. – P. 1995-2001.
235. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone // *Journal of Computational Chemistry*. – 2003. – V. 24. – P. 669-681.
236. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V. 98. – P. 5648-5652.
237. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Physical Review B*. – 1988. – V. 37. – P. 785-789.
238. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – V. 98. – P. 11623-11627.
239. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // *Journal of Computational Chemistry*. – 2011. – V. 32. – P. 1456-1465.
240. Besedin, D. V. Quantum Chemistry Calculations (QCC) Front-End / D. V. Besedin. – 2005. – Version 2.09.
241. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations: [сайт]. – URL: <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения: 29.01.2021).
242. Dennington, R. GaussView / R. Dennington, T. Keith, J. Millam. – Shawnee Mission, KS: Semichem, Inc., 2009. – Version 6.

Приложение А  
(справочное)

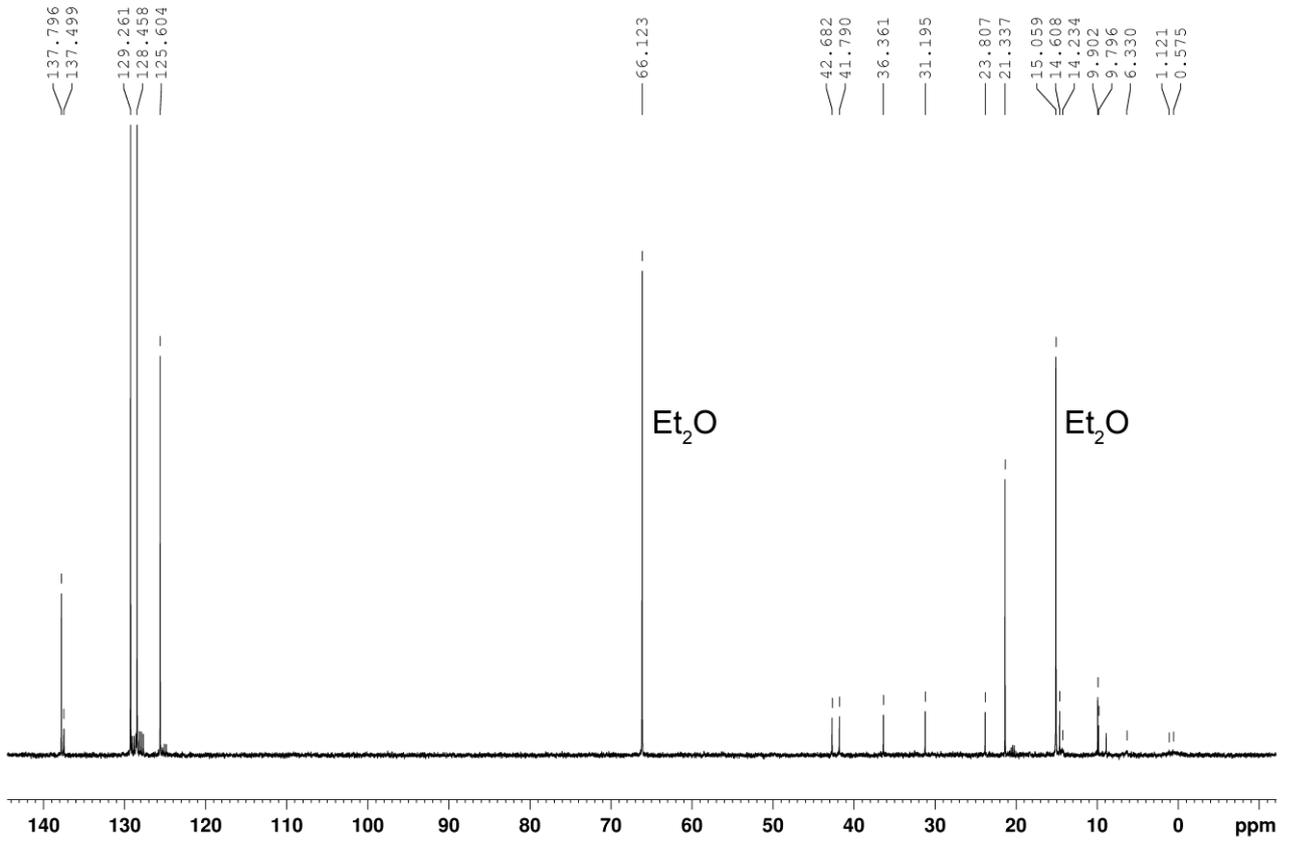


Рисунок А1 – Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (С<sub>6</sub>Д<sub>6</sub>, С<sub>7</sub>Н<sub>8</sub>, Et<sub>2</sub>O, 100.62 МГц) алюмолана **2**

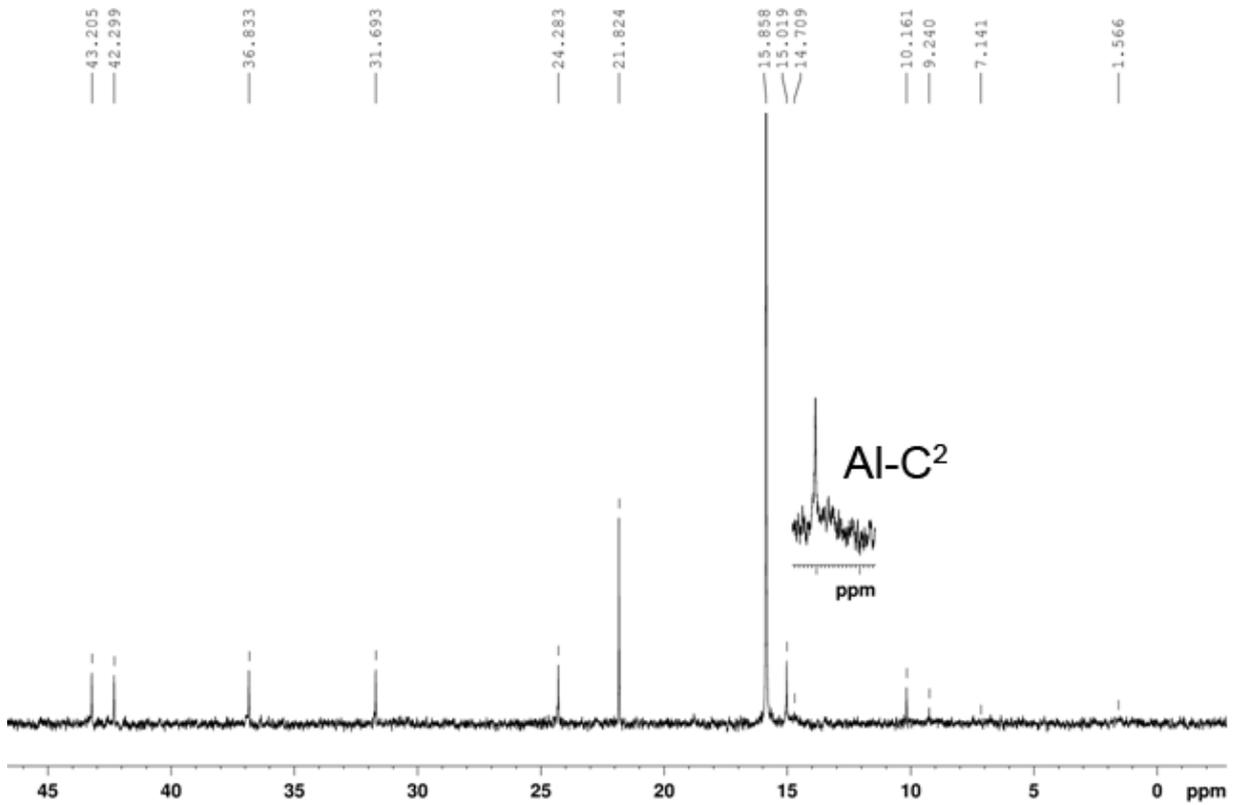


Рисунок А2 – Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (С<sub>6</sub>Д<sub>6</sub>, С<sub>7</sub>Н<sub>8</sub>, Et<sub>2</sub>O, 100.62 МГц) алюмолана **2**

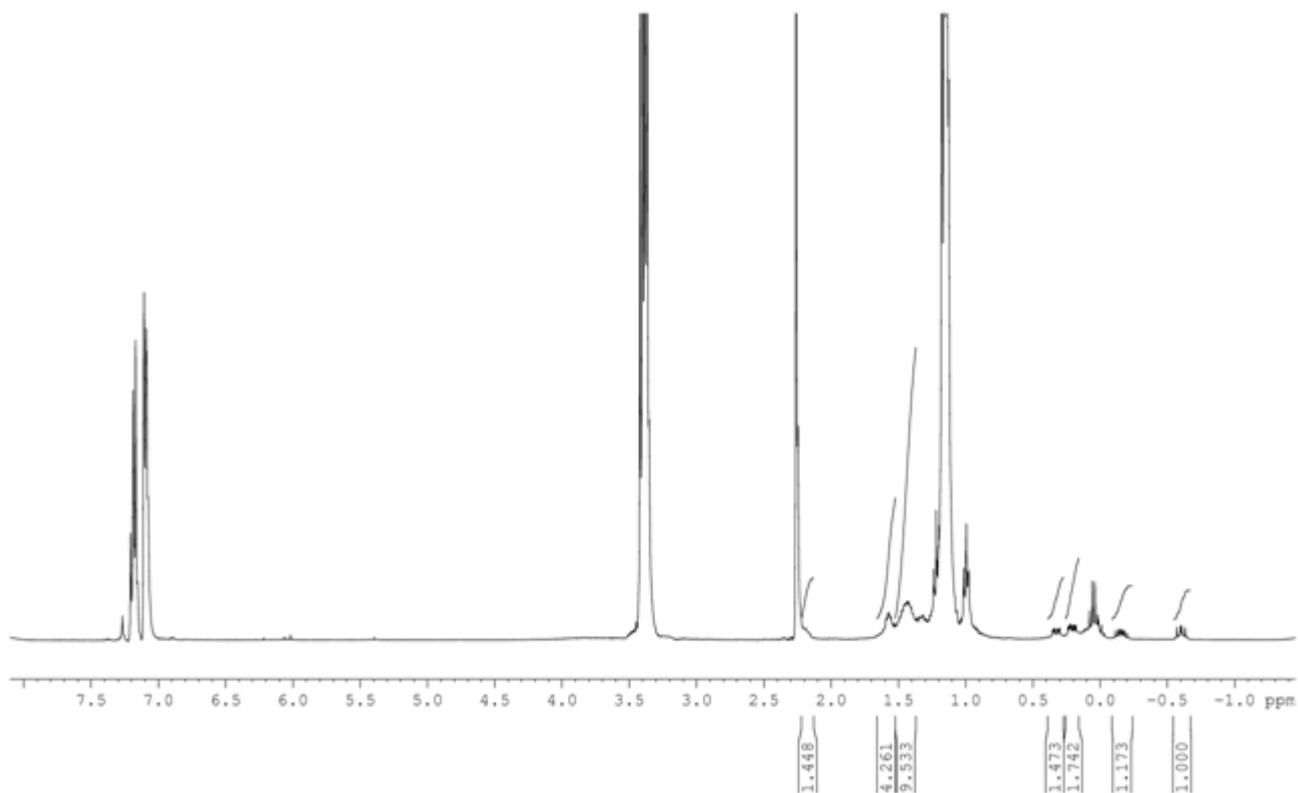


Рисунок А3 – Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, Et<sub>2</sub>O, 400.13 МГц) алюмолана **2**

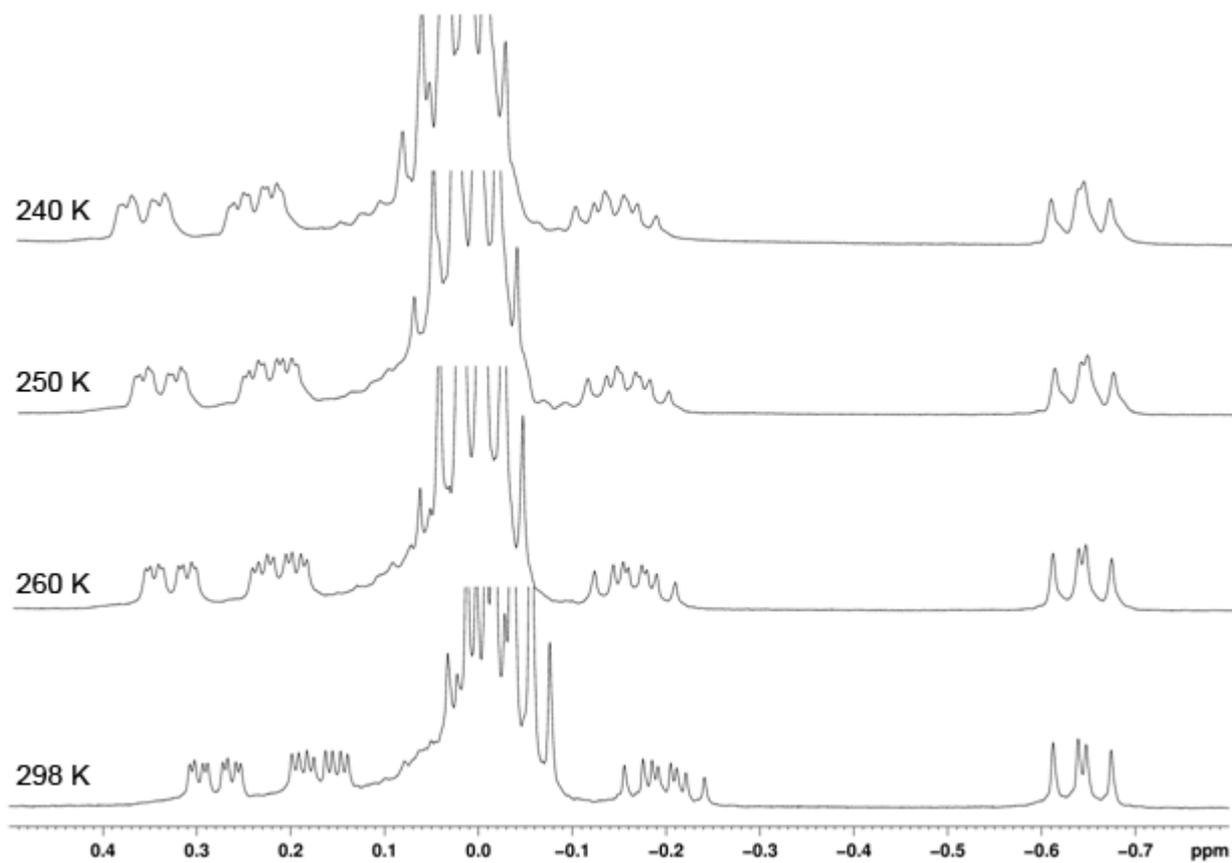


Рисунок А4 – Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, Et<sub>2</sub>O, 400.13 МГц) алюмолана **2**

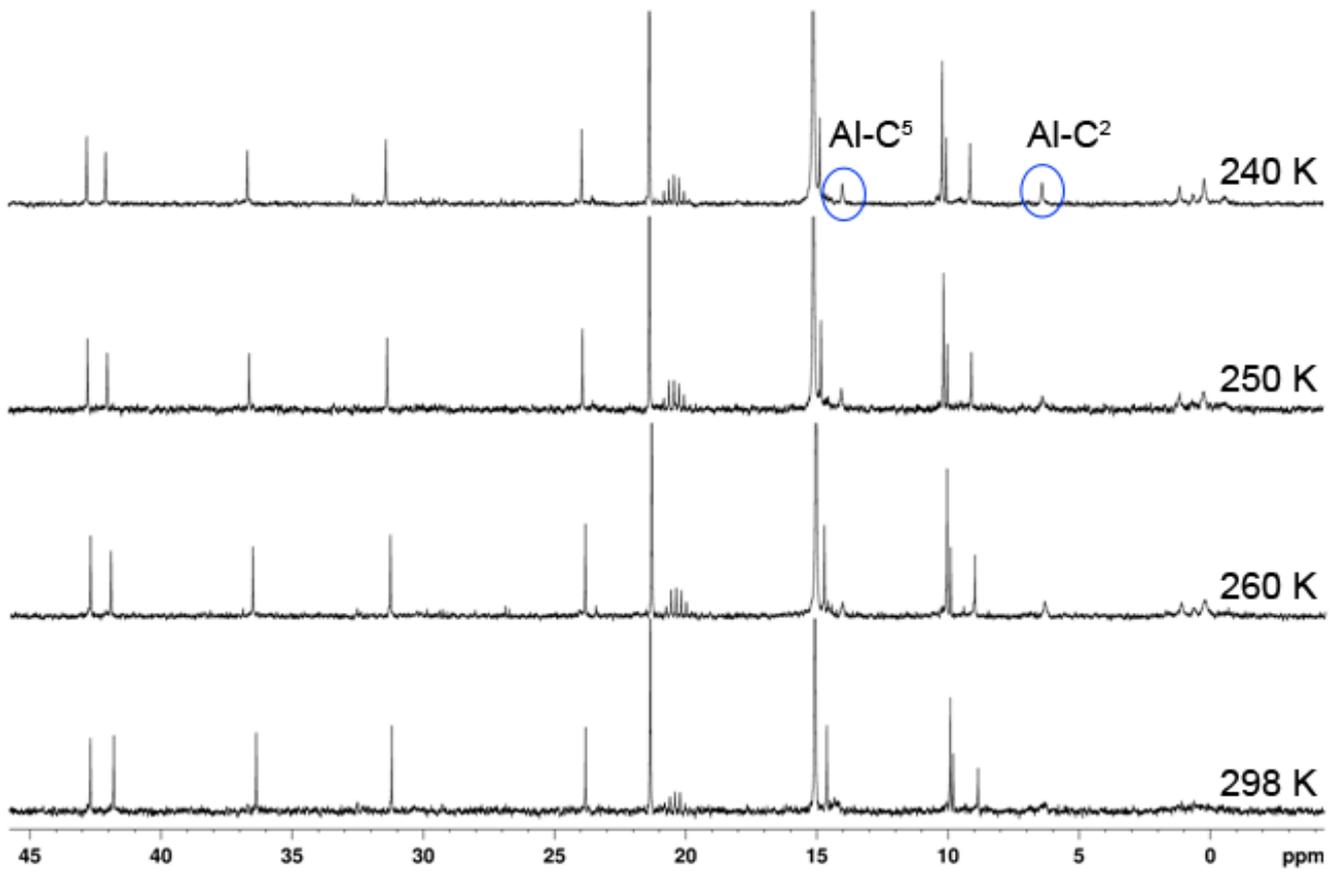


Рисунок А5 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 100.62 МГц) алюмолана **2**

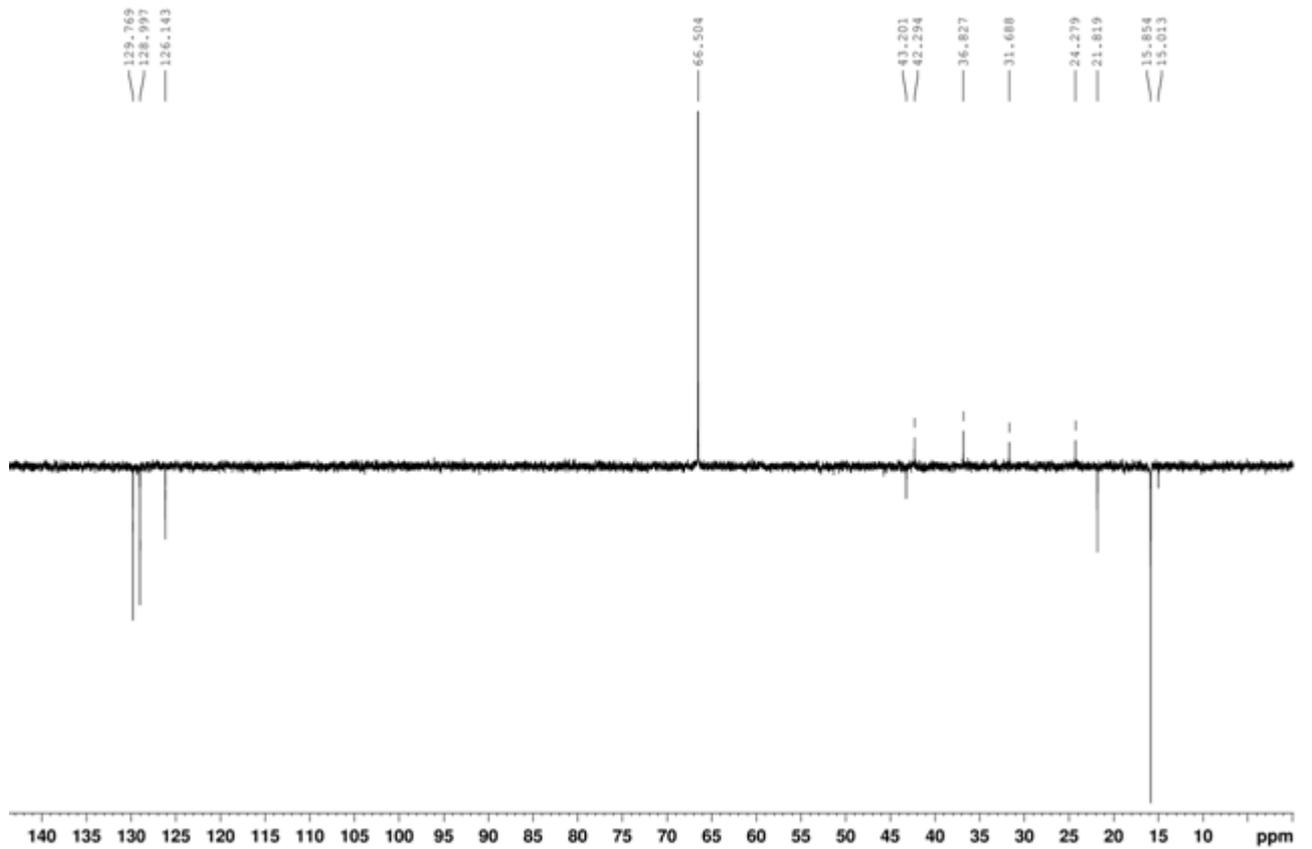
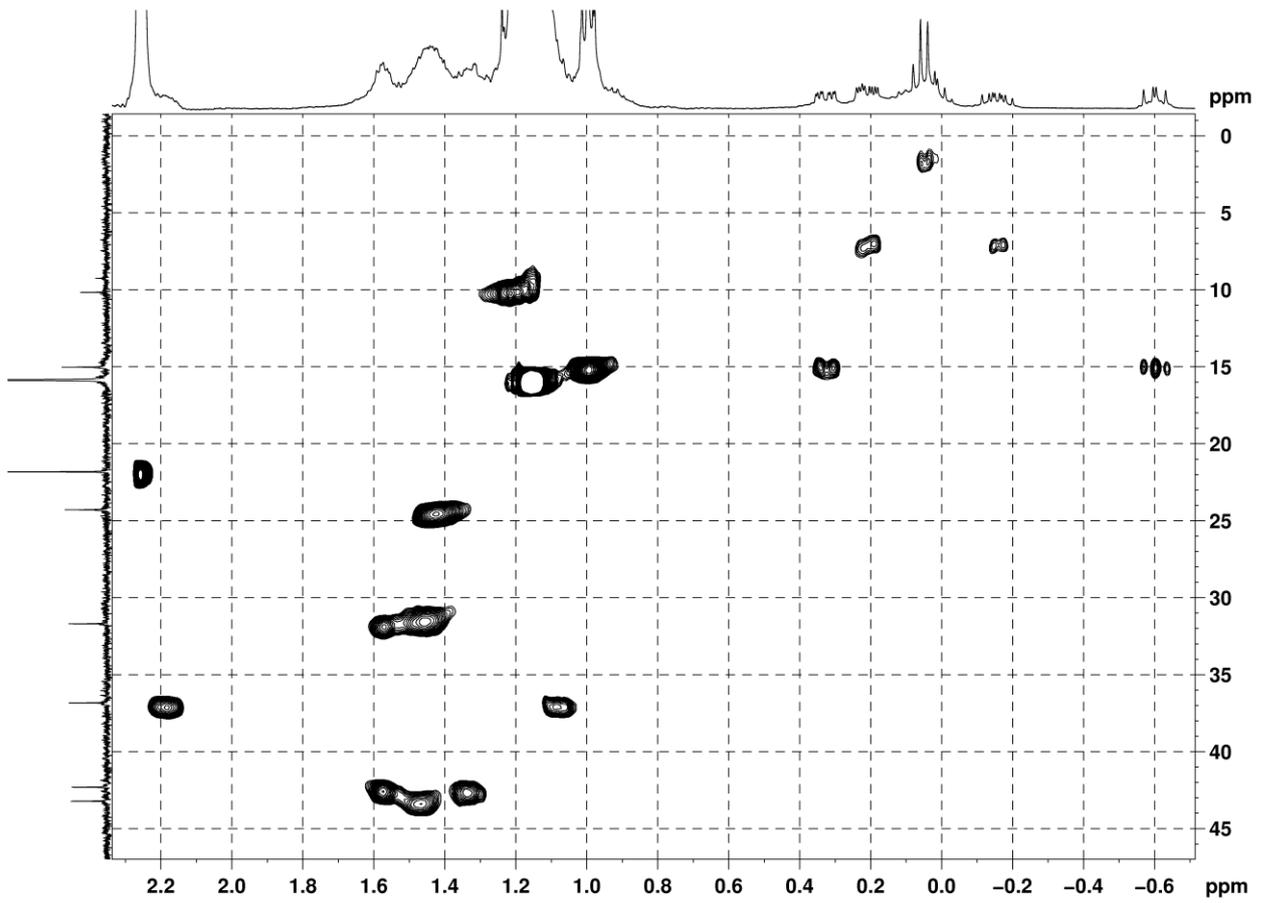
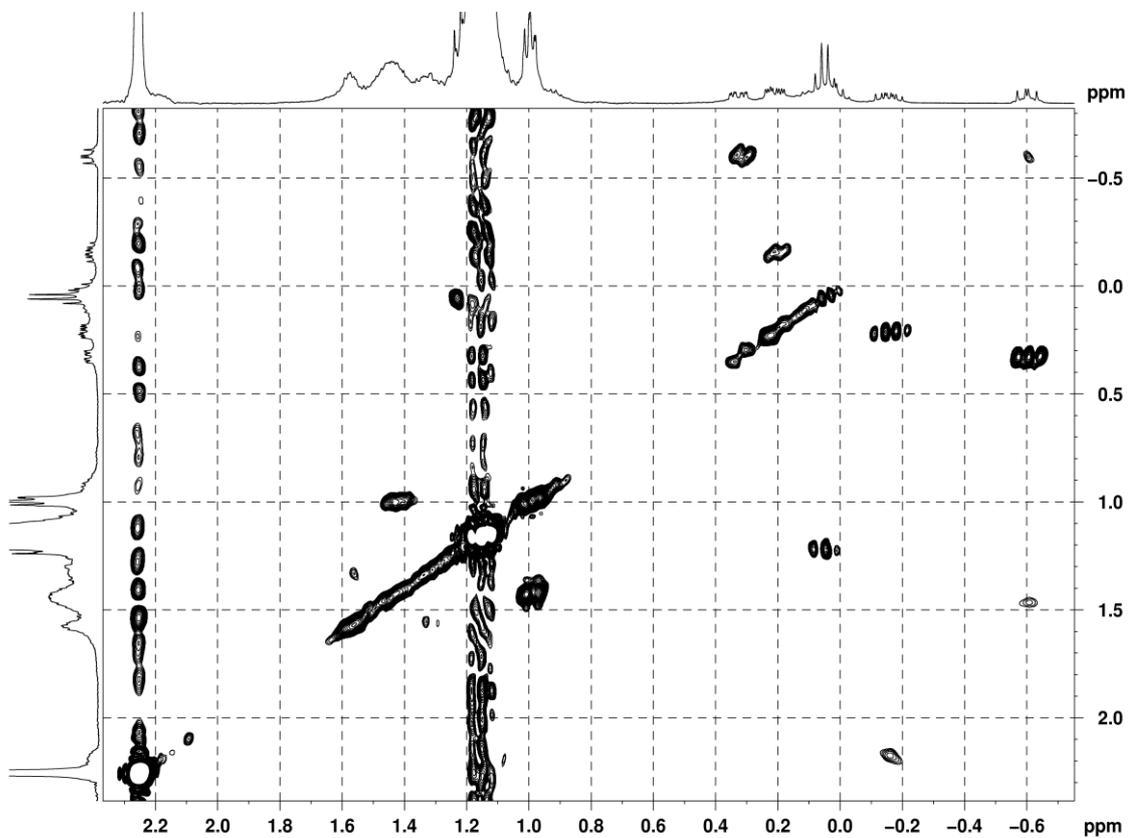


Рисунок А6 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  DEPT 135 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 100.62 МГц) алюмолана **2**

Рисунок А7 – Спектр HSQC ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) алюмолана 2Рисунок А8 – Спектр COSY ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) алюмолана 2

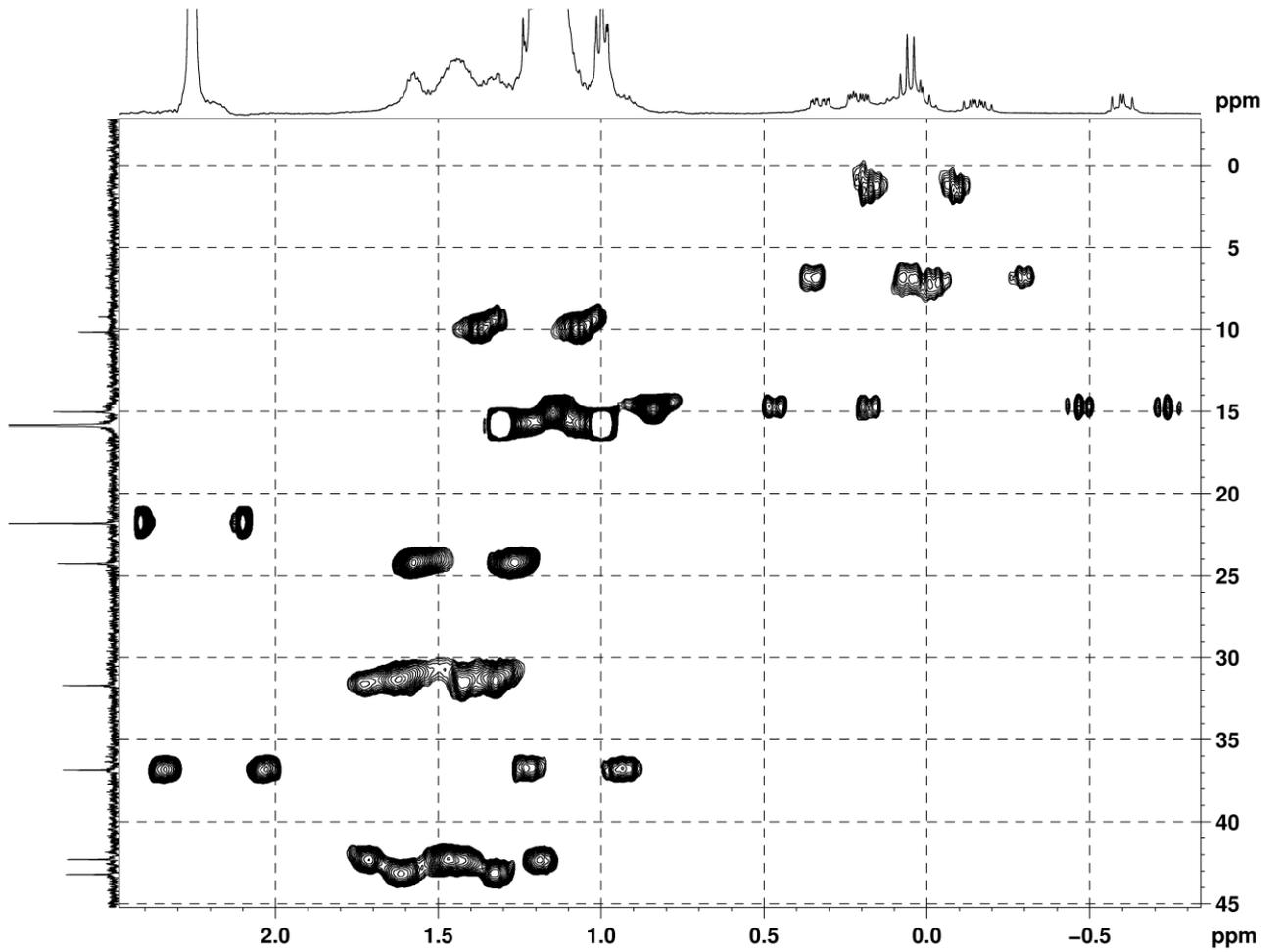


Рисунок А9 – Спектр HSQC без развязки по протонам ( $C_6D_6$ ,  $C_7H_8$ ,  $Et_2O$ ) алюмолана 2

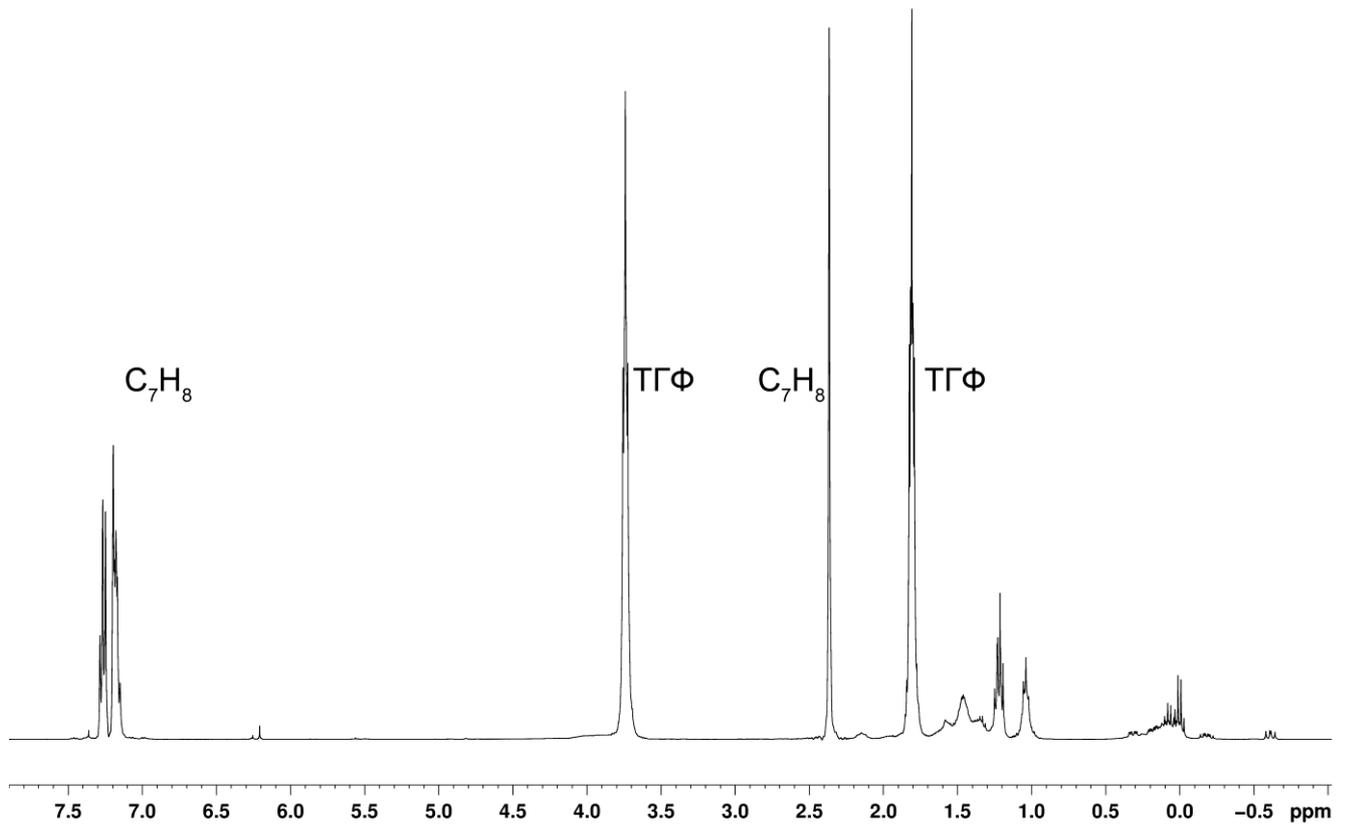
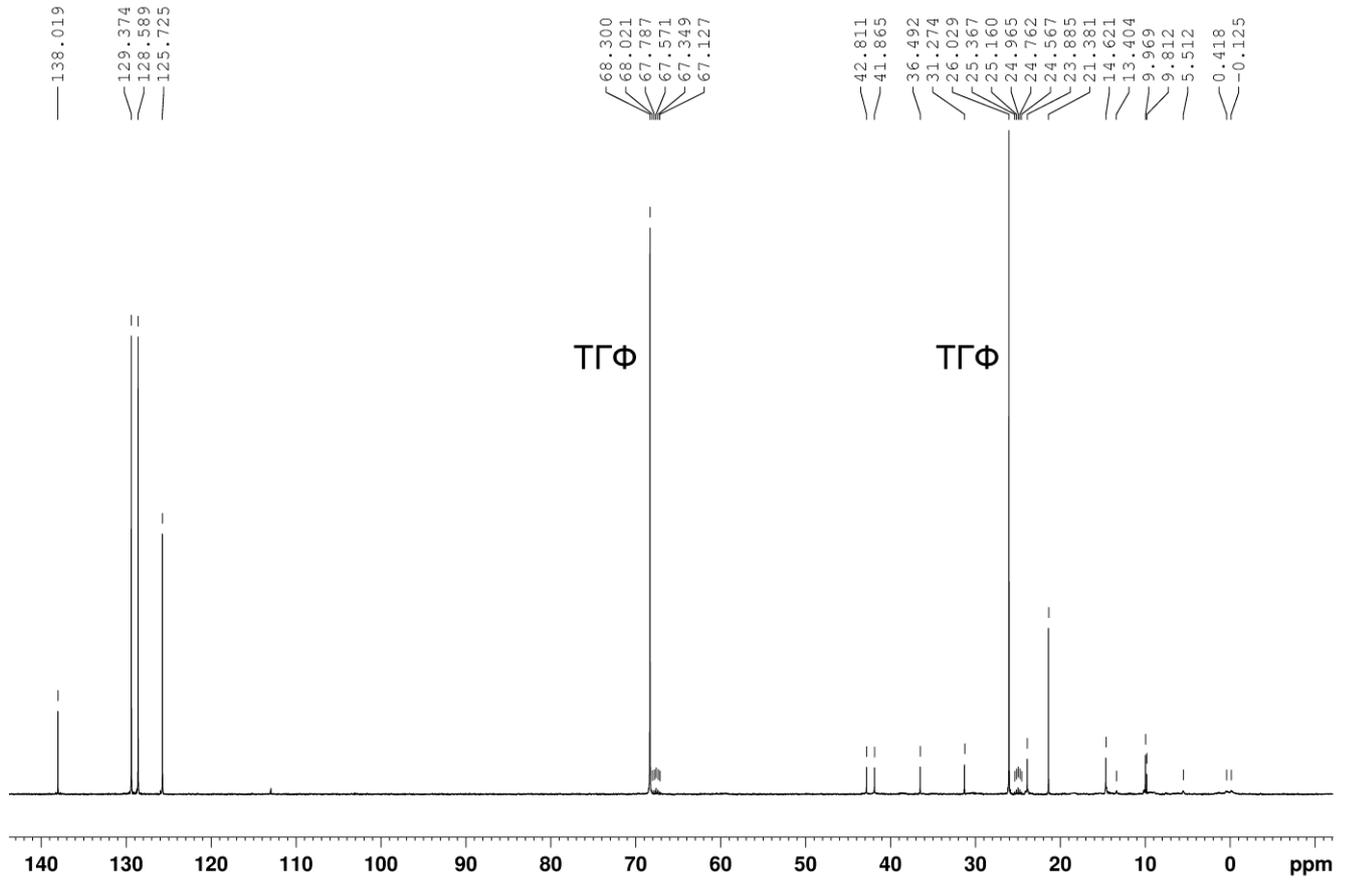
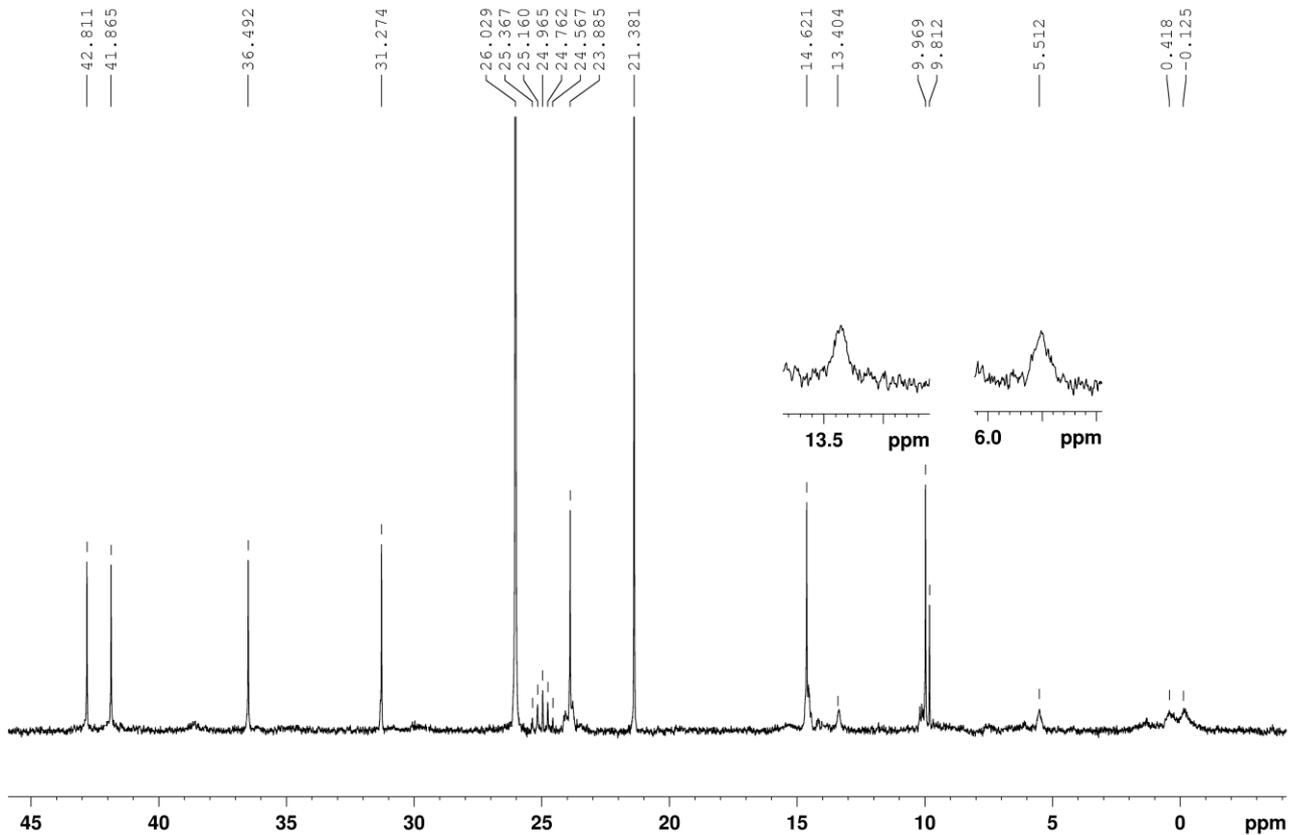


Рисунок А10 – Спектр ЯМР  $^1H$  (ТГФ- $d_8$ ,  $C_7H_8$ , ТГФ, 400.13 МГц) алюмолана 2

Рисунок А11 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ТГФ- $d_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , ТГФ, 100.62 МГц) алюмолана **2**Рисунок А12 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ТГФ- $d_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , ТГФ, 100.62 МГц) алюмолана **2**

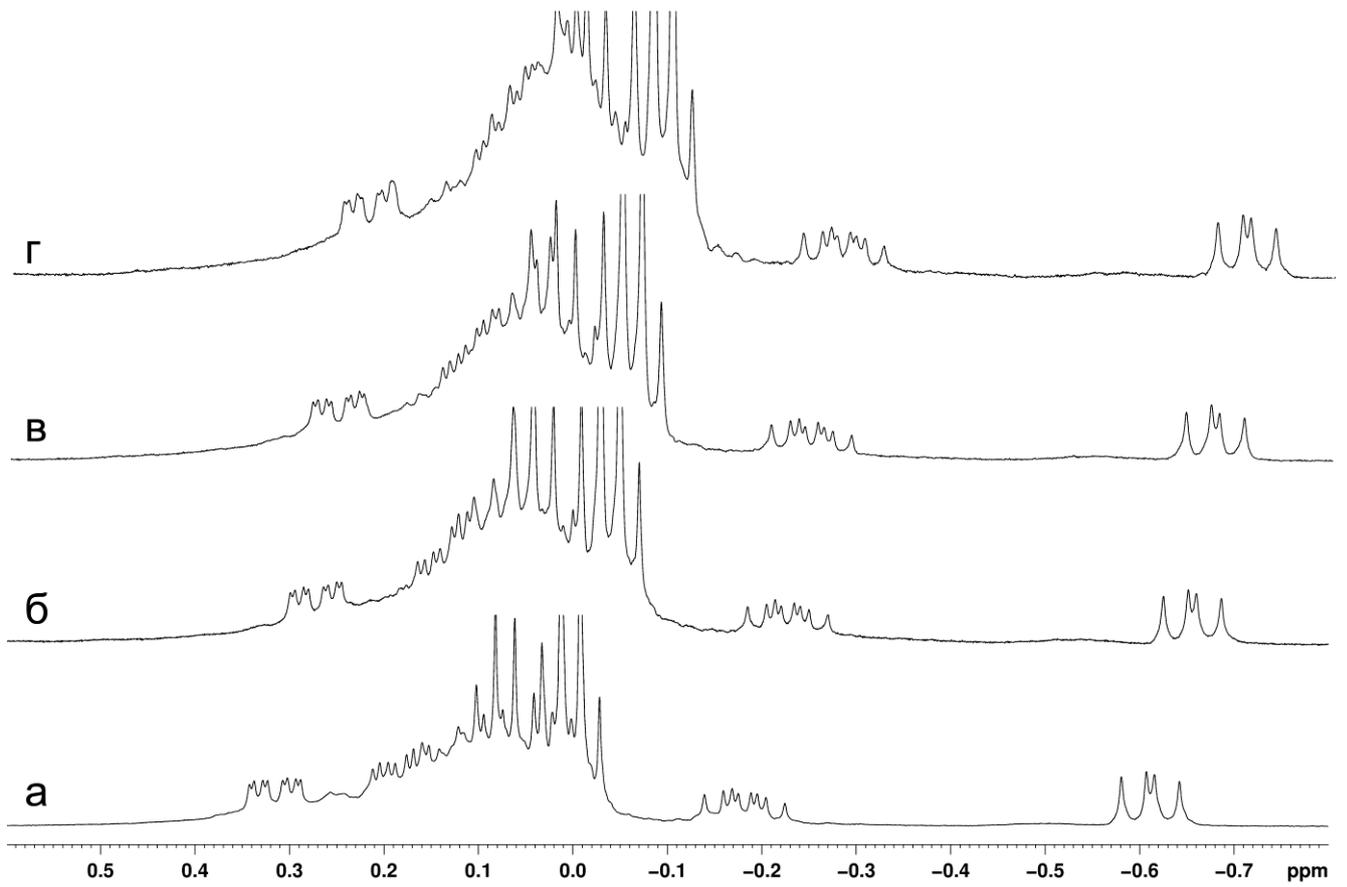


Рисунок А13 – Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (ТГФ- $d_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , ТГФ, 400.13 МГц) алюмолана **2**: а) 10%-ный раствор АОС **2**; б) разбавление на 1/3; в) двухкратное разбавление; г) четырёхкратное разбавление

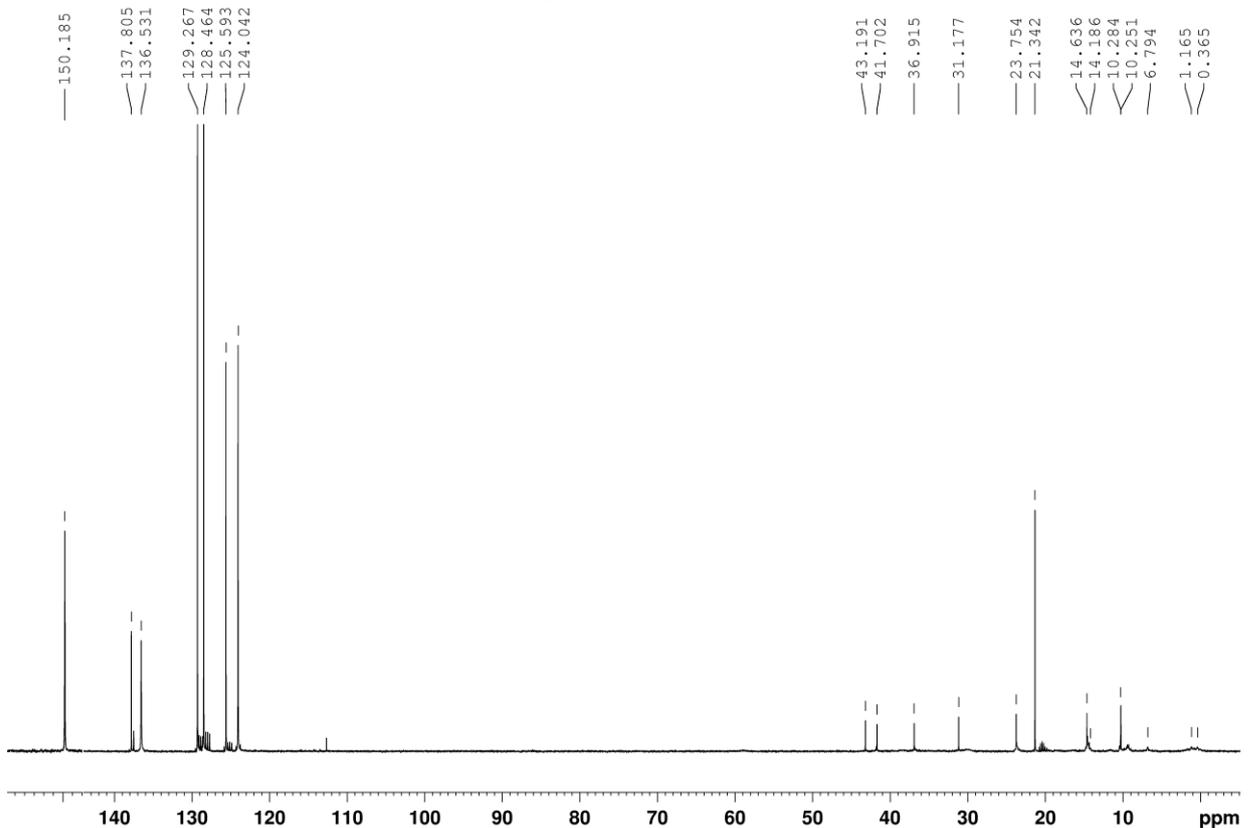
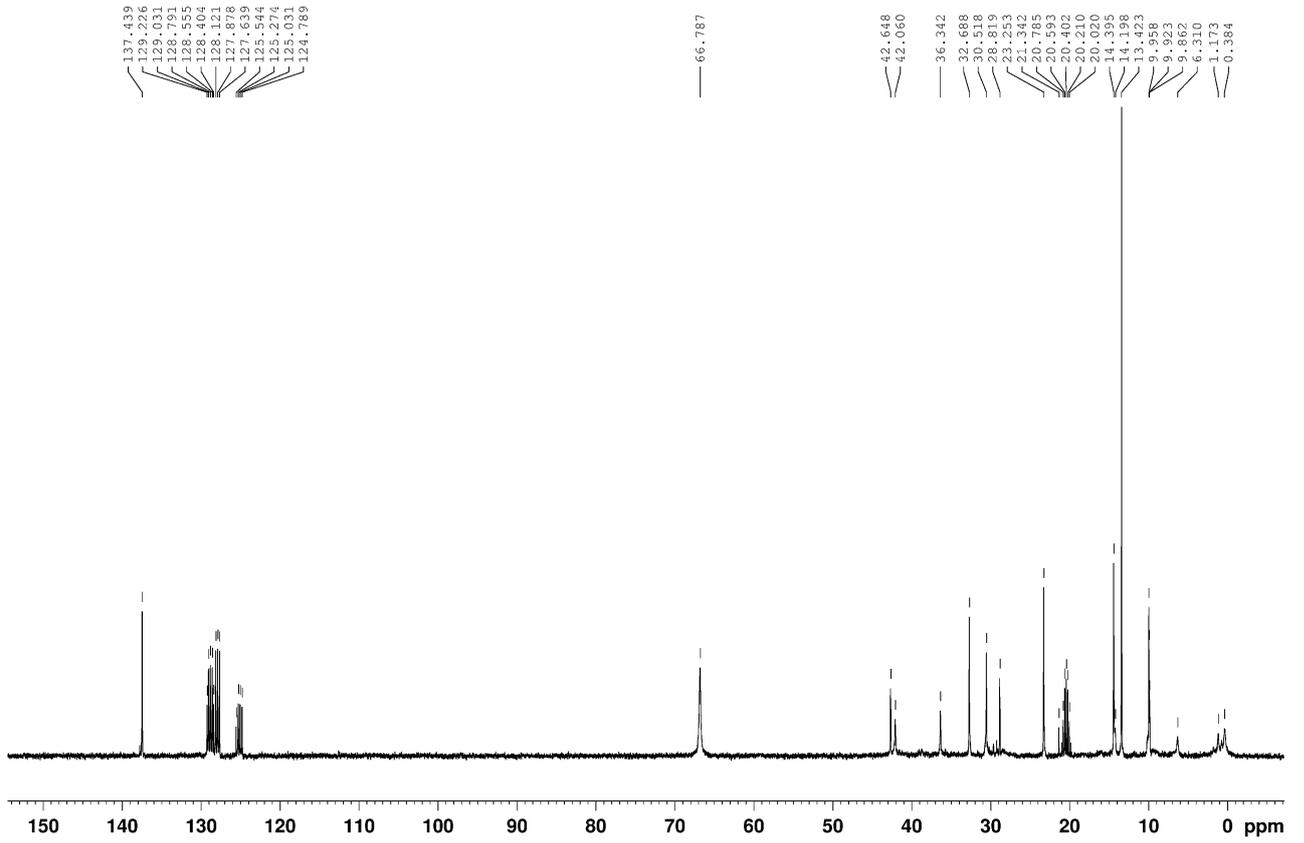
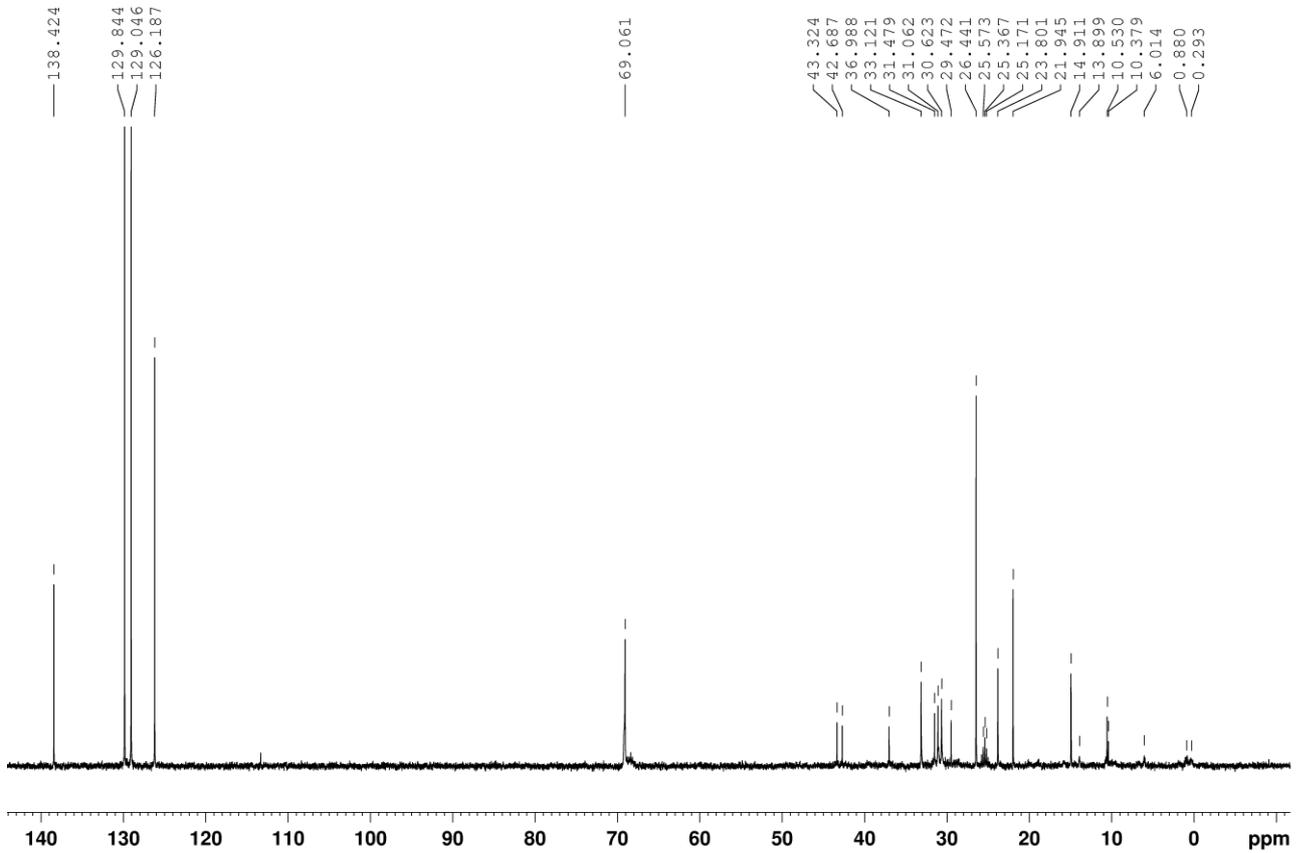


Рисунок А14 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , Ру, 100.62 МГц) алюмолана **2**

Рисунок А15 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 100.62 МГц) алюмолана **3**Рисунок А16 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ТГФ- $d_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , ТГФ, 100.62 МГц) алюмолана **4**

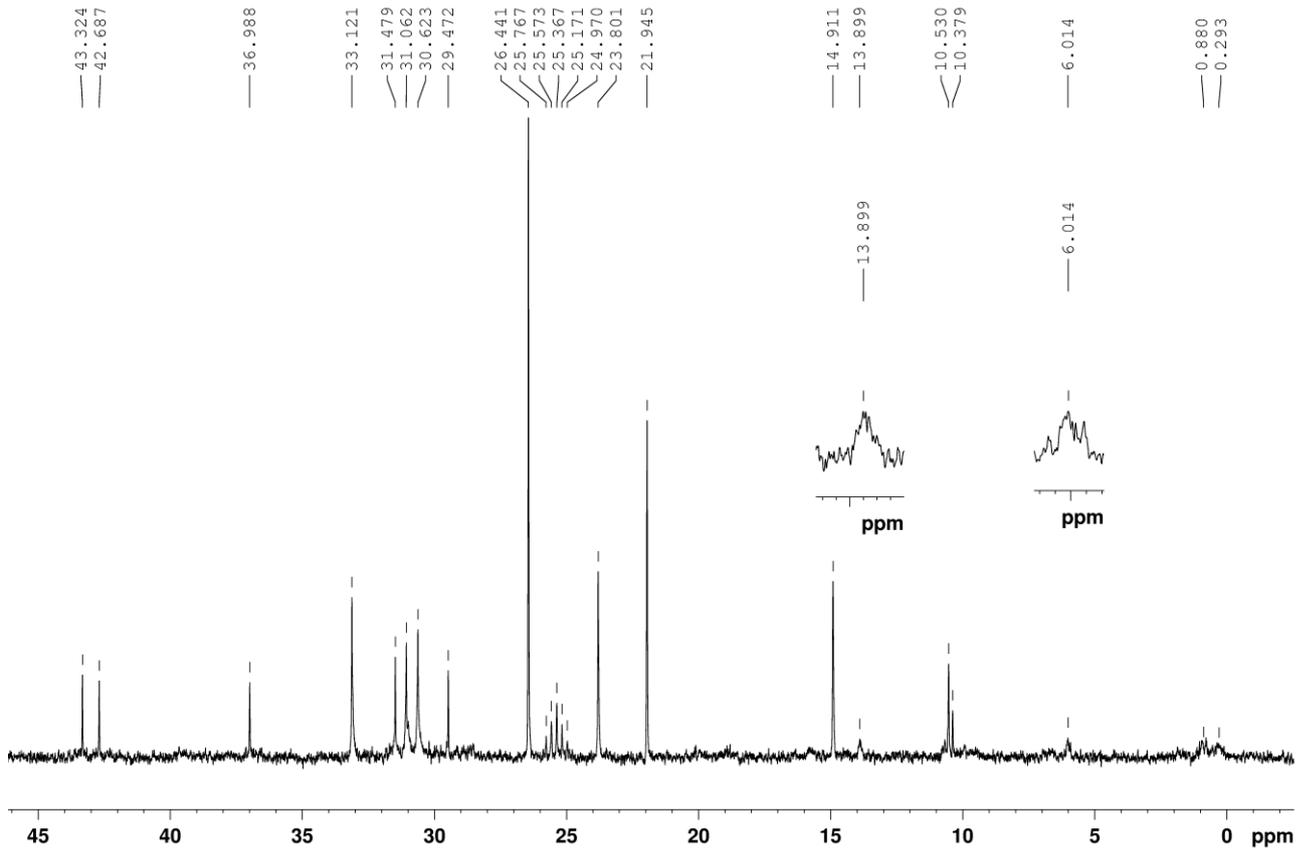


Рисунок А17 Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ТГФ- $d_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , ТГФ, 100.62 МГц) алюмолана **4**

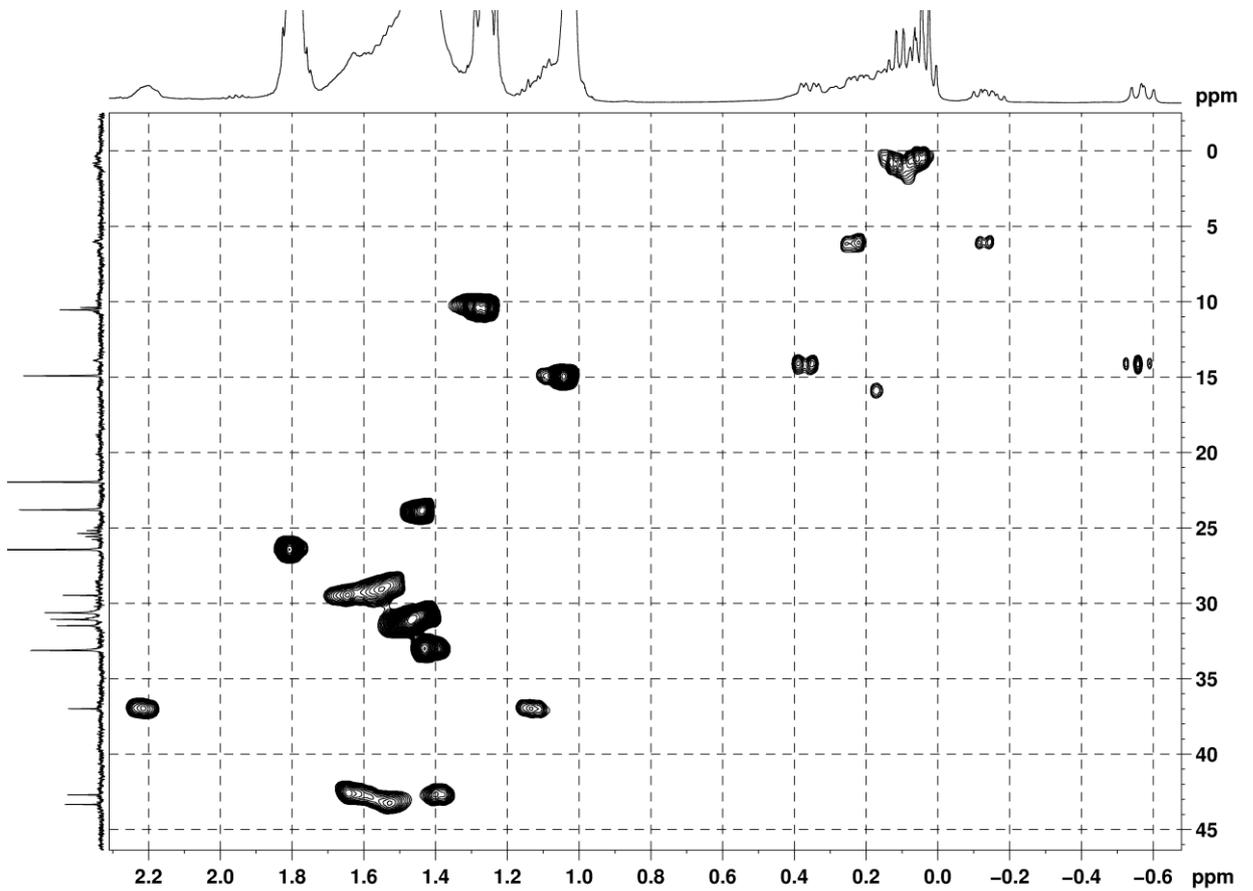
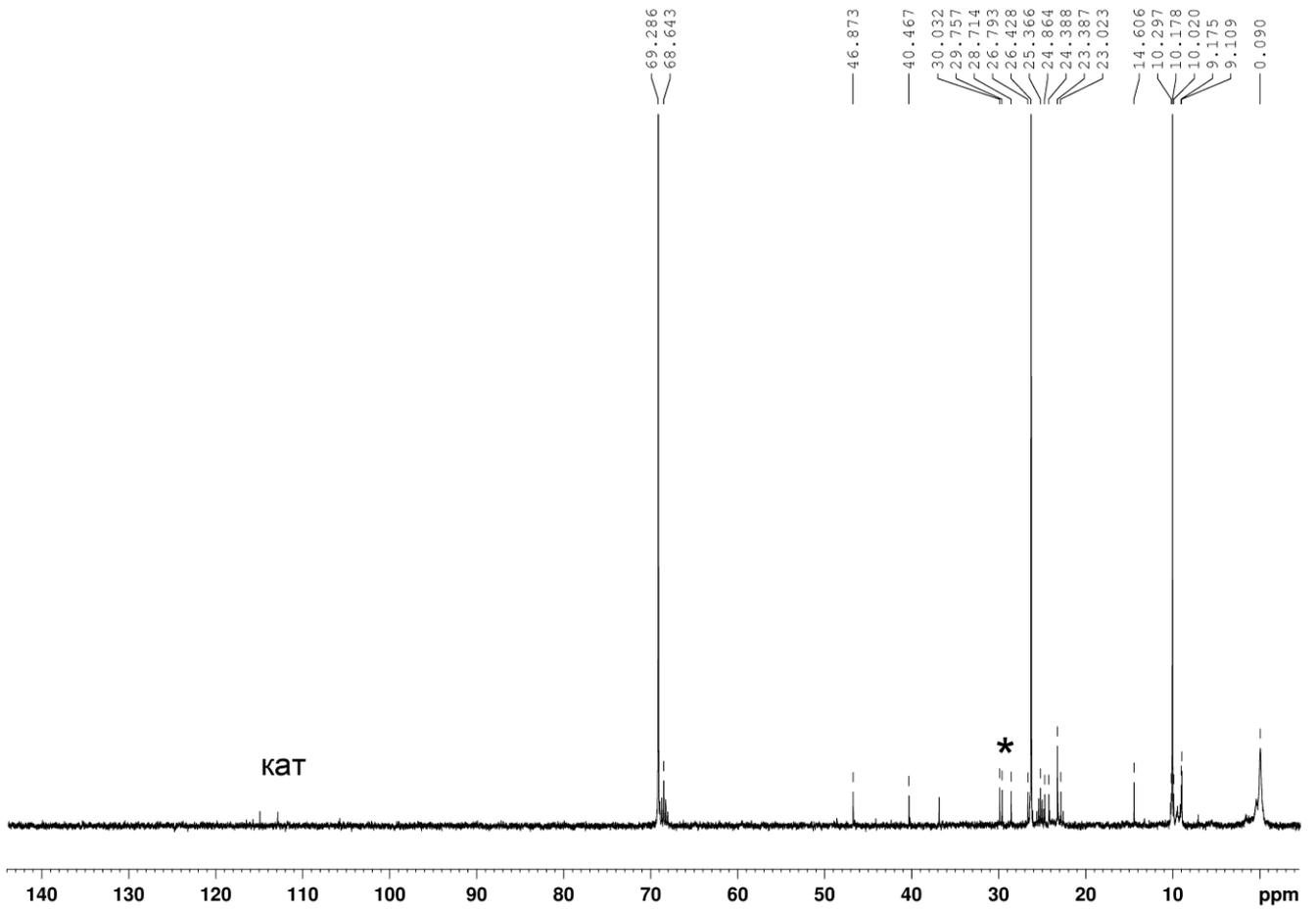


Рисунок А18 – Спектр HSQC (ТГФ- $d_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , ТГФ) алюмолана **4**



\* примесь  
Рисунок А19 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ТГФ- $d_8$ , ТГФ, 100.62 МГц) алюмолана 5

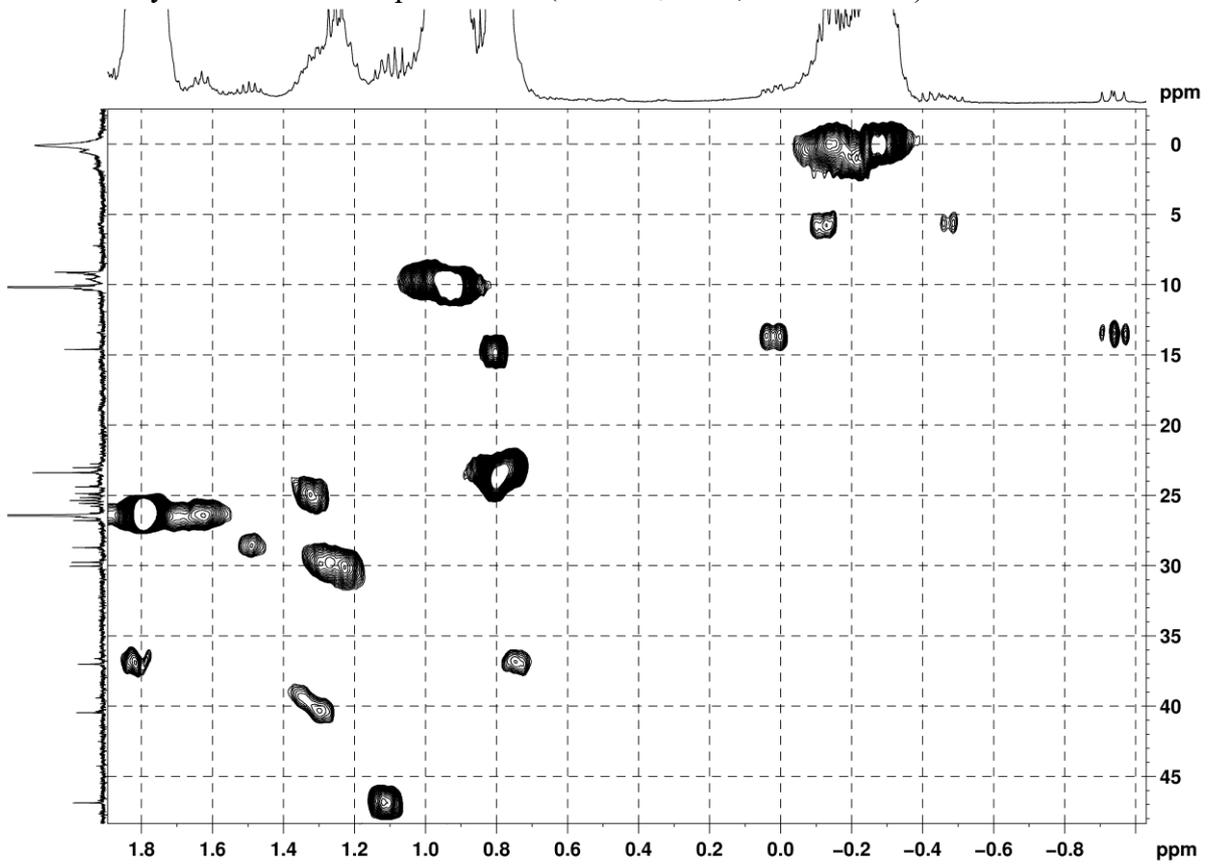


Рисунок А20 – Спектр HSQC (ТГФ- $d_8$ , ТГФ) алюмолана 5

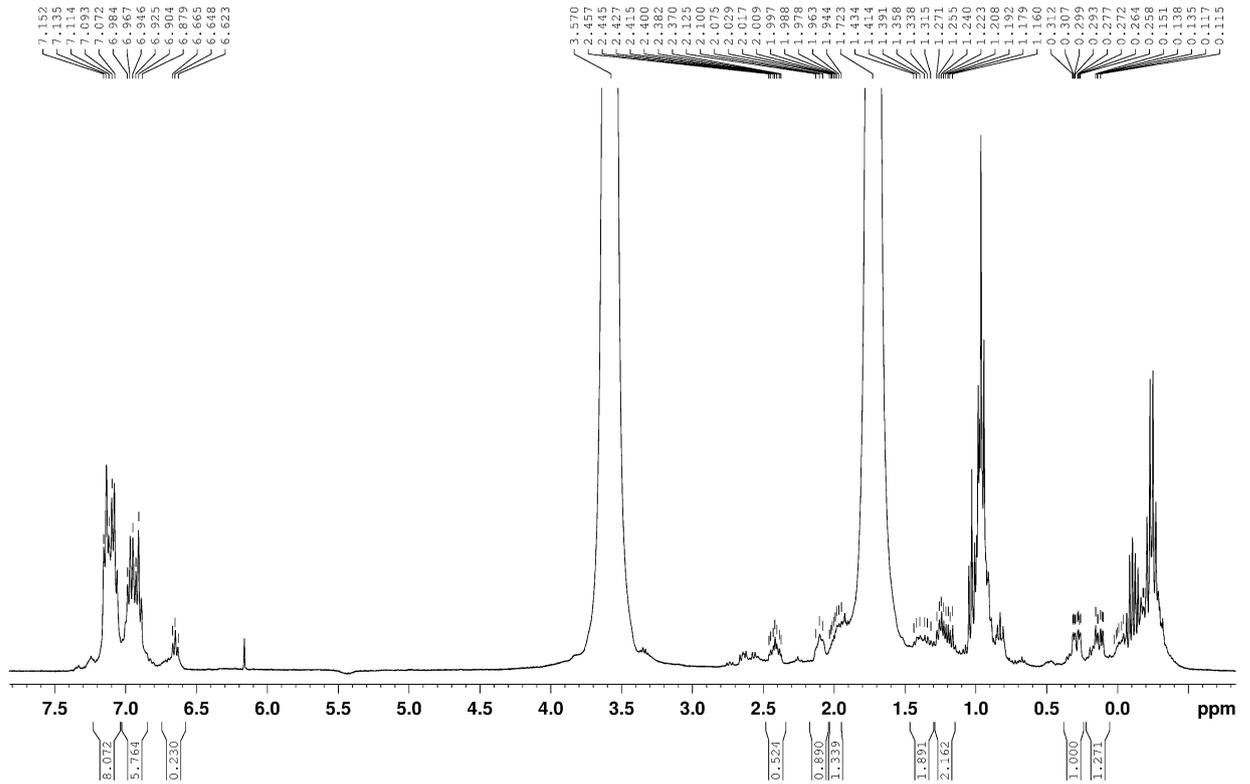


Рисунок А21 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ТГФ- $d_8$ , ТГФ, 400.13 МГц) алюмоланов **6** и **12** (минорные продукты: 1-этил-2,4-дифенилалюмолан (~15%), 1-этил-2,5-дифенилалюмолан (~3%) и 1-этил-2-фенилалюминациклопропан (~7%))

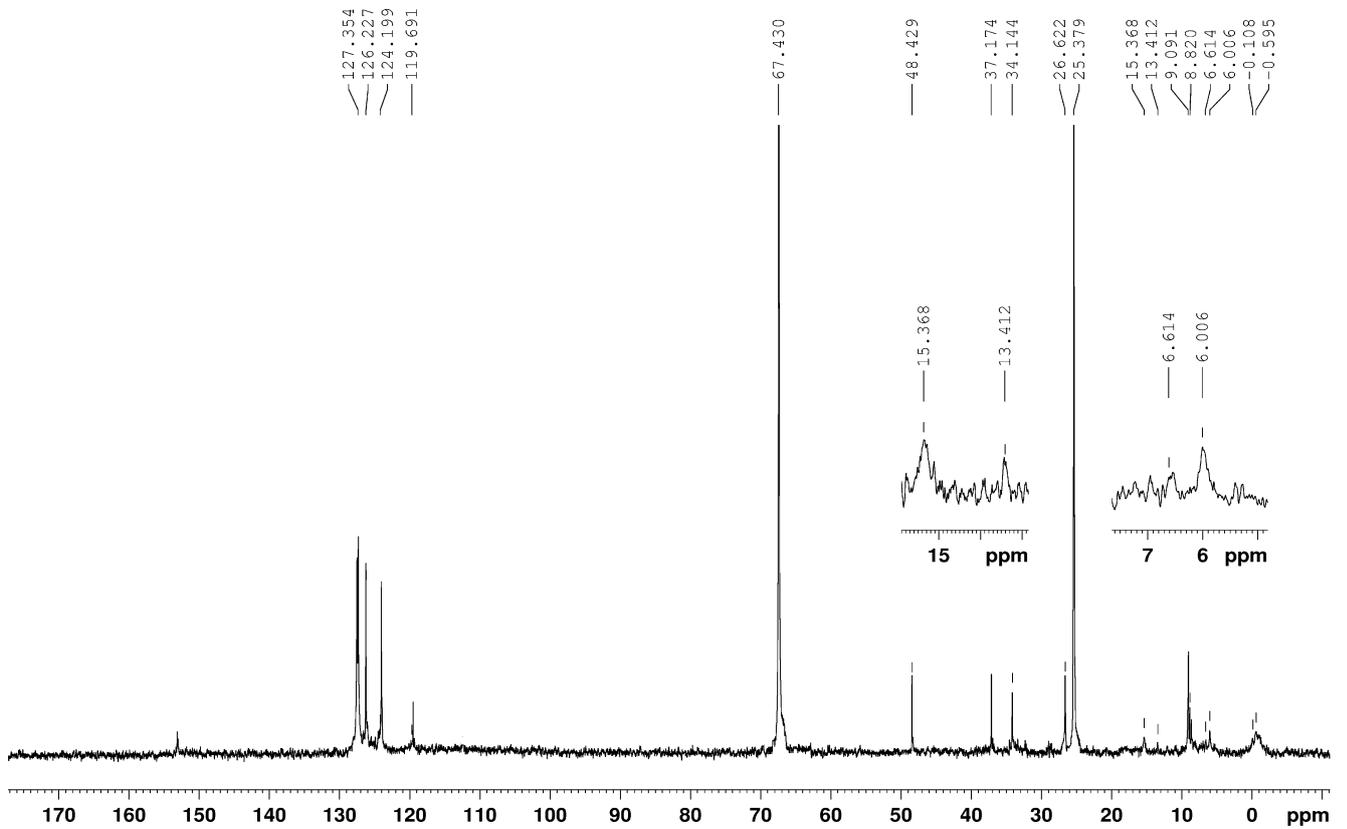
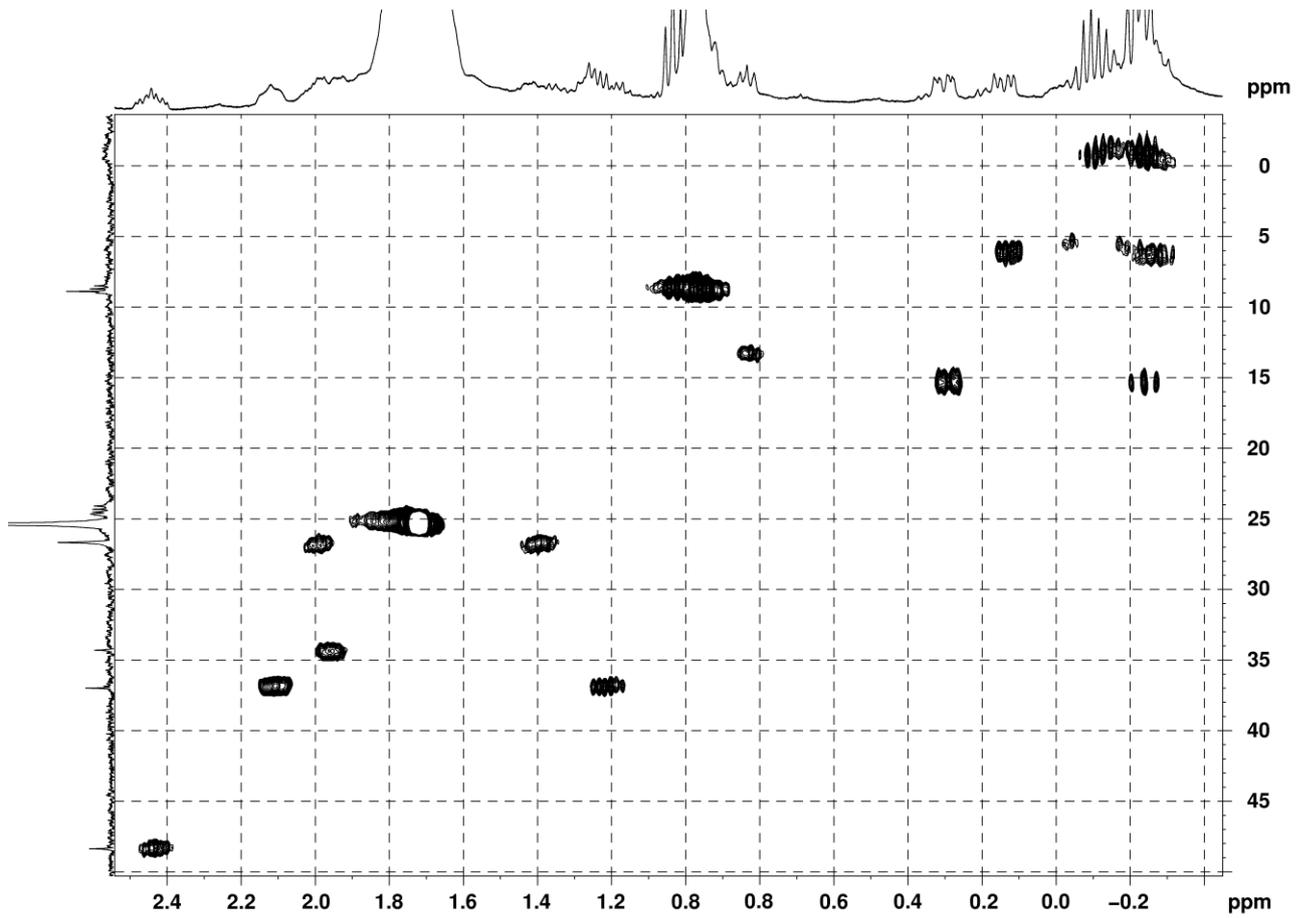
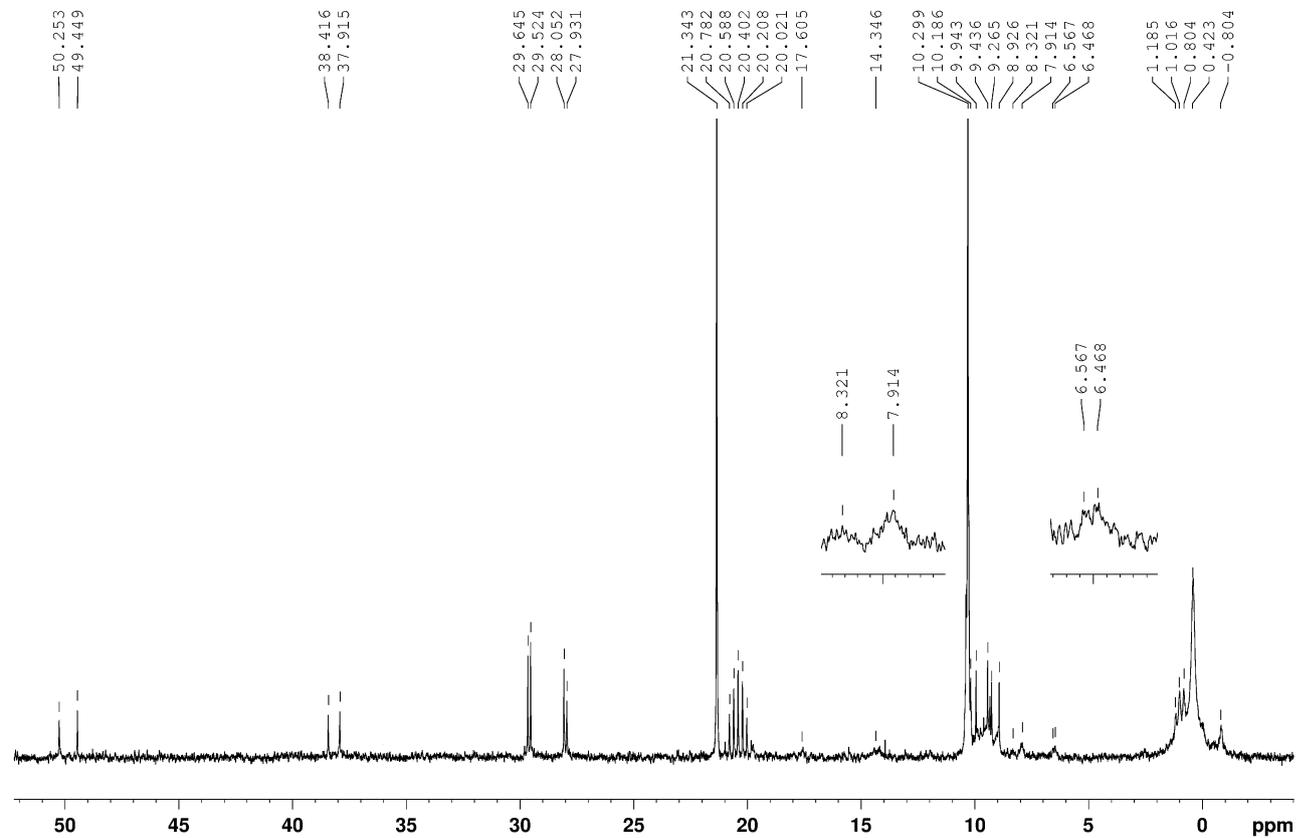
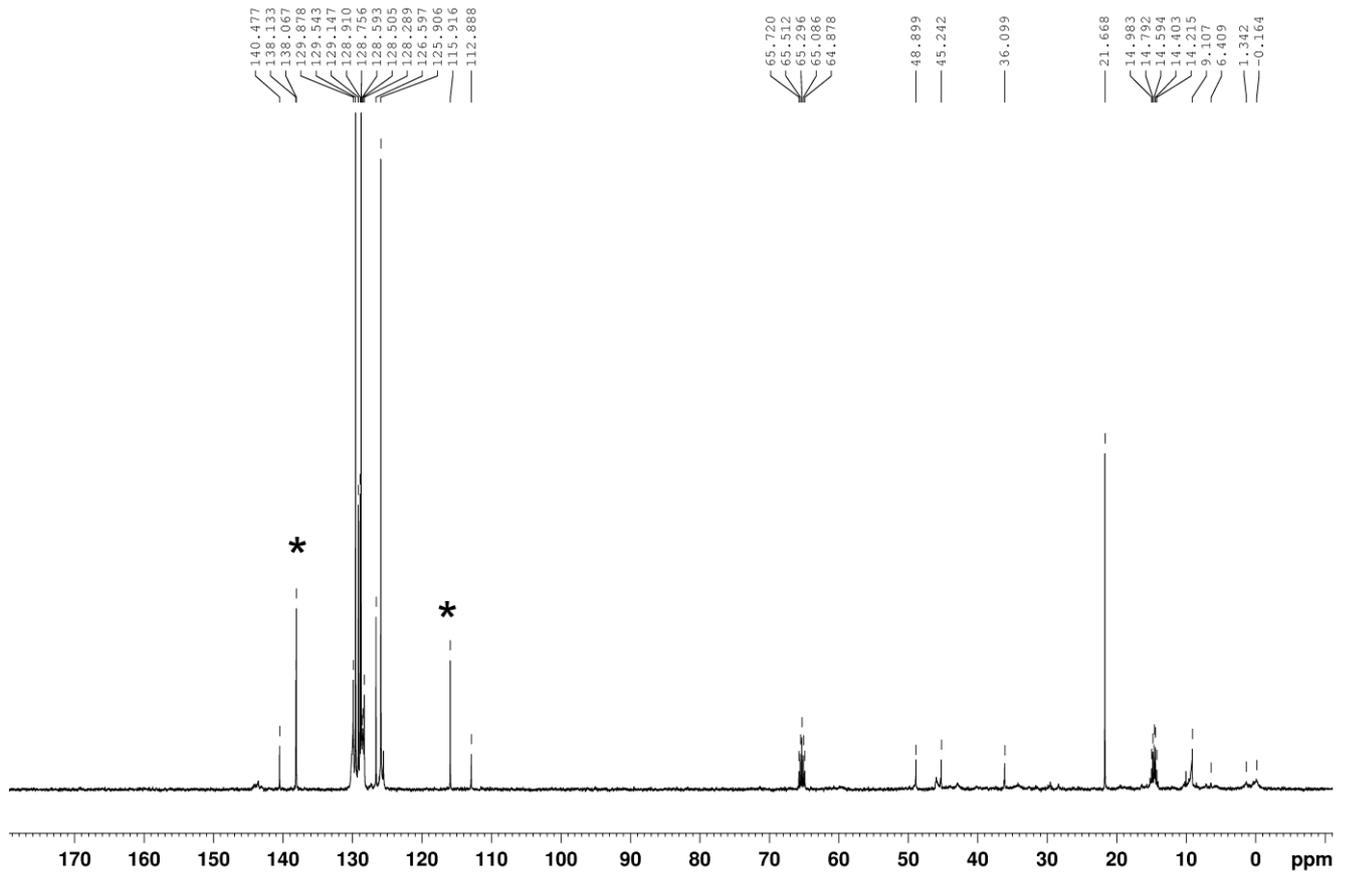


Рисунок А22 Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ТГФ- $d_8$ , ТГФ, 100.62 МГц) алюмоланов **6** и **12**

Рисунок А23 – Спектр HSQC (ТГФ- $d_8$ , ТГФ) алюмоланов **6** и **12**Рисунок А24 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , ТГФ, 100.62 МГц) алюмоланов **6** и **12** (диастереомеры)



\* исходный олефин и продукты карбоалюминирования  
 Рисунок А25 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ТГФ- $d_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , 100.62 МГц) алюмолан **7**

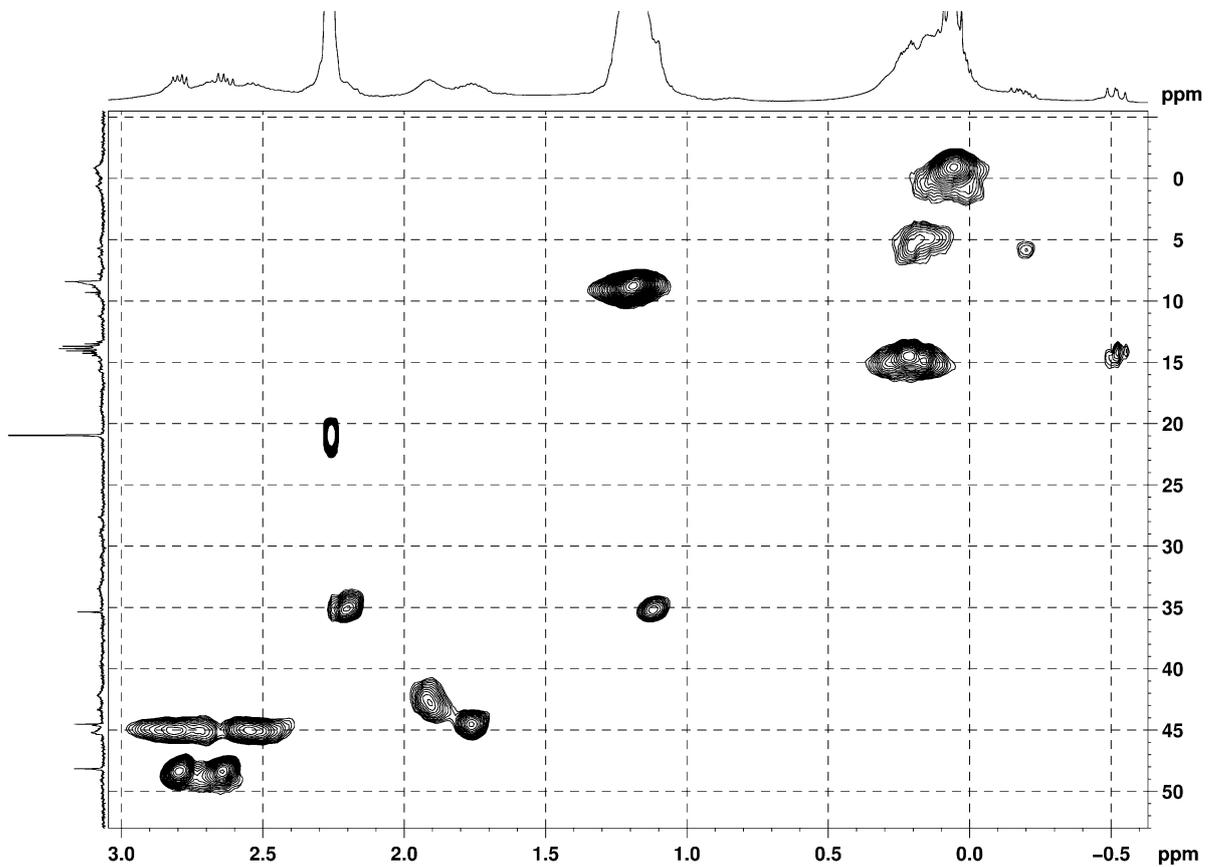
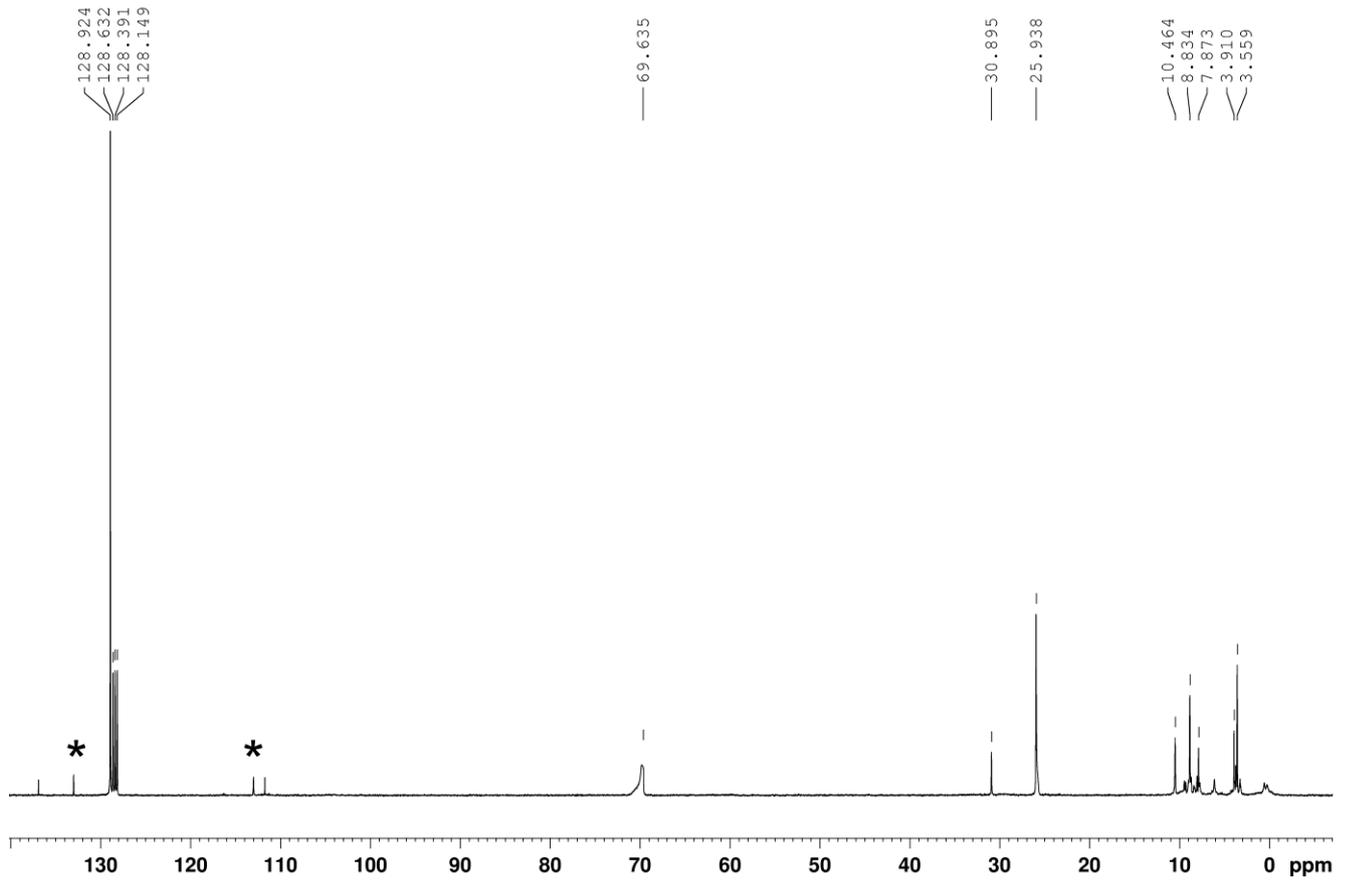


Рисунок А26 – Спектр HSQC (ТГФ- $d_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ ) алюмолана **7**



\* исходный олефин и продукты карбоалюминирования

Рисунок А27 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ТГФ, 100.62 МГц) алюмолана **9**

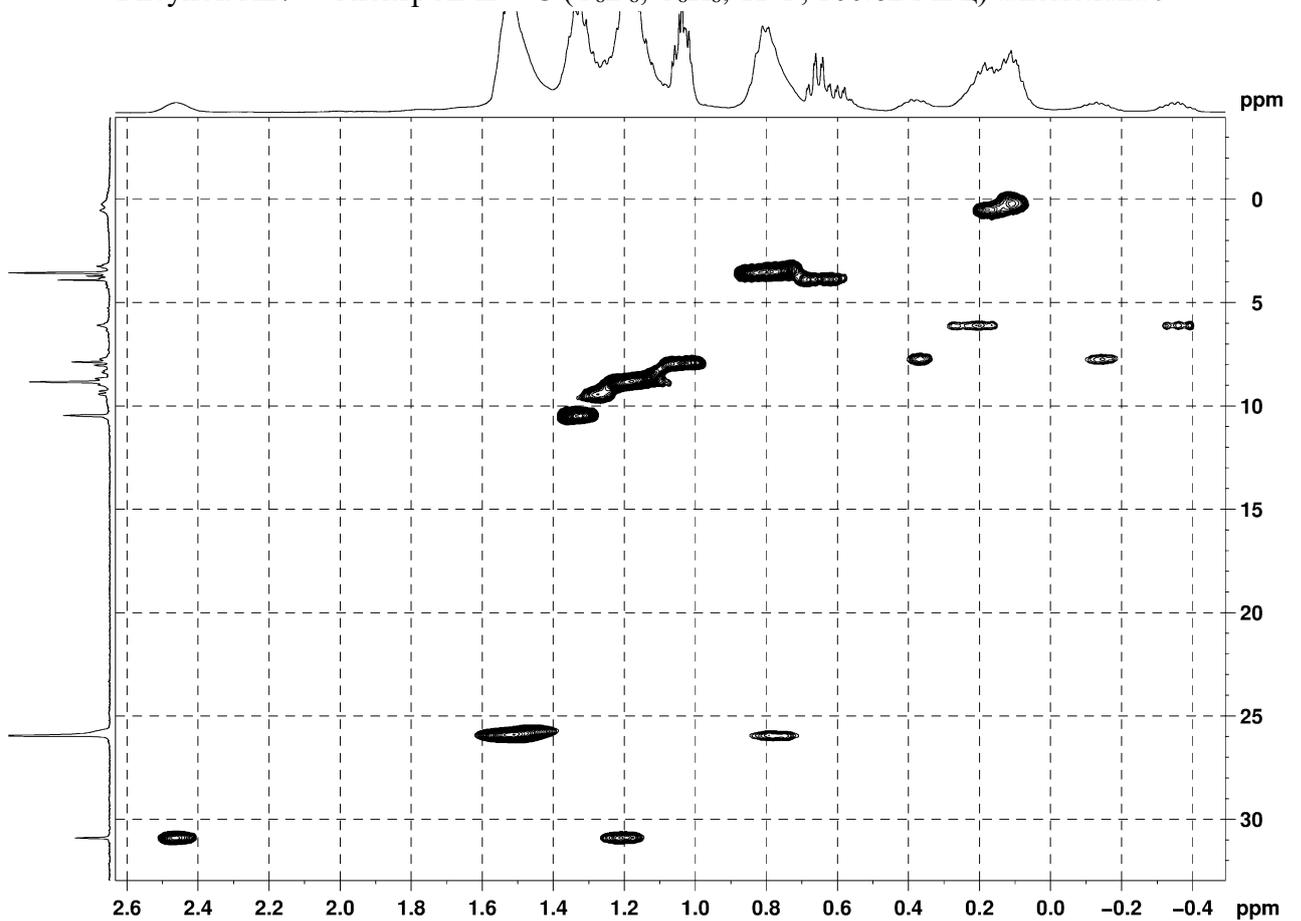
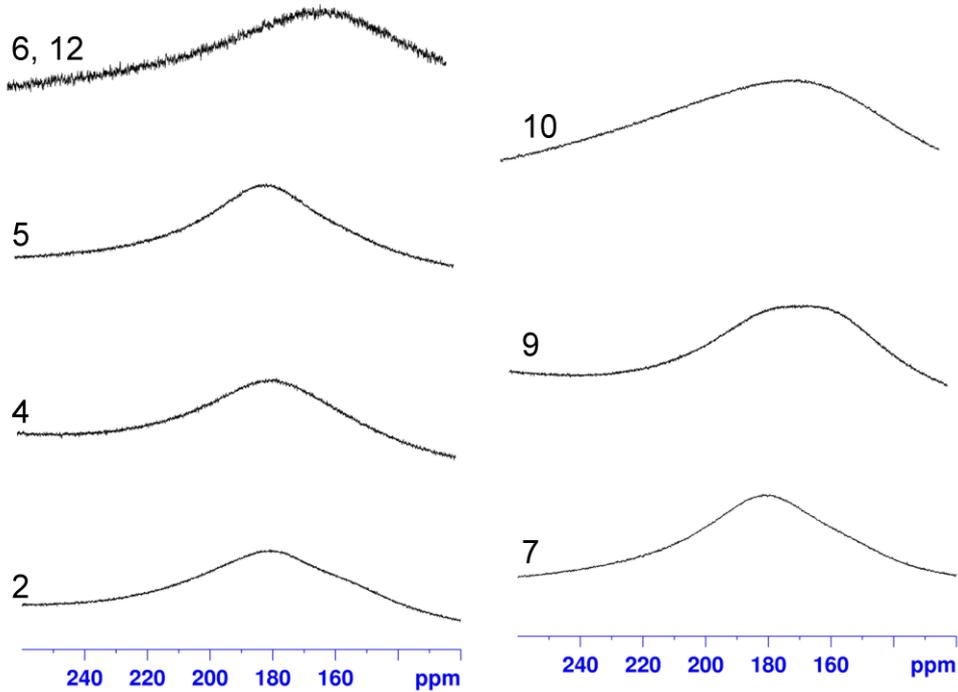


Рисунок А28 – Спектр HSQC ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ТГФ) алюмолана **9**



```

Current Data Parameters
NAME
EXPNO 8
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20120712
Time 15.14
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg
TD 32768
SOLVENT THF
NS 100
DS 0
SWH 104166.664 Hz
FIDRES 3.178914 Hz
AQ 0.1573364 sec
RG 724
DW 4.800 usec
DE 6.50 usec
TE 299.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 27Al
P1 18.00 usec
PL1 0 dB
PL1W 33.91046524 W
SFO1 104.2613204 MHz

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 104.2613100 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 2.00 Hz
GB 0
PC 1.00
    
```

Рисунок А29 – Спектры ЯМР <sup>27</sup>Al (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, ТГФ, 104.26 МГц) алюмоланов **2, 4-7, 9, 10** и **12**

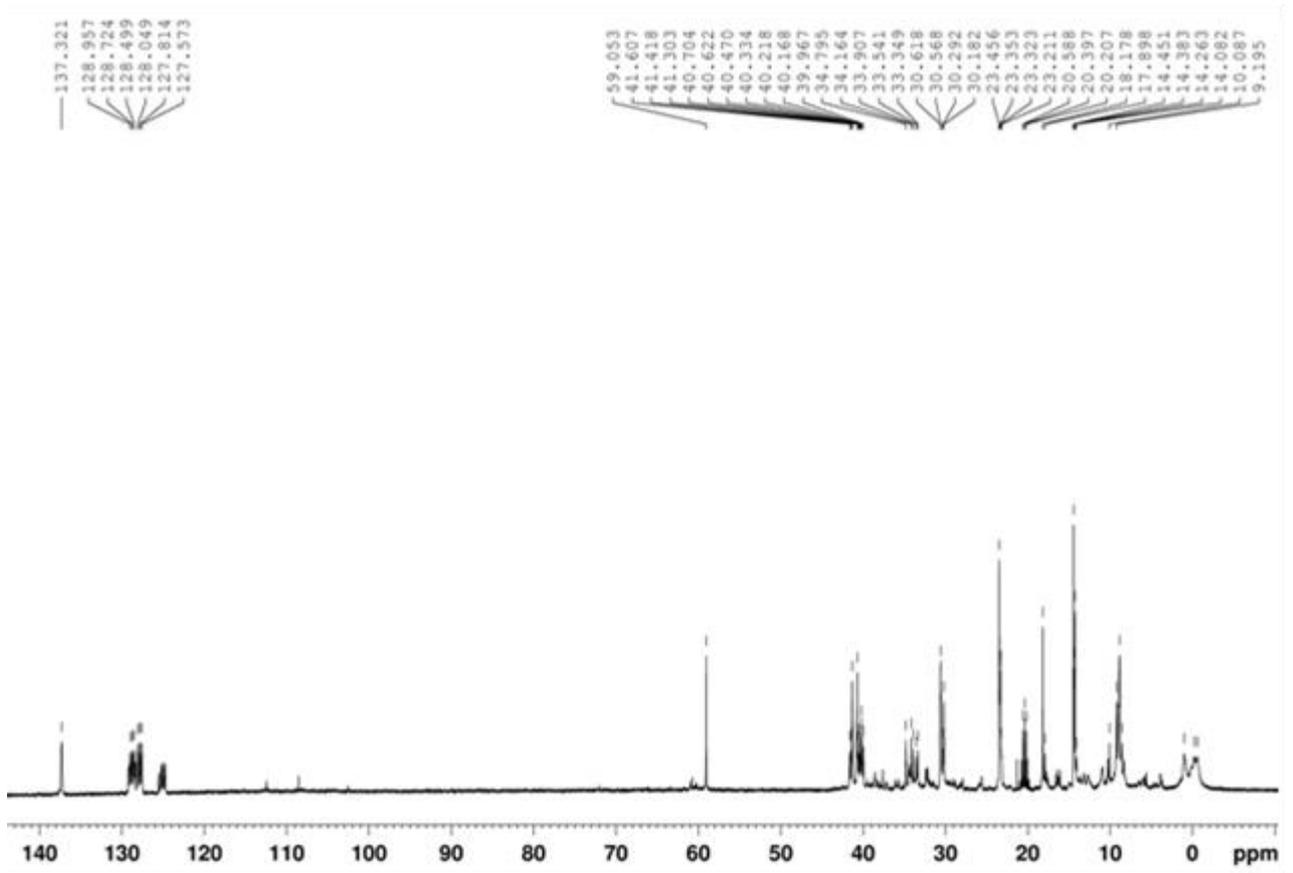


Рисунок А30 – Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 100.62 МГц) алюмолана **2** (70% АОС)

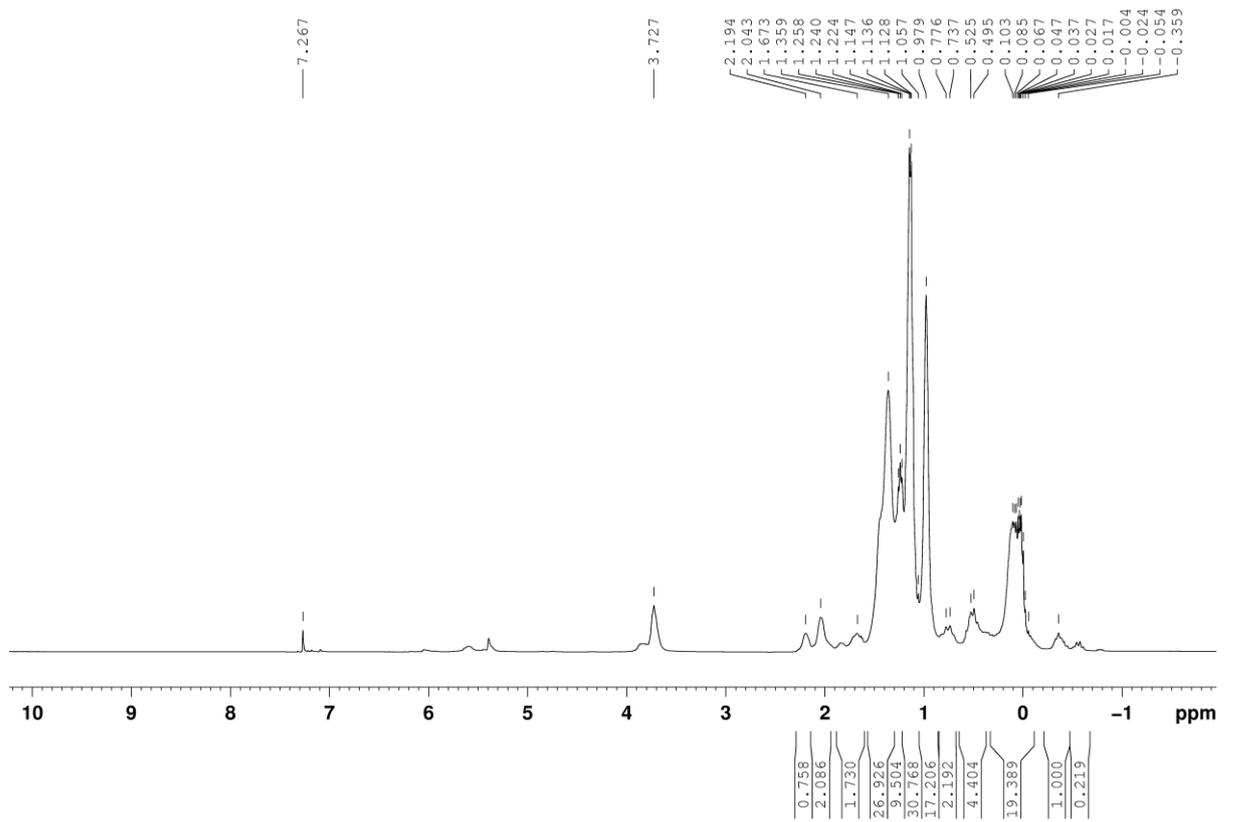


Рисунок А31 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 400.13 МГц) алюмолана **2**

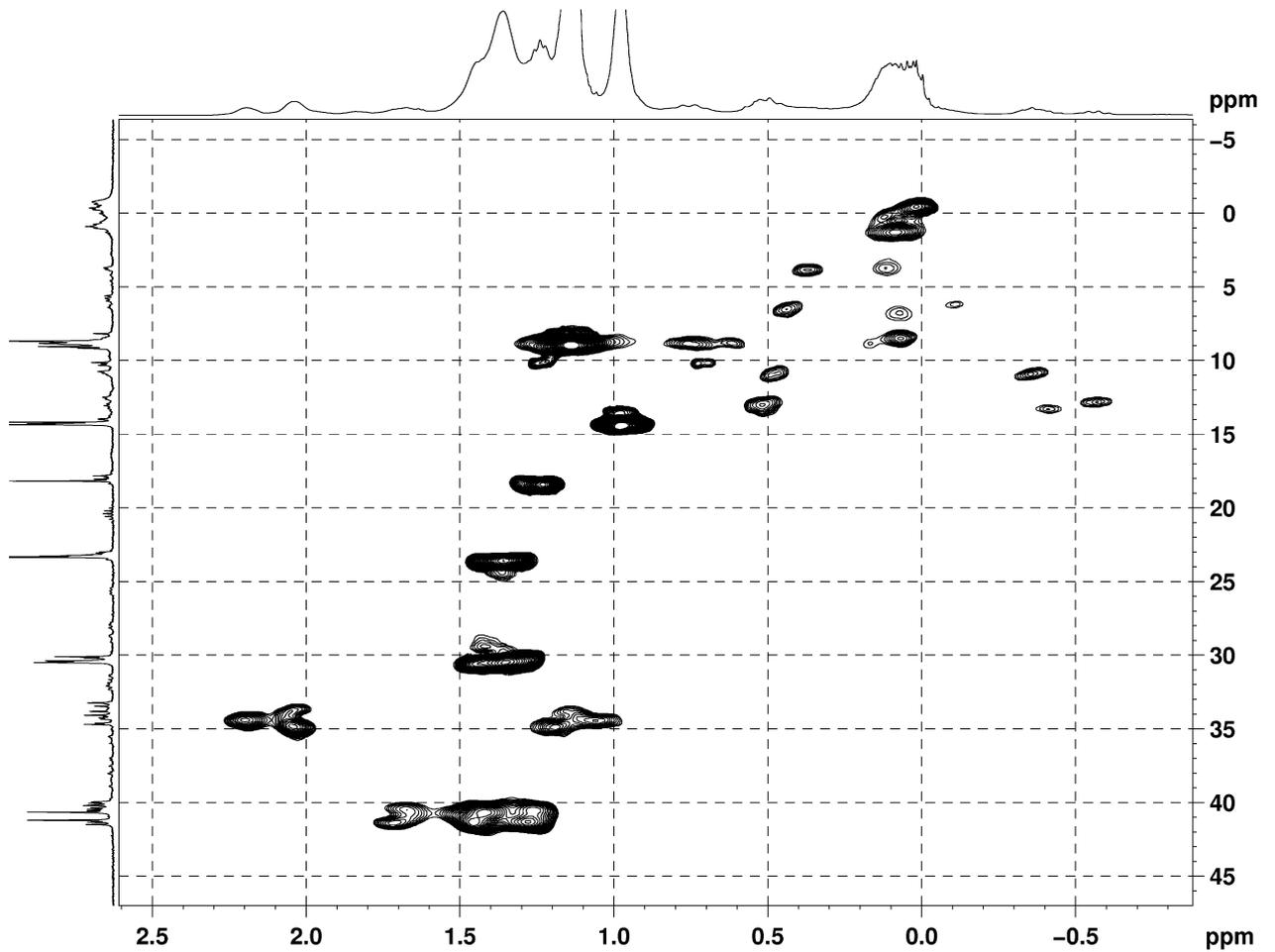


Рисунок А32 – Спектр HSQC ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ ) алюмолана **2**

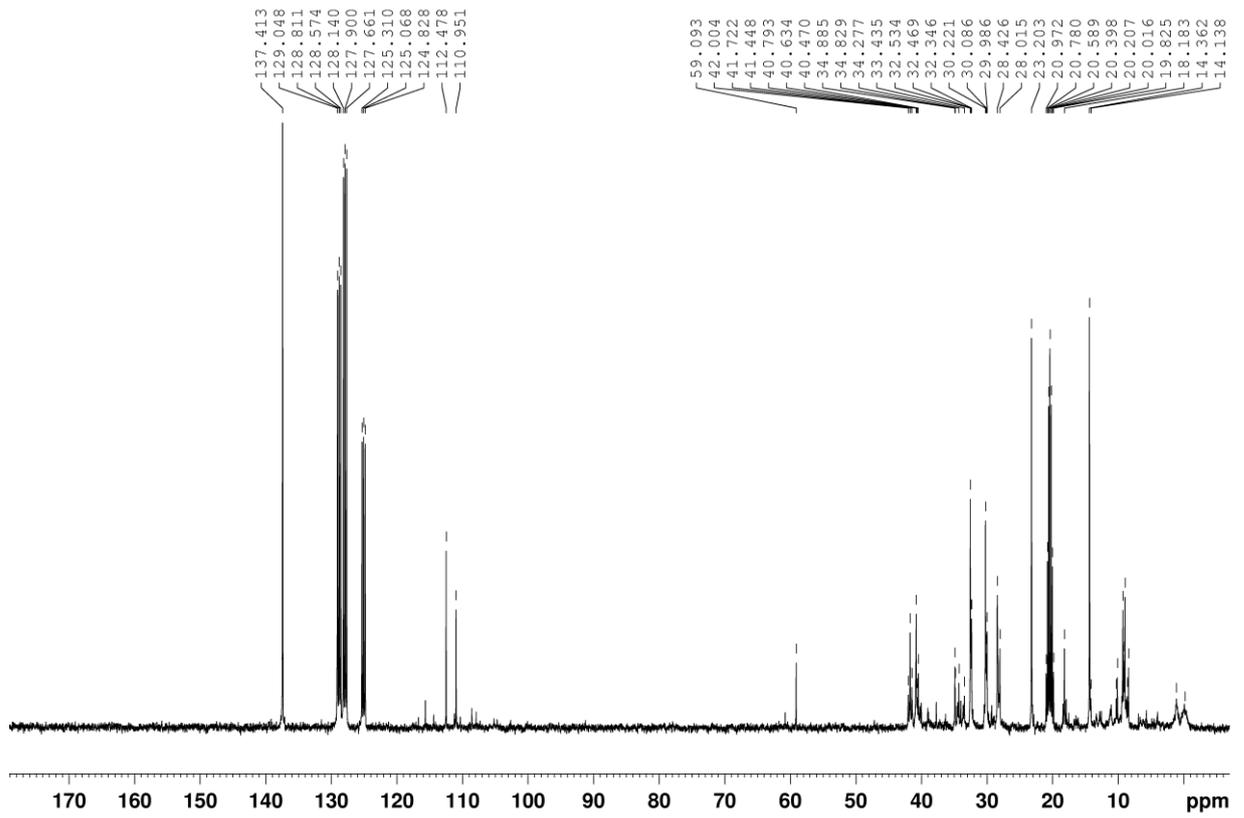


Рисунок А33 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 100.62 МГц) алюмолана **3** (50% АОС)

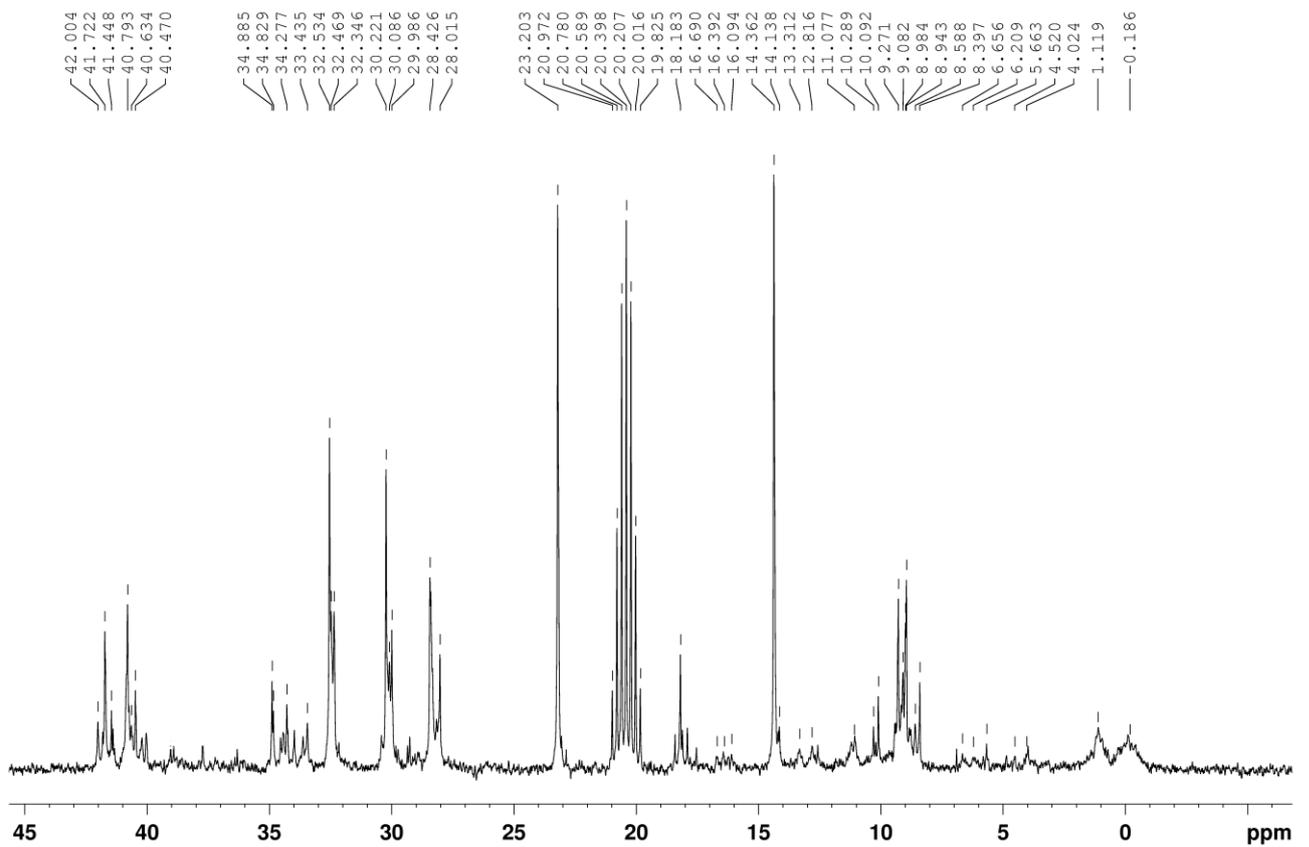


Рисунок А34 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 100.62 МГц) алюмолана **3**

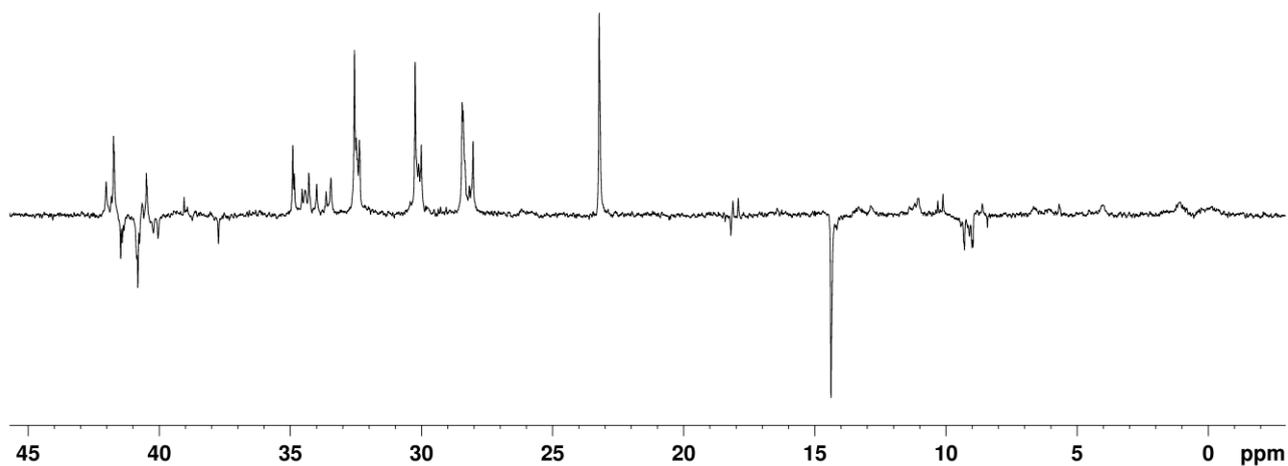


Рисунок А35 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  dept135 ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 100.62 МГц) алюмолана **3**

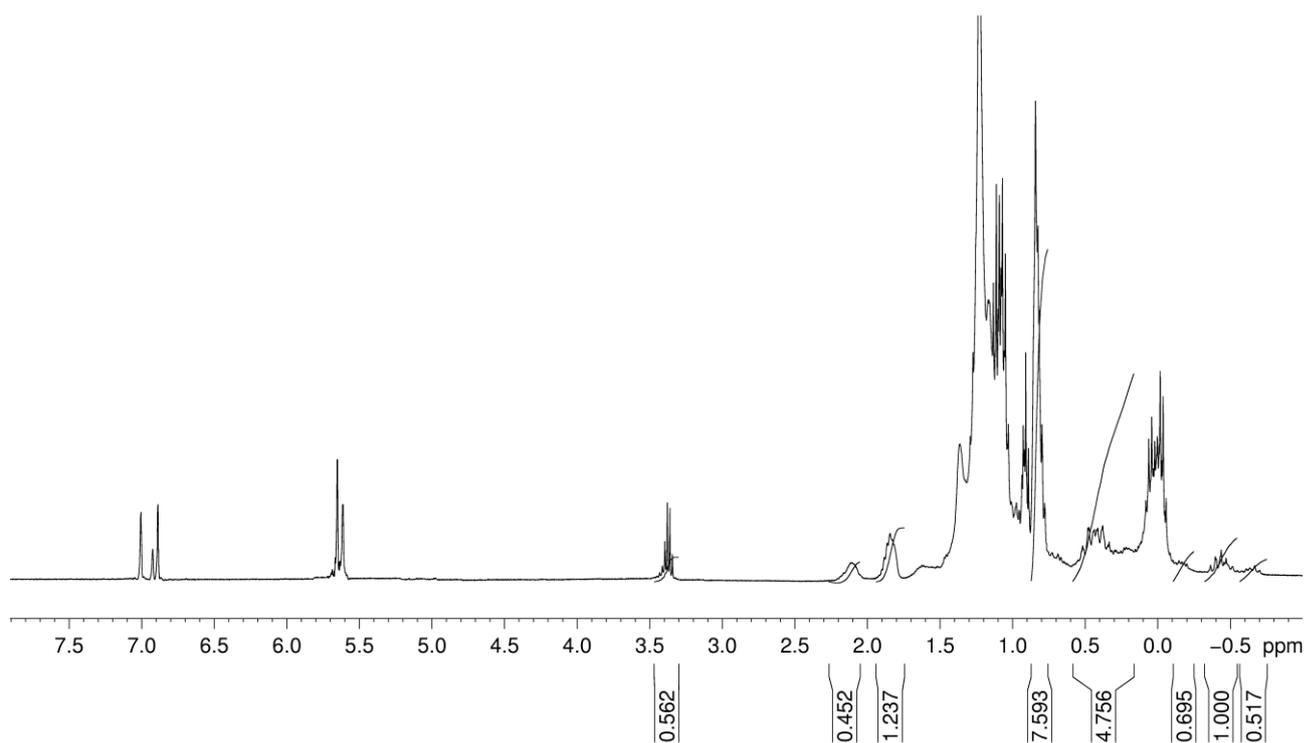
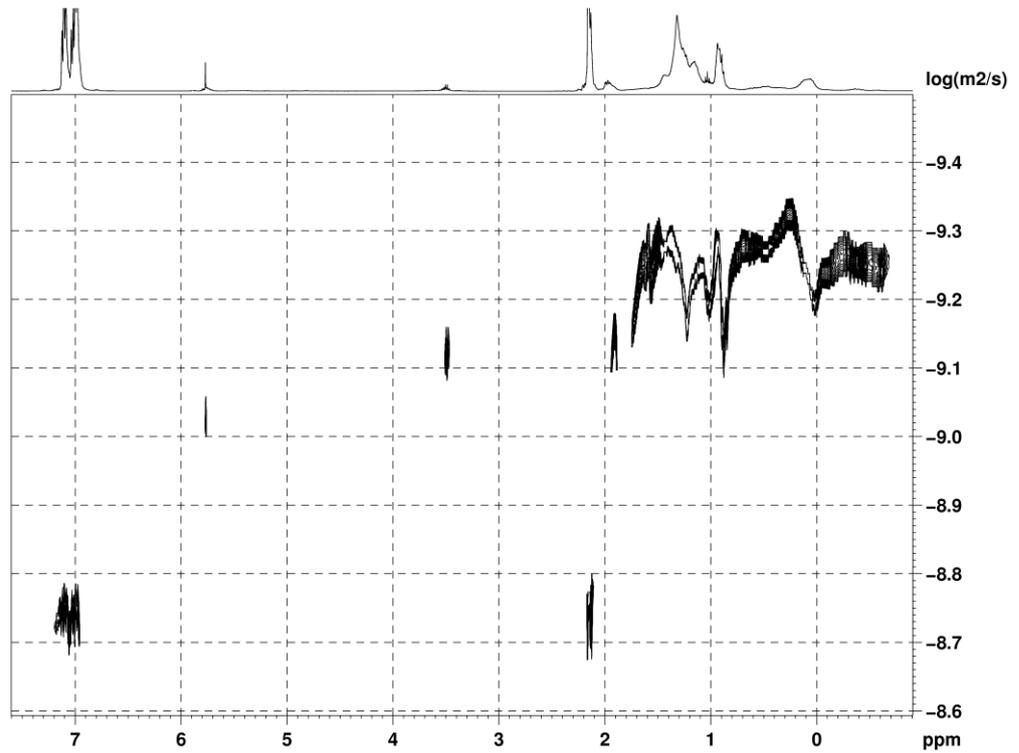
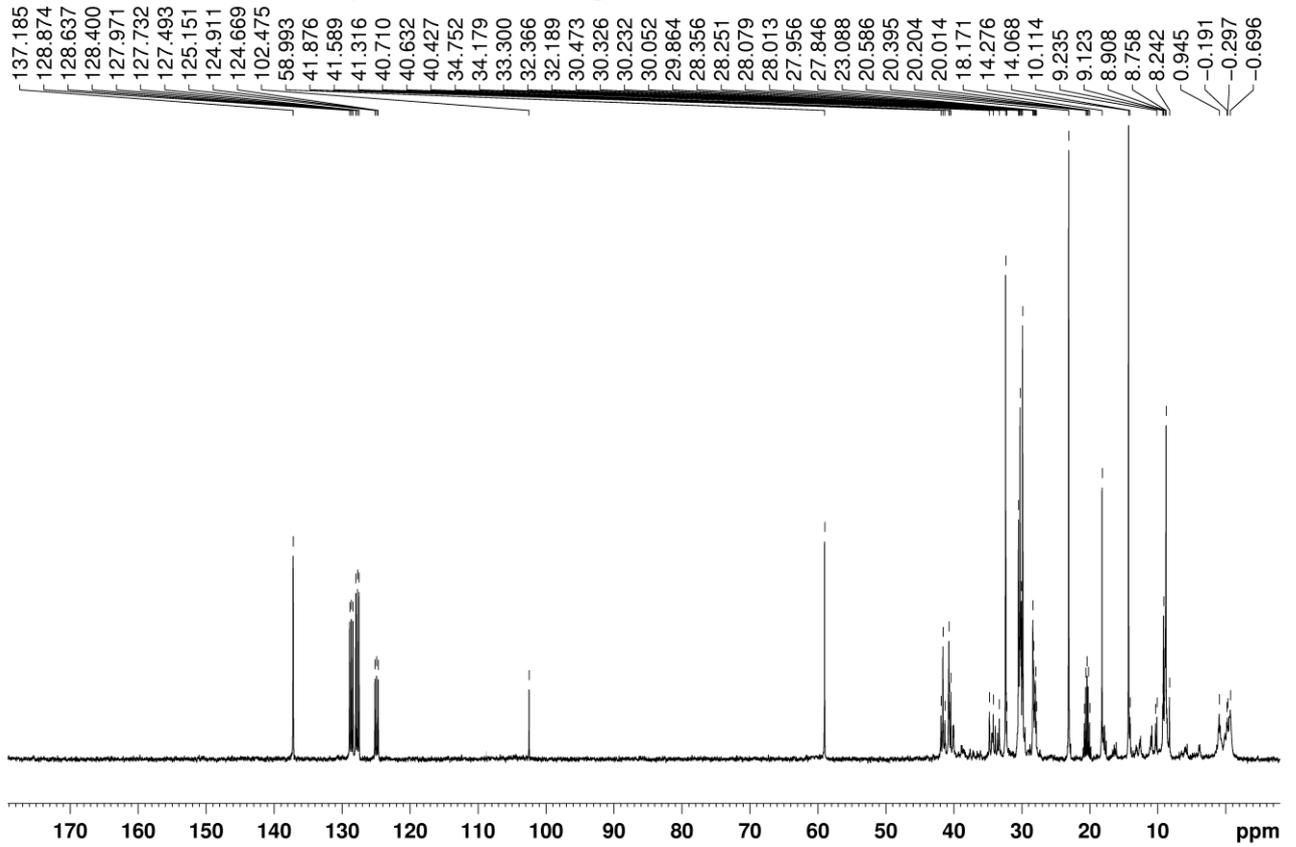


Рисунок А36 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 400.13 МГц) алюмолана **3**

Рисунок А37 – Спектр DOSY (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) алюмолана 3Рисунок А38 – Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 100.62 МГц) алюмолана 4 (70% АОС)

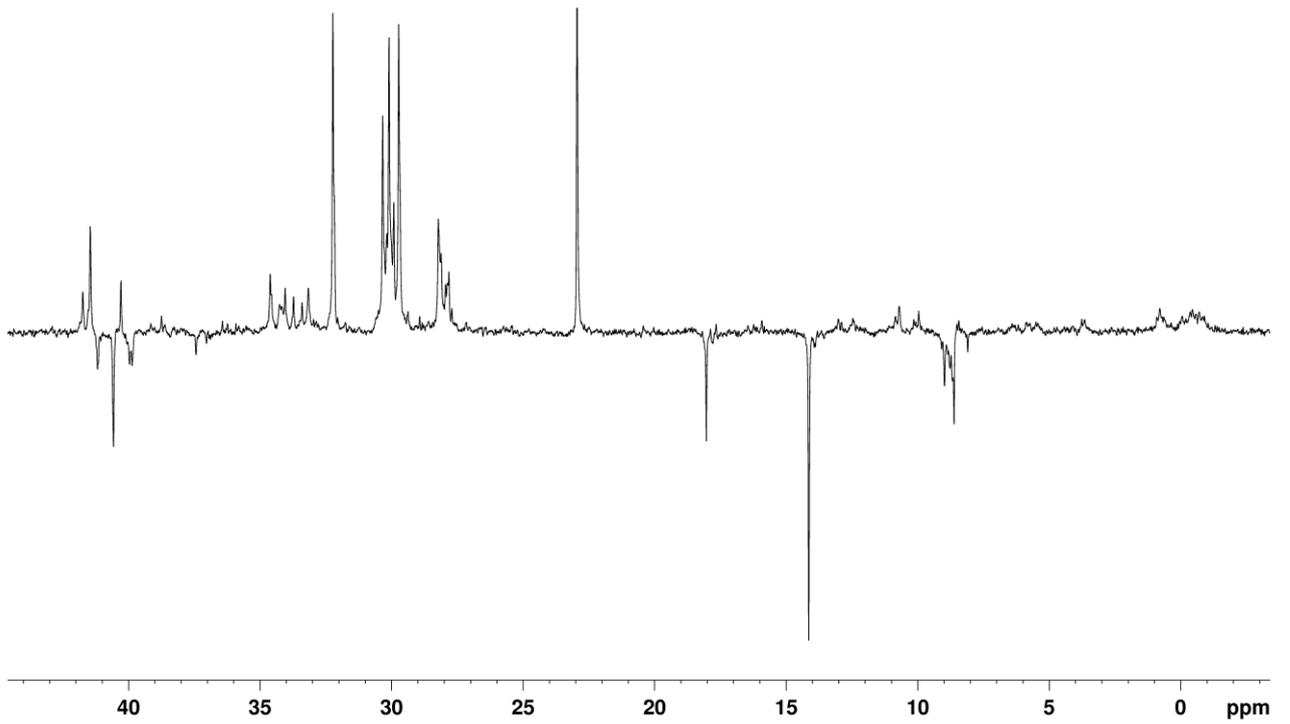


Рисунок А39 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  dept135 ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 100.62 МГц) алюмолана **4** (70% АОС)

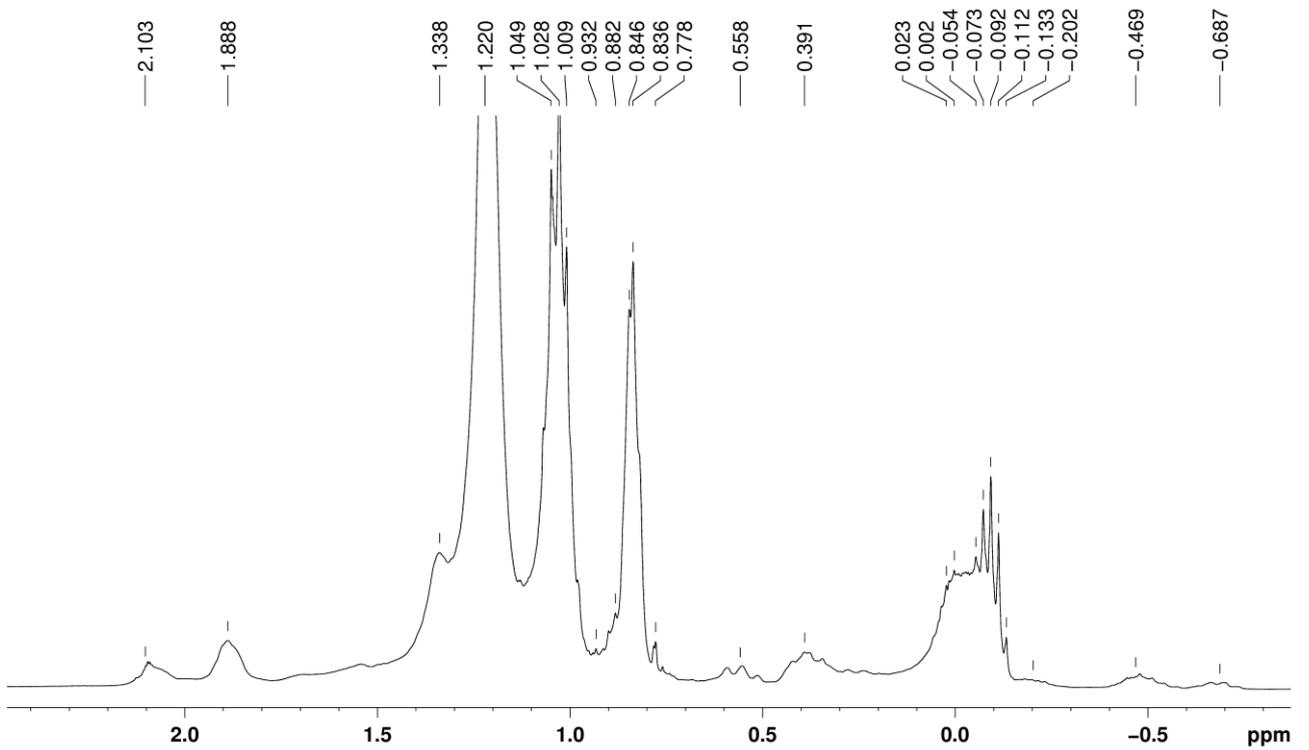
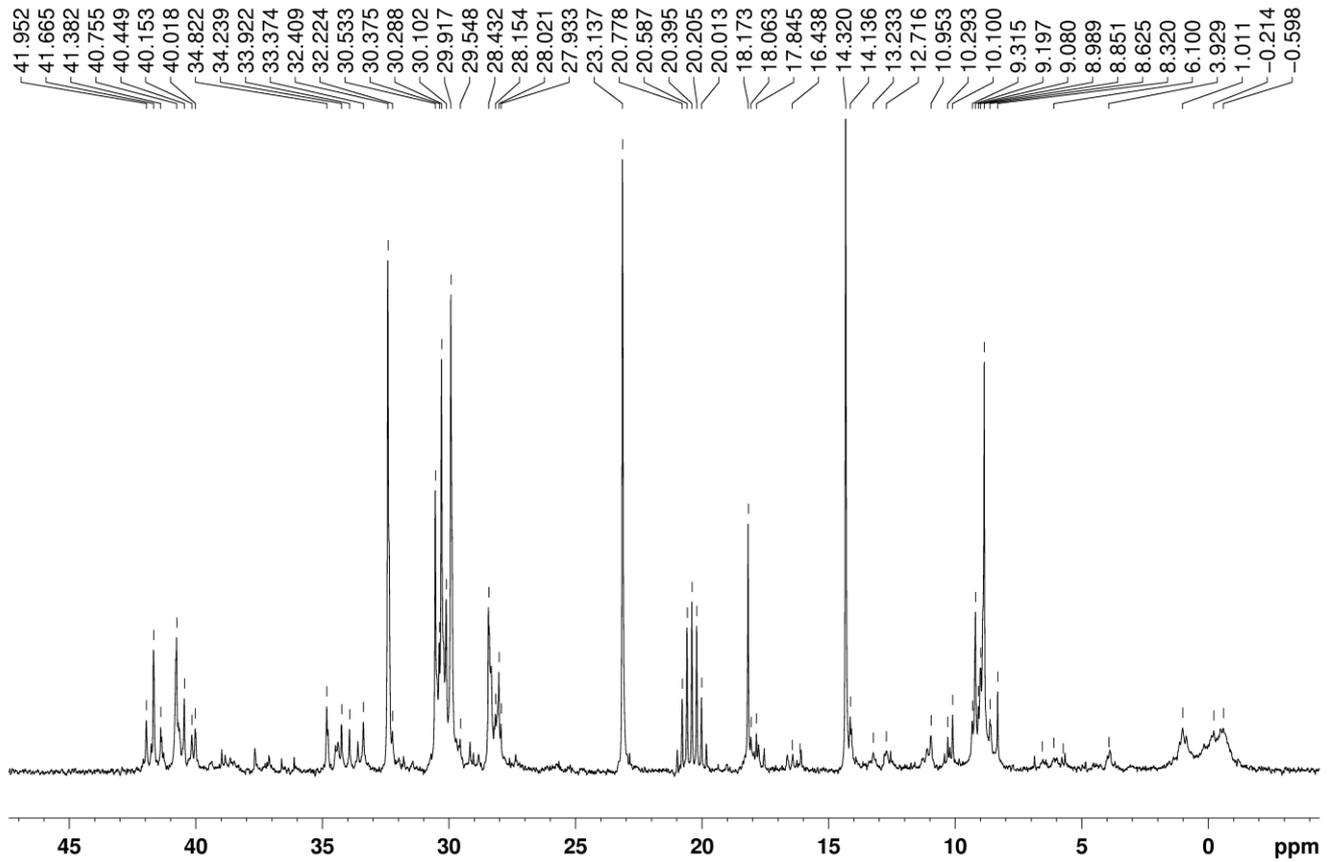
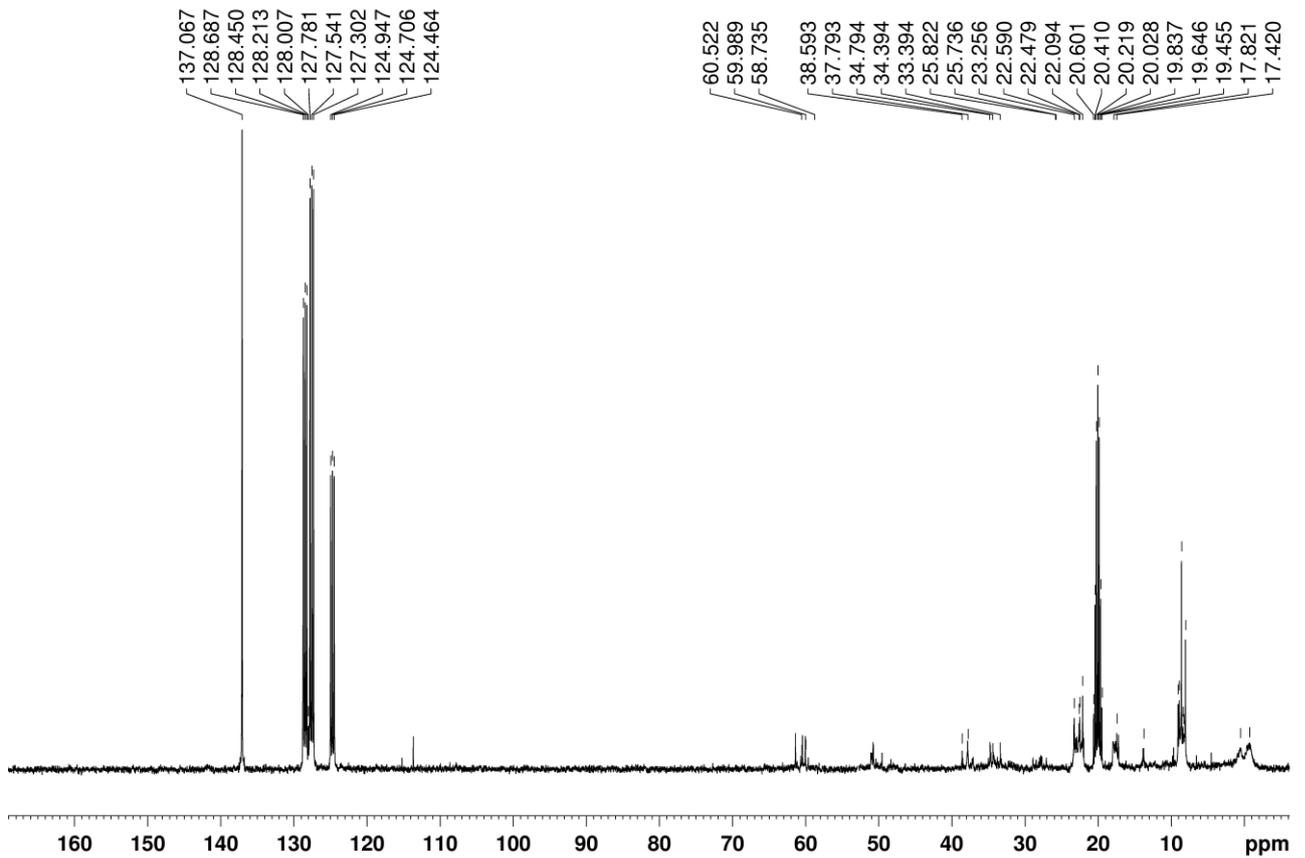
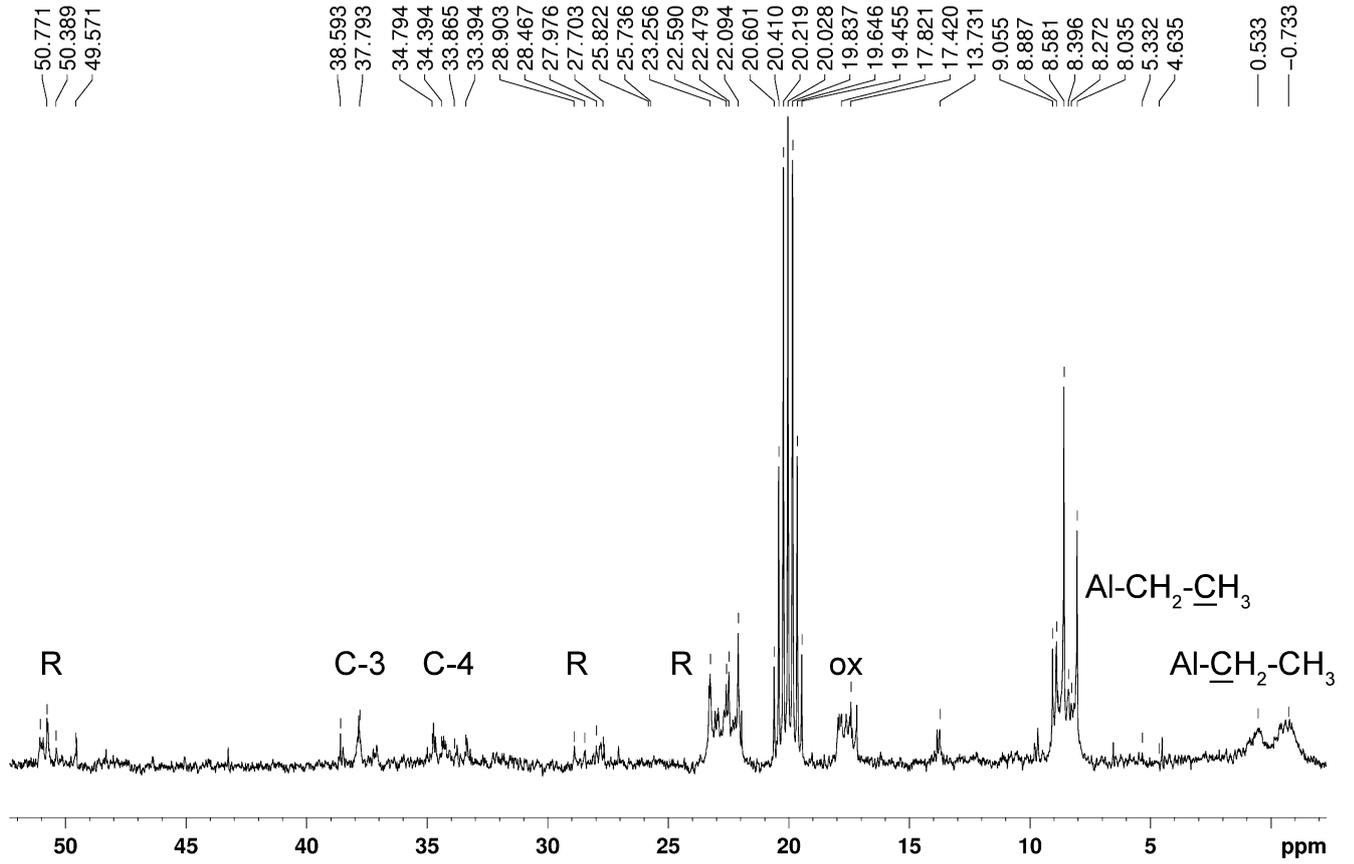
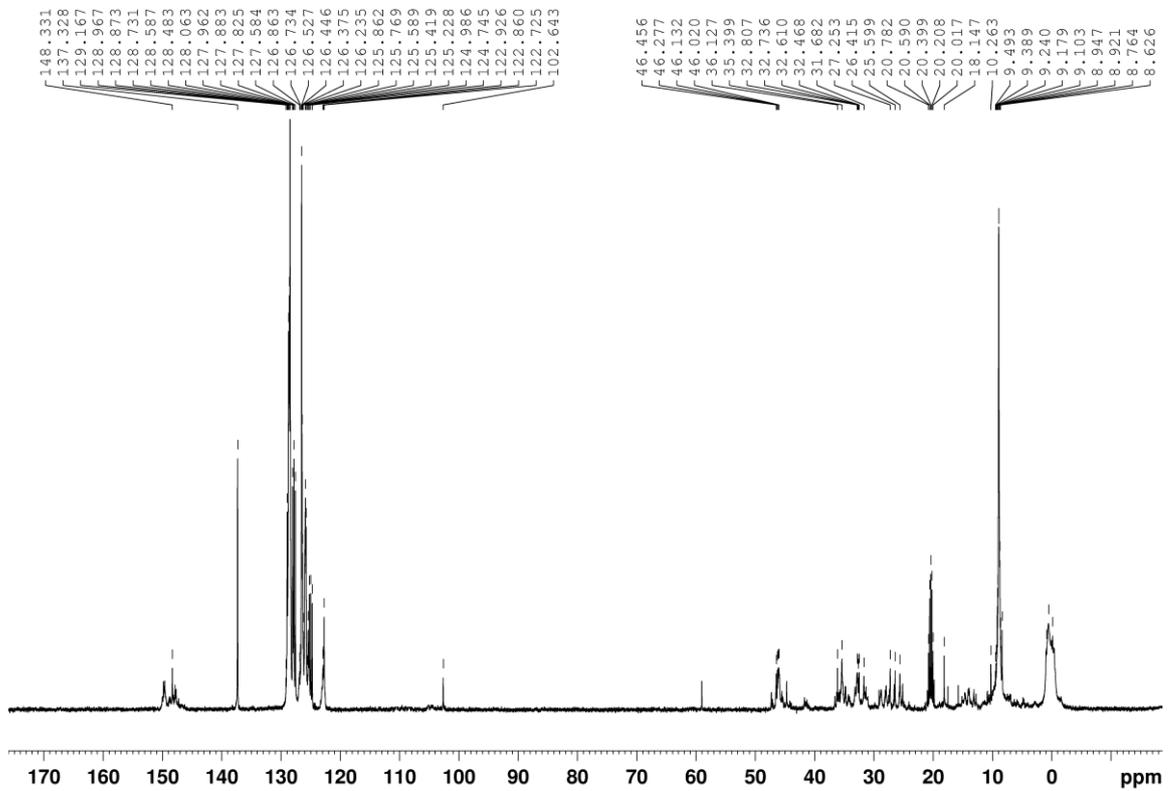


Рисунок А40 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 400.13 МГц) алюмолана **4** (70% АОС)

Рисунок А41 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 100.62 МГц) алюмолана **4** (30% АОС)Рисунок А42 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 100.62 МГц) алюмолана **5** (50% АОС)

Рисунок А43 – Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 100.62 МГц) алюмолана **5** (50% АОС)Рисунок А44 – Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 100.62 МГц) алюмоланов **6** и **12**

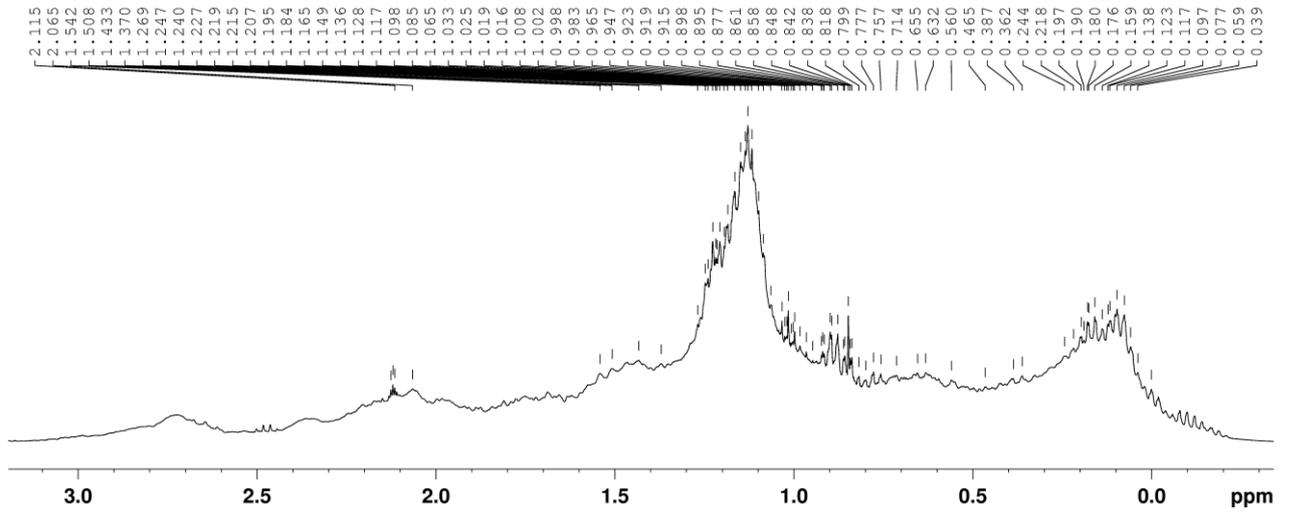


Рисунок А45 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 400.13 МГц) алюмоланов **6** и **12** (30% АОС)

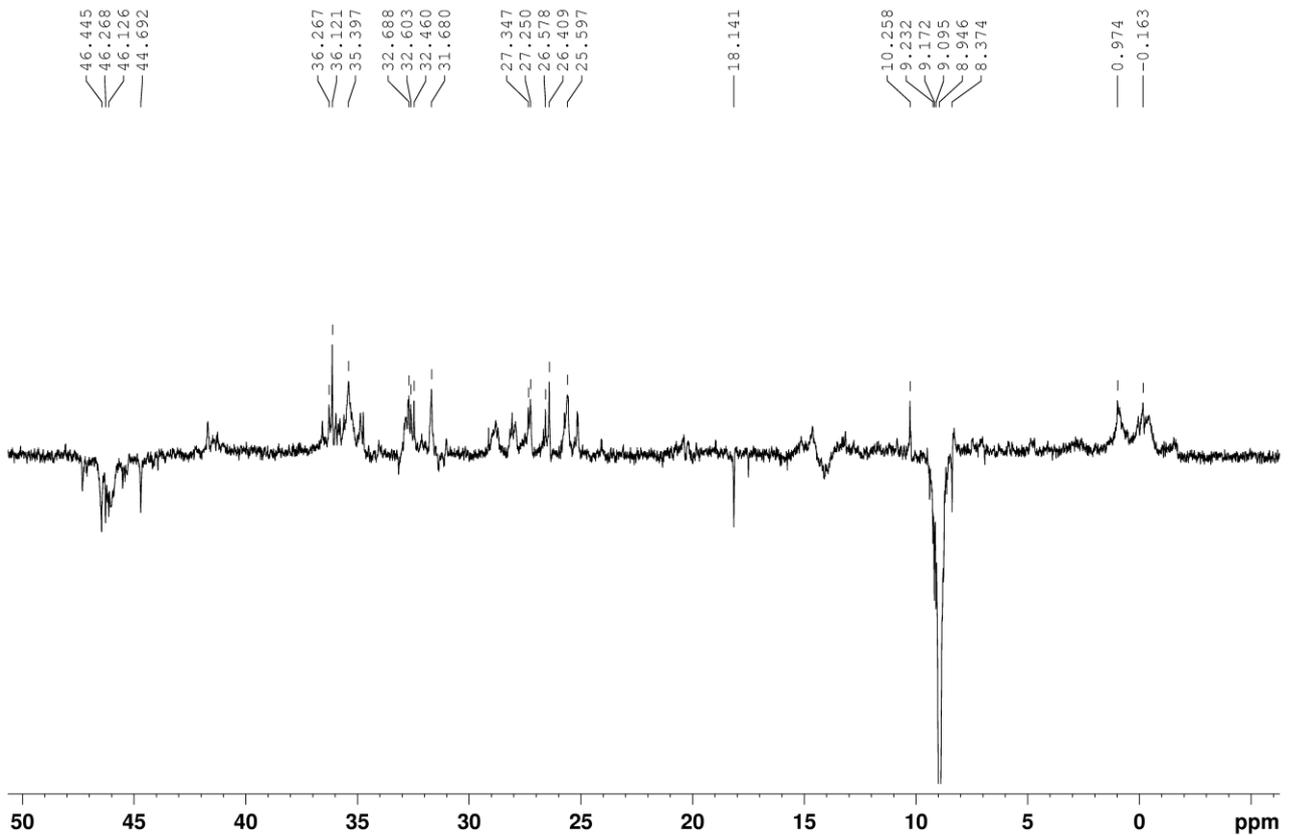


Рисунок А46 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  dept135 ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 100.62 МГц) алюмоланов **6** и **12**

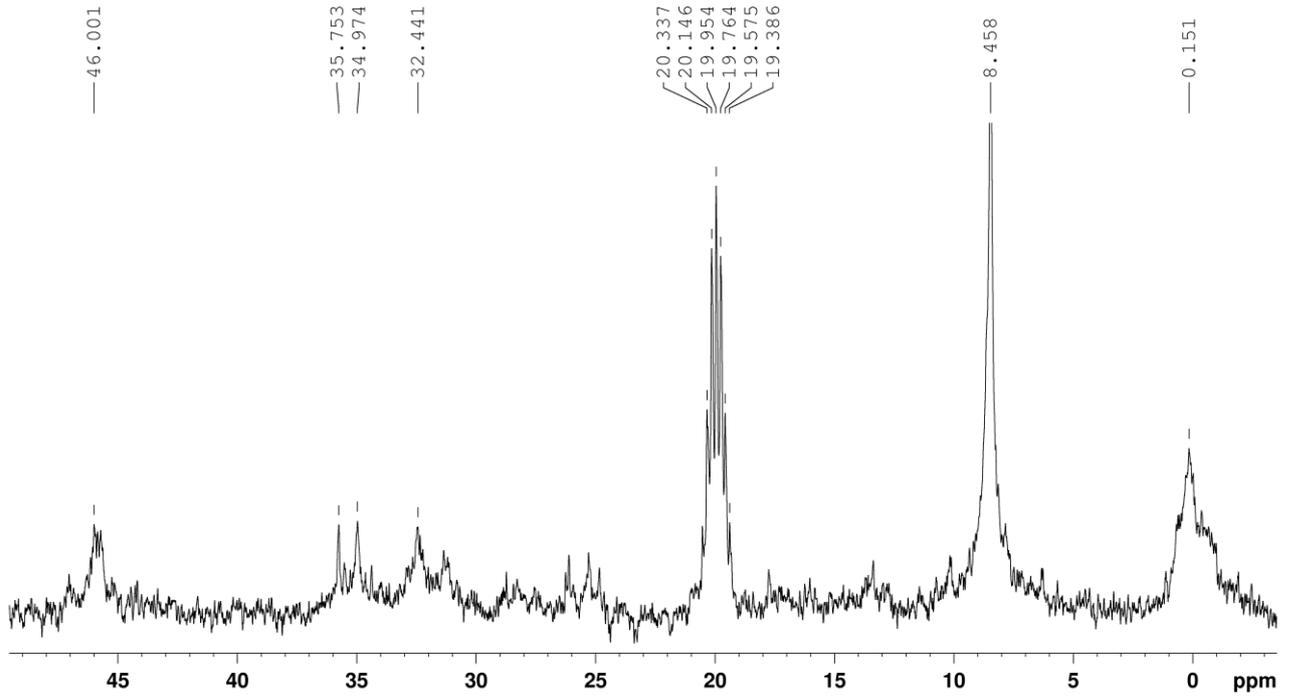


Рисунок А47 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $T = 333\text{K}$ ,  $100.62\text{ MHz}$ ) алюмоланов **6** и **12**

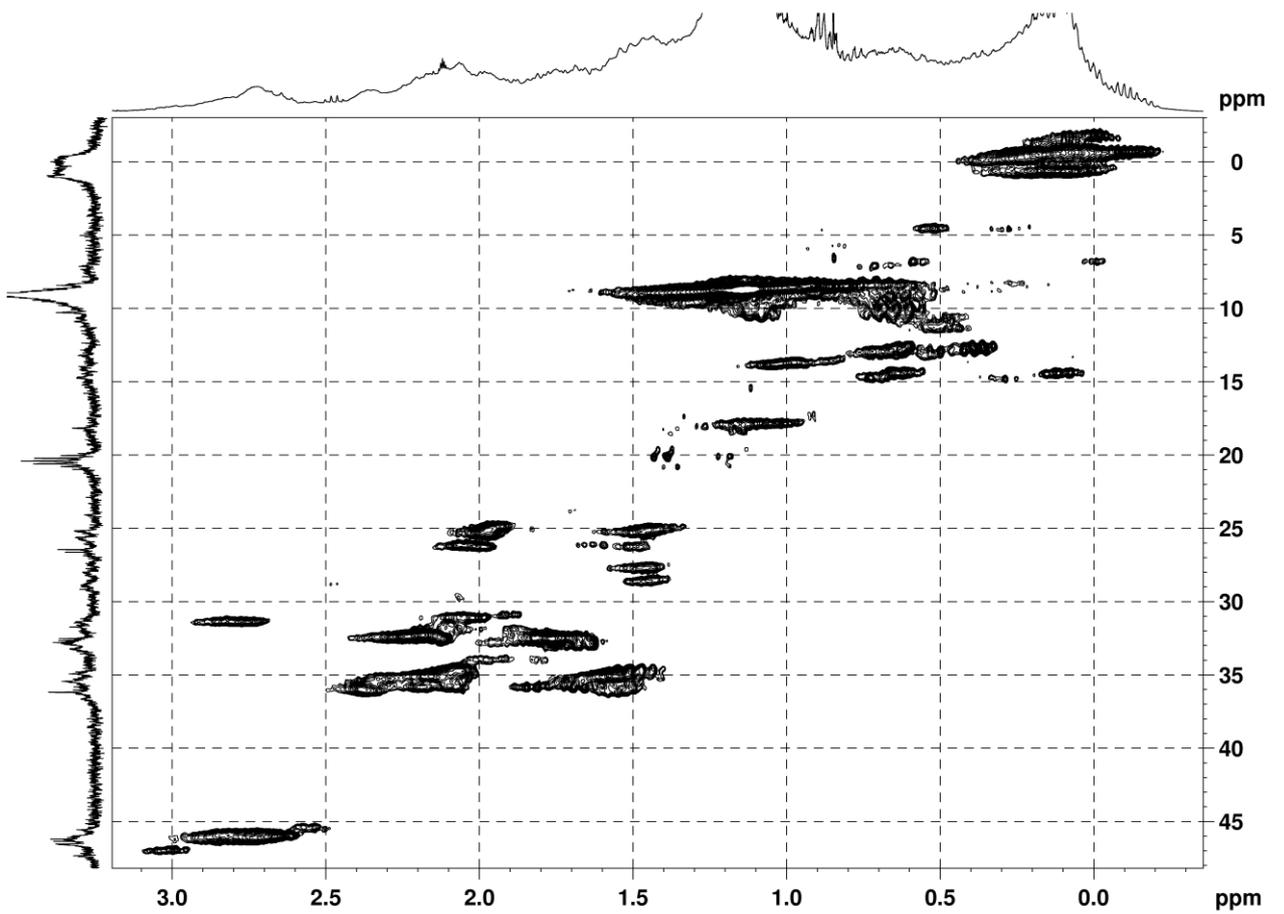


Рисунок А48 – Спектр HSQC ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $100.62\text{ MHz}$ ) алюмоланов **6** и **12**

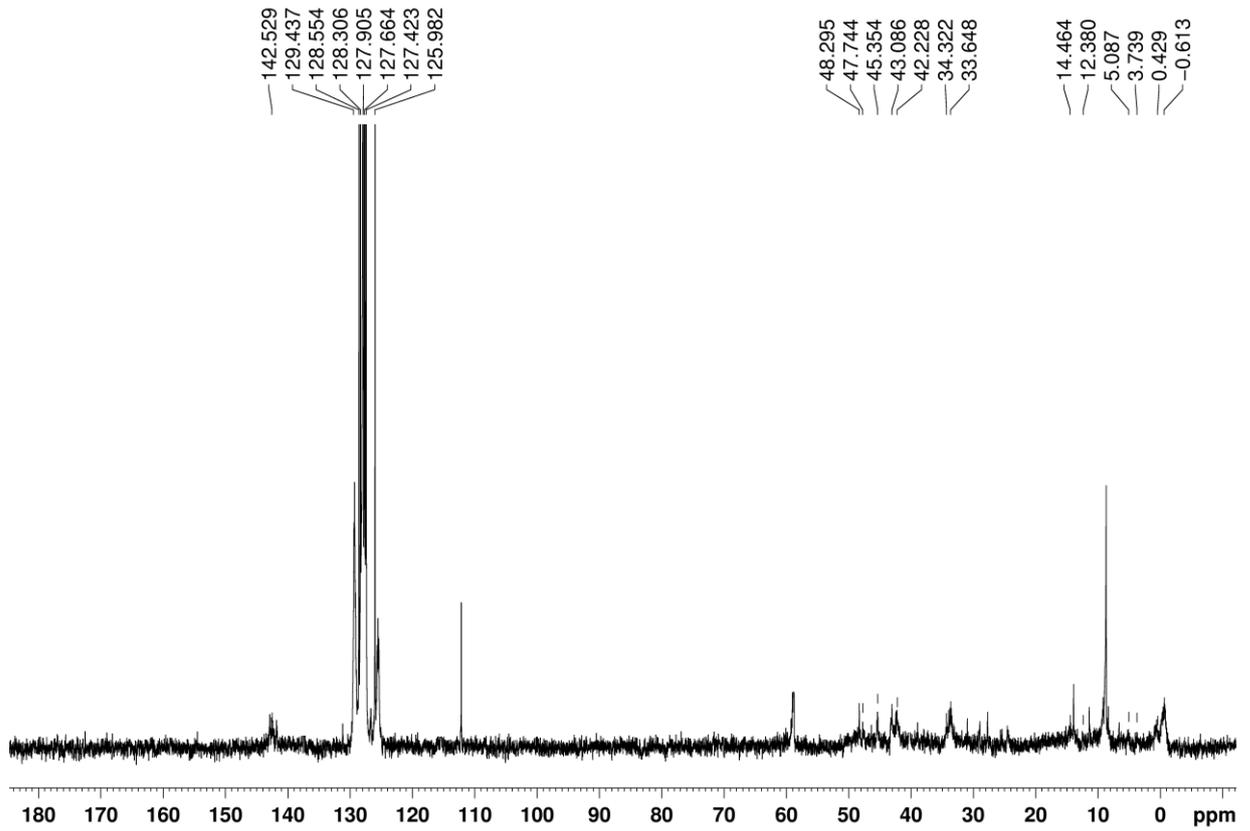


Рисунок А49 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.62 МГц) алюмолана **7** (30% АОС)

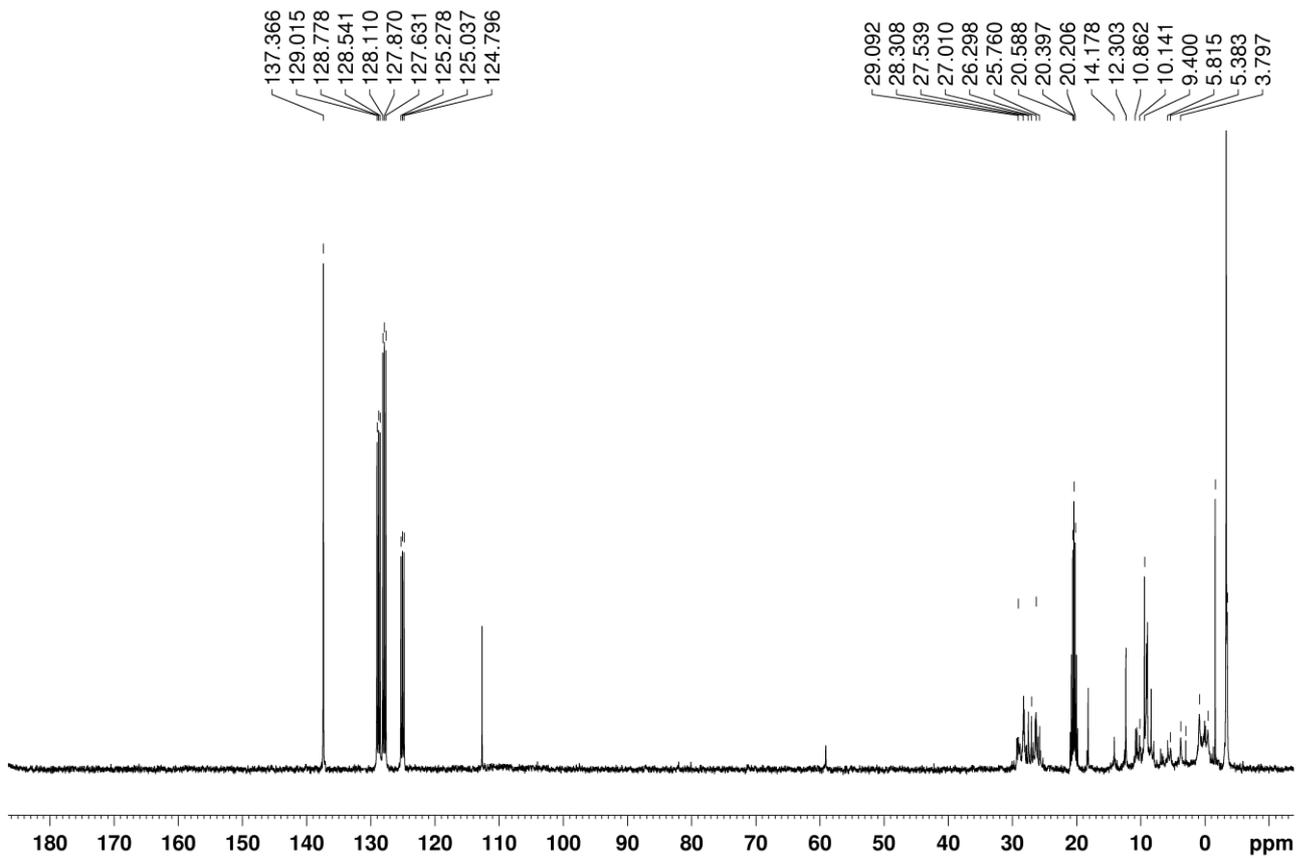
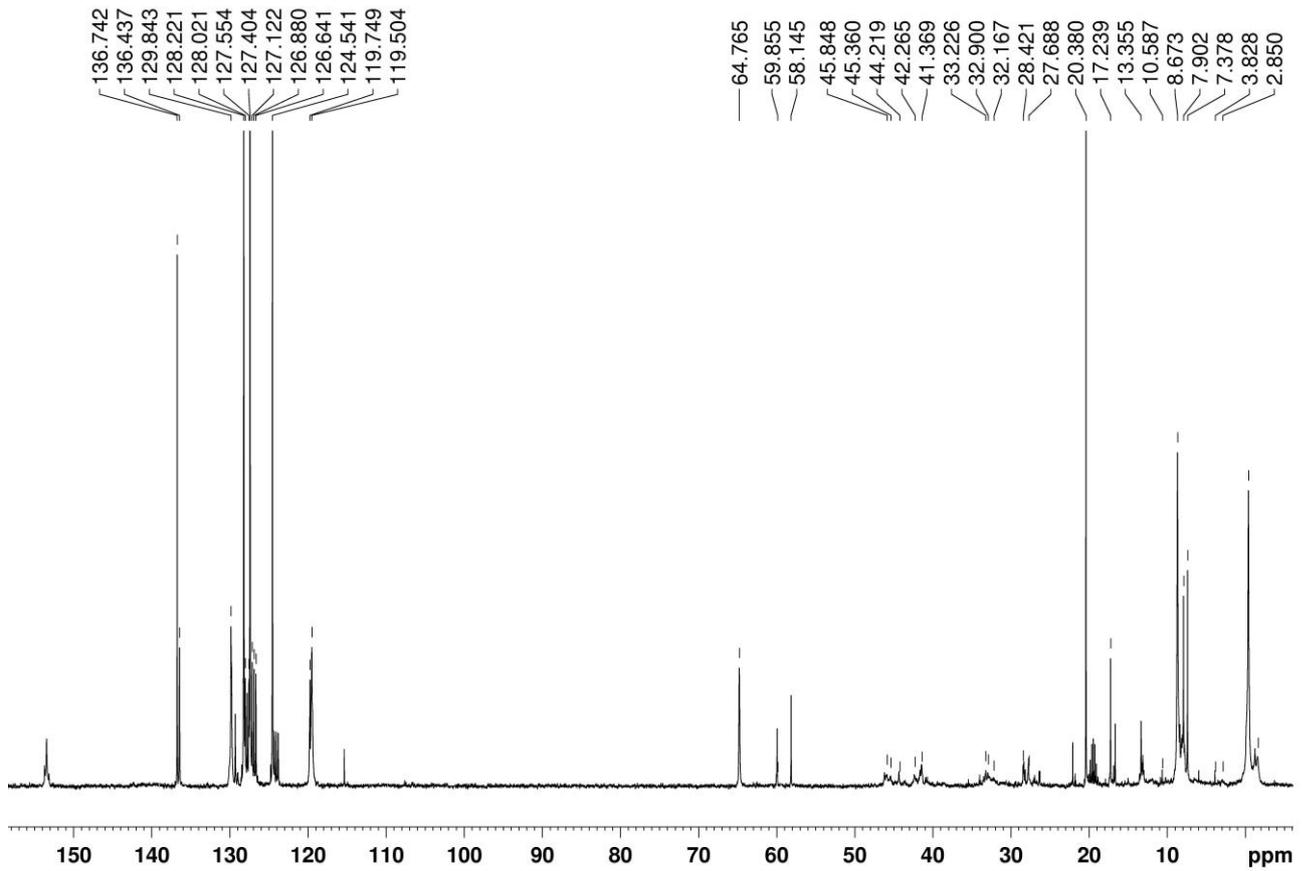
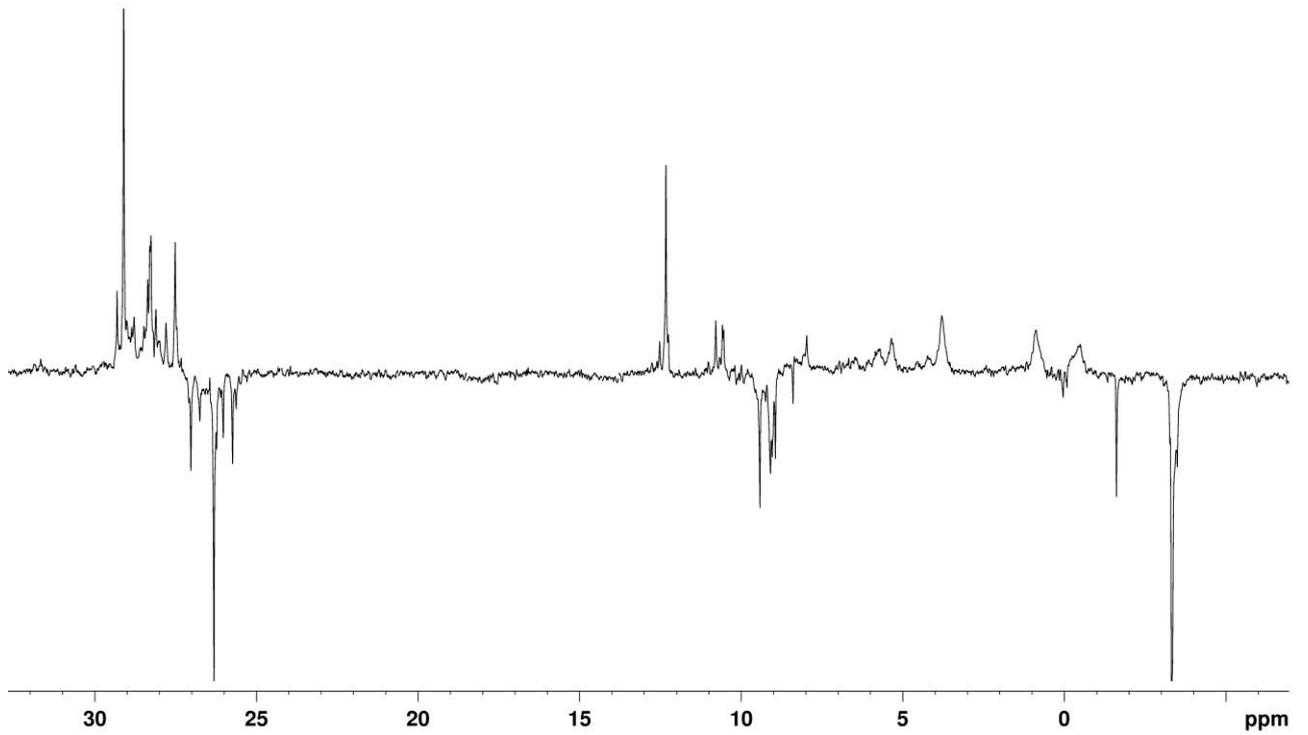


Рисунок А50 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 100.62 МГц) алюмолана **8**



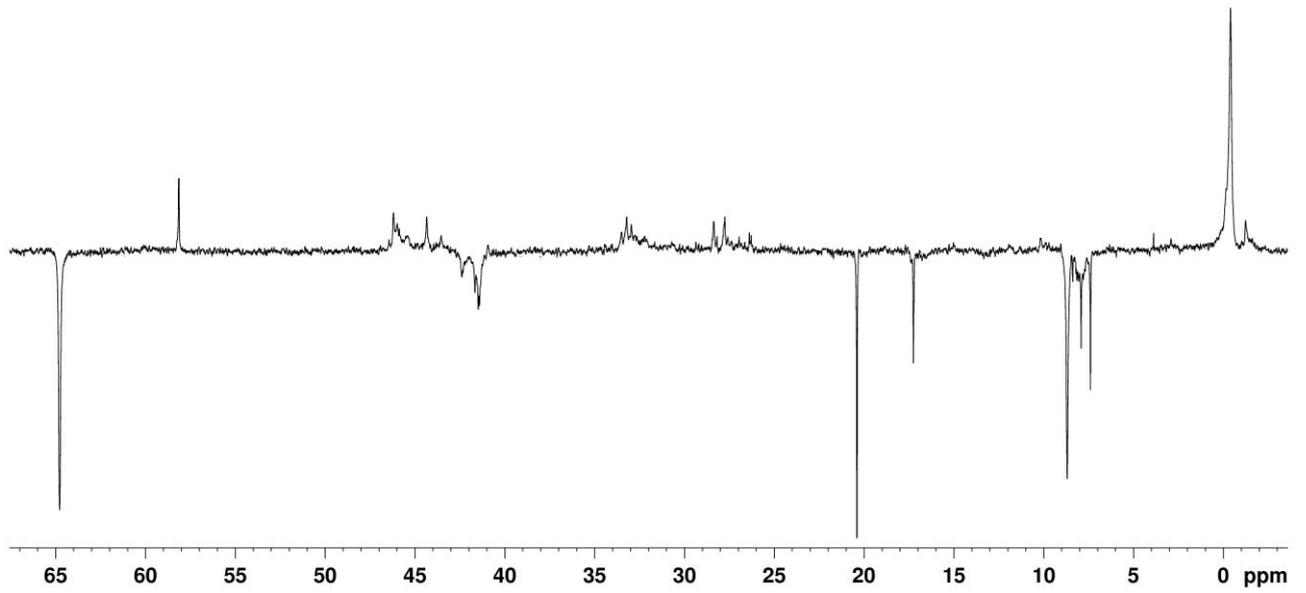


Рисунок А53 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  NMR dept135 ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 100.62 MHz) алюмолана **11**

**Приложение Б**  
**(справочное)**

Таблица Б1 Рассчитанная полная энергия, энтальпия, свободная энергия Гиббса в газовой фазе и энтропия (PBE/3 $\zeta$  и RI-MP2/ $\Lambda$ 2//PBE/3 $\zeta$ ; стандартные условия) для димеров 1,3-диэтилалюмолана

Тип димера	Стереоконфигурация	PBE/3 $\zeta$				RI-MP2/ $\Lambda$ 2//PBE/3 $\zeta$			
		Е, Хартри	Н, кДж/моль	G, кДж/моль	S, Дж/(моль·К)	Е, Хартри	Н, кДж/моль	G, кДж/моль	S, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A12-A12	syn-rr- $\lambda\lambda$	-1114.148985	-2923944.7	-2924168.5	750.5	-1114.147190	-2923951.1	-2924137.3	624.7
	syn-rr- $\lambda\delta$	-1114.155265	-2923961.5	-2924180.9	736.2	-1114.153723	-2923968.9	-2924157.1	631.0
	syn-rr- $\delta\delta$	-1114.158430	-2923969.7	-2924190.0	738.7	-1114.156943	-2923980.1	-2924161.1	607.0
	syn-rs- $\lambda\lambda$	-1114.151838	-2923951.7	-2924167.9	725.1	-1114.150122	-2923958.6	-2924143.8	621.2
	syn-rs- $\lambda\delta$	-1114.149927	-2923946.6	-2924164.8	731.6	-1114.148329	-2923953.9	-2924139.0	620.8
	syn-rs- $\delta\lambda$	-1114.155382	-2923961.5	-2924180.5	734.7	-1114.153686	-2923968.4	-2924156.4	630.5
	syn-rs- $\delta\delta$	-1114.153700	-2923957.1	-2924175.7	733.3	-1114.152015	-2923964.2	-2924149.6	621.9
	syn-ss- $\lambda\lambda$	-1114.151251	-2923950.4	-2924170.2	737.5	-1114.149774	-2923960.1	-2924140.9	606.3
	syn-ss- $\lambda\delta$	-1114.149893	-2923946.8	-2924166.7	737.5	-1114.148315	-2923953.8	-2924138.8	620.5
	syn-ss- $\delta\delta$	-1114.153687	-2923956.9	-2924179.7	747.5	-1114.152045	-2923963.8	-2924152.5	632.8
anti-rr- $\lambda\lambda$	-1114.148600	-2923943.4	-2924157.2	717.0	-1114.146974	-2923950.6	-2924132.6	610.2	

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A12-A12	anti-rr-λδ	-1114.152600	-2923953.8	-2924168.1	718.8	-1114.150927	-2923961.0	-2924142.6	609.3
	anti-rr-δλ	-1114.151665	-2923951.6	-2924168.0	725.9	-1114.150031	-2923958.7	-2924143.6	620.3
	anti-rr-δδ	-1114.154739	-2923959.7	-2924182.3	746.5	-1114.153201	-2923967.1	-2924152.3	621.2
	anti-rs-λλ	-1114.148827	-2923943.4	-2924158.7	721.9	-1114.147046	-2923950.2	-2924132.2	610.5
	anti-rs-λδ	-1114.145576	-2923934.8	-2924148.3	716.0	-1114.143915	-2923941.8	-2924121.3	602.0
	anti-rs-δλ	-1114.150530	-2923948.8	-2924167.3	732.9	-1114.148660	-2923955.2	-2924139.5	618.4
	anti-rs-δδ	-1114.149320	-2923944.7	-2924159.0	718.7	-1114.147444	-2923948.8	-2924139.5	639.7
	anti-sr-λλ	-1114.154877	-2923960.4	-2924176.3	724.1	-1114.153235	-2923964.8	-2924159.6	653.4
	anti-sr-λδ	-1114.158762	-2923970.6	-2924185.4	720.6	-1114.157210	-2923975.4	-2924169.2	649.7
	anti-sr-δλ	-1114.150999	-2923950.1	-2924167.4	729.0	-1114.149410	-2923957.5	-2924146.1	632.5
	anti-sr-δδ	-1114.155079	-2923960.7	-2924176.1	722.3	-1114.153447	-2923965.6	-2924157.7	644.0
	anti-ss-λλ	-1114.154745	-2923959.5	-2924179.4	737.4	-1114.153196	-2923967.1	-2924152.2	620.9
	anti-ss-λδ	-1114.152626	-2923953.7	-2924167.2	716.1	-1114.150930	-2923961.0	-2924142.6	609.3
	anti-ss-δλ	-1114.151659	-2923951.6	-2924168.8	728.5	-1114.149975	-2923958.6	-2924143.7	620.8
	anti-ss-δδ	-1114.148613	-2923943.4	-2924157.7	718.8	-1114.146994	-2923950.6	-2924132.4	609.7

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A12-A13	rrrr-λλ	-1114.142576	-2923926.7	-2924140.7	718.0	-1114.140370	-2923929.8	-2924118.7	633.5
	rrrr-λδ	-1114.151584	-2923951.3	-2924164.6	715.4	-1114.149904	-2923955.5	-2924145.0	635.7
	rrrr-δλ	-1114.146373	-2923936.5	-2924152.2	723.5	-1114.144251	-2923940.0	-2924131.7	643.0
	rrrr-δδ	-1114.152714	-2923955.1	-2924170.9	723.7	-1114.151069	-2923956.7	-2924158.2	676.1
	rrrs-λλ	-1114.149788	-2923946.8	-2924162.4	723.2	-1114.148004	-2923950.9	-2924143.2	645.0
	rrrs-λδ	-1114.148852	-2923943.8	-2924155.6	710.3	-1114.146977	-2923945.3	-2924146.3	674.0
	rrrs-δλ	-1114.153272	-2923955.8	-2924171.9	724.9	-1114.151553	-2923960.3	-2924157.4	661.1
	rrrs-δδ	-1114.151943	-2923951.8	-2924169.3	729.5	-1114.150260	-2923956.3	-2924149.3	647.2
	rrsr-λλ	-1114.151543	-2923950.5	-2924168.3	730.7	-1114.149786	-2923957.2	-2924143.7	625.5
	rrsr-λδ	-1114.151606	-2923951.4	-2924170.8	735.9	-1114.149960	-2923960.8	-2924141.8	607.0
	rrsr-δλ	-1114.153039	-2923954.7	-2924175.5	740.5	-1114.151581	-2923964.9	-2924146.0	607.5
	rrsr-δδ	-1114.152294	-2923952.5	-2924175.1	746.9	-1114.151458	-2923962.3	-2924150.9	632.7
	rrss-λλ	-1114.147753	-2923941.1	-2924160.7	736.4	-1114.153004	-2923966.4	-2924154.2	629.9
	rrss-λδ	-1114.155955	-2923962.9	-2924181.0	731.4	-1114.145207	-2923942.5	-2924134.5	644.2
	rrss-δλ	-1114.151837	-2923951.7	-2924171.8	738.2	-1114.153958	-2923969.3	-2924156.0	626.2

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A12-A13	rrss- $\delta\delta$	-1114.159211	-2923971.7	-2924191.4	736.9	-1114.146375	-2923950.4	-2924129.4	600.6
	rsrr- $\lambda\lambda$	-1114.149488	-2923945.6	-2924162.9	728.8	-1114.145864	-2923947.3	-2924133.7	625.2
	rsrr- $\lambda\delta$	-1114.157979	-2923968.9	-2924184.3	722.3	-1114.154450	-2923970.3	-2924157.1	626.5
	rsrr- $\delta\lambda$	-1114.145969	-2923936.2	-2924150.1	717.6	-1114.149909	-2923957.9	-2924147.8	636.7
	rsrr- $\delta\delta$	-1114.154475	-2923959.6	-2924174.9	722.3	-1114.157849	-2923979.7	-2924167.7	630.6
	rsrs- $\lambda\lambda$	-1114.154664	-2923959.4	-2924179.8	739.3	-1114.150371	-2923959.2	-2924147.5	631.5
	rsrs- $\lambda\delta$	-1114.147359	-2923939.5	-2924154.1	719.9	-1114.151670	-2923962.9	-2924150.2	628.4
	rsrs- $\delta\lambda$	-1114.155737	-2923964.7	-2924178.8	718.1	-1114.155203	-2923972.6	-2924161.5	633.6
	rsrs- $\delta\delta$	-1114.148282	-2923941.5	-2924159.6	731.3	-1114.155024	-2923971.8	-2924160.4	632.6
	rssr- $\lambda\lambda$	-1114.153046	-2923955.4	-2924170.0	719.6	-1114.151390	-2923960.2	-2924153.6	648.6
	rssr- $\lambda\delta$	-1114.152233	-2923953.7	-2924171.1	729.4	-1114.150573	-2923960.7	-2924148.4	629.5
	rssr- $\delta\lambda$	-1114.156616	-2923964.8	-2924179.0	718.5	-1114.155014	-2923967.1	-2924169.6	679.4
	rssr- $\delta\delta$	-1114.156571	-2923965.0	-2924180.2	721.8	-1114.154895	-2923969.6	-2924164.6	654.0
	rsss- $\lambda\lambda$	-1114.148243	-2923942.3	-2924162.7	739.1	-1114.154541	-2923971.3	-2924155.9	619.2
rsss- $\lambda\delta$	-1114.156006	-2923963.6	-2924182.4	733.8	-1114.144598	-2923942.1	-2924132.0	637.1	

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A12-A13	rsss- $\delta\lambda$	-1114.147275	-2923939.5	-2924155.5	724.4	-1114.158230	-2923980.8	-2924166.1	621.3
	rsss- $\delta\delta$	-1114.154534	-2923959.1	-2924175.3	725.2	-1114.149363	-2923957.6	-2924140.7	614.2
	srrr- $\lambda\lambda$	-1114.151965	-2923952.0	-2924170.5	733.0	-1114.147505	-2923946.8	-2924148.8	677.7
	srrr- $\lambda\delta$	-1114.153193	-2923955.7	-2924178.7	748.2	-1114.156451	-2923973.5	-2924164.2	639.4
	srrr- $\delta\lambda$	-1114.155662	-2923961.9	-2924183.7	743.8	-1114.143910	-2923939.6	-2924129.4	636.8
	srrr- $\delta\delta$	-1114.156408	-2923964.2	-2924185.6	742.3	-1114.152911	-2923964.3	-2924156.9	645.7
	srrs- $\lambda\lambda$	-1114.156705	-2923964.9	-2924185.8	740.9	-1114.155305	-2923973.2	-2924159.5	624.8
	srrs- $\lambda\delta$	-1114.157090	-2923966.4	-2924186.6	738.7	-1114.154042	-2923964.4	-2924164.2	670.1
	srrs- $\delta\lambda$	-1114.153430	-2923956.1	-2924174.2	731.4	-1114.151373	-2923965.5	-2924145.8	605.0
	srrs- $\delta\delta$	-1114.152215	-2923952.7	-2924171.0	732.2	-1114.150306	-2923957.3	-2924148.4	641.0
	srsr- $\lambda\lambda$	-1114.156966	-2923966.2	-2924181.4	722.0	-1114.155193	-2923972.5	-2924163.4	640.2
	srsr- $\lambda\delta$	-1114.155635	-2923962.6	-2924176.7	718.2	-1114.155465	-2923973.4	-2924164.7	641.8
	srsr- $\delta\lambda$	-1114.152968	-2923955.4	-2924171.6	725.0	-1114.151881	-2923963.4	-2924149.3	623.4
	srsr- $\delta\delta$	-1114.152024	-2923952.7	-2924166.6	717.1	-1114.150624	-2923959.8	-2924146.4	626.1
srss- $\lambda\lambda$	-1114.156102	-2923963.5	-2924181.2	730.0	-1114.157959	-2923980.4	-2924172.0	642.5	

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A12-A13	srss- $\lambda\delta$	-1114.146644	-2923938.6	-2924153.4	720.4	-1114.149825	-2923958.2	-2924146.3	630.8
	srss- $\delta\lambda$	-1114.159614	-2923972.8	-2924188.1	722.3	-1114.154681	-2923971.1	-2924157.5	625.3
	srss- $\delta\delta$	-1114.151162	-2923950.8	-2924169.5	733.6	-1114.145867	-2923946.9	-2924130.8	616.6
	ssrr- $\lambda\lambda$	-1114.153372	-2923955.7	-2924171.4	723.5	-1114.146370	-2923949.0	-2924136.8	629.9
	ssrr- $\lambda\delta$	-1114.153638	-2923956.8	-2924172.5	723.6	-1114.154518	-2923971.0	-2924158.2	627.8
	ssrr- $\delta\lambda$	-1114.148756	-2923943.6	-2924155.5	710.6	-1114.145323	-2923943.1	-2924133.6	638.9
	ssrr- $\delta\delta$	-1114.148498	-2923943.4	-2924157.6	718.6	-1114.152901	-2923966.3	-2924149.4	614.0
	ssrs- $\lambda\lambda$	-1114.159393	-2923972.5	-2924193.8	742.1	-1114.150952	-2923963.0	-2924144.3	608.0
	ssrs- $\lambda\delta$	-1114.151880	-2923952.0	-2924170.0	731.3	-1114.151690	-2923963.6	-2924151.6	630.8
	ssrs- $\delta\lambda$	-1114.156204	-2923963.5	-2924179.8	725.4	-1114.149848	-2923958.2	-2924144.2	623.9
	ssrs- $\delta\delta$	-1114.147780	-2923940.8	-2924156.5	723.5	-1114.149925	-2923958.1	-2924141.9	616.5
	sssr- $\lambda\lambda$	-1114.152153	-2923952.9	-2924176.3	749.4	-1114.151613	-2923960.2	-2924154.4	651.2
	sssr- $\lambda\delta$	-1114.153242	-2923956.3	-2924179.9	750.2	-1114.151818	-2923963.7	-2924150.6	626.9
	sssr- $\delta\lambda$	-1114.150565	-2923948.1	-2924166.4	732.3	-1114.147000	-2923945.8	-2924148.9	681.1
sssr- $\delta\delta$	-1114.151536	-2923951.1	-2924171.0	737.8	-1114.146753	-2923945.3	-2924150.2	687.3	

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A12-A13	ssss-λλ	-1114.155705	-2923962.2	-2924180.1	731.0	-1114.154149	-2923969.8	-2924155.9	624.0
	ssss-λδ	-1114.147558	-2923940.0	-2924157.1	728.2	-1114.145727	-2923944.0	-2924140.5	658.9
	ssss-δλ	-1114.152756	-2923954.4	-2924168.0	716.3	-1114.151193	-2923959.2	-2924147.5	631.4
	ssss-δδ	-1114.144248	-2923931.2	-2924144.2	714.7	-1114.142277	-2923934.7	-2924125.4	639.7
A12-A14	rrrr-λλ	-1114.144732	-2923932.7	-2924145.1	712.3	-1114.142802	-2923936.8	-2924124.7	630.2
	rrrr-λδ	-1114.146488	-2923937.9	-2924151.7	717.4	-1114.144730	-2923942.5	-2924134.0	642.4
	rrrr-δλ	-1114.144776	-2923933.4	-2924147.1	716.9	-1114.142887	-2923937.5	-2924127.3	636.7
	rrrr-δδ	-1114.146279	-2923937.6	-2924152.4	720.3	-1114.144433	-2923942.0	-2924132.7	639.5
	rrrs-λλ	-1114.146619	-2923938.1	-2924152.7	719.8	-1114.144924	-2923942.7	-2924134.1	641.8
	rrrs-λδ	-1114.144763	-2923933.1	-2924146.0	714.3	-1114.142834	-2923937.0	-2924129.1	644.3
	rrrs-δλ	-1114.146576	-2923938.2	-2924152.8	719.7	-1114.144914	-2923943.1	-2924133.6	638.9
	rrrs-δδ	-1114.144607	-2923933.2	-2924147.9	720.1	-1114.142639	-2923939.4	-2924120.4	607.1
	rrsr-λλ	-1114.144953	-2923933.6	-2924145.9	712.2	-1114.143098	-2923937.6	-2924125.0	628.4
	rrsr-λδ	-1114.146515	-2923937.9	-2924151.7	717.0	-1114.144700	-2923942.2	-2924134.6	645.1
	rrsr-δλ	-1114.144984	-2923934.0	-2924147.2	715.0	-1114.143087	-2923937.9	-2924126.1	631.2

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A12-A14	rrsr- $\delta\delta$	-1114.146276	-2923937.7	-2924153.5	723.7	-1114.144404	-2923942.0	-2924134.4	645.3
	rrss- $\lambda\lambda$	-1114.146679	-2923938.3	-2924151.6	715.5	-1114.144938	-2923942.6	-2924133.9	641.5
	rrss- $\lambda\delta$	-1114.144589	-2923932.8	-2924146.4	716.5	-1114.142518	-2923936.4	-2924124.6	631.2
	rrss- $\delta\lambda$	-1114.146612	-2923938.7	-2924154.7	724.3	-1114.144945	-2923943.2	-2924134.2	640.6
	rrss- $\delta\delta$	-1114.144451	-2923932.8	-2924147.8	721.2	-1114.142556	-2923936.7	-2924126.6	636.7
	rsrr- $\lambda\lambda$	-1114.145266	-2923934.9	-2924150.8	724.2	-1114.143652	-2923942.3	-2924127.4	621.0
	rsrr- $\lambda\delta$	-1114.146760	-2923939.1	-2924159.3	738.5	-1114.145159	-2923946.4	-2924135.8	635.1
	rsrr- $\delta\lambda$	-1114.148078	-2923942.4	-2924158.4	724.5	-1114.146534	-2923949.7	-2924133.6	616.7
	rsrr- $\delta\delta$	-1114.149379	-2923946.1	-2924165.2	734.9	-1114.147856	-2923953.5	-2924141.5	630.7
	rsrs- $\lambda\lambda$	-1114.146829	-2923939.6	-2924158.4	734.1	-1114.145370	-2923946.9	-2924131.7	619.5
	rsrs- $\lambda\delta$	-1114.144891	-2923934.1	-2924152.2	731.6	-1114.143316	-2923941.5	-2924125.0	615.5
	rsrs- $\delta\lambda$	-1114.149636	-2923946.8	-2924164.4	730.1	-1114.148210	-2923954.3	-2924138.2	616.8
	rsrs- $\delta\delta$	-1114.147416	-2923940.8	-2924161.4	740.0	-1114.145742	-2923947.7	-2924134.6	627.1
	rssr- $\lambda\lambda$	-1114.145100	-2923934.4	-2924151.0	726.4	-1114.143429	-2923941.5	-2924124.6	613.9
rssr- $\lambda\delta$	-1114.146799	-2923939.3	-2924158.2	734.1	-1114.145222	-2923946.4	-2924134.3	630.4	

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A12-A14	rssr- $\delta\lambda$	-1114.147769	-2923941.5	-2924156.8	722.0	-1114.146094	-2923948.5	-2924131.6	614.1
	rssr- $\delta\delta$	-1114.149453	-2923946.3	-2924166.1	737.2	-1114.147961	-2923953.8	-2924141.8	630.5
	rsss- $\lambda\lambda$	-1114.146842	-2923939.6	-2924158.3	733.5	-1114.145474	-2923947.0	-2924131.0	617.4
	rsss- $\lambda\delta$	-1114.145170	-2923934.7	-2924151.9	728.2	-1114.143464	-2923941.7	-2924124.6	613.4
	rsss- $\delta\lambda$	-1114.149644	-2923946.8	-2924163.9	728.3	-1114.148287	-2923954.6	-2924138.9	618.1
	rsss- $\delta\delta$	-1114.147792	-2923941.6	-2924157.6	724.7	-1114.146165	-2923946.2	-2924137.8	642.9
	srrr- $\lambda\lambda$	-1114.148168	-2923942.4	-2924157.6	721.6	-1114.146465	-2923946.7	-2924139.7	647.2
	srrr- $\lambda\delta$	-1114.149941	-2923947.4	-2924164.3	727.7	-1114.148322	-2923952.2	-2924148.5	658.5
	srrr- $\delta\lambda$	-1114.145910	-2923936.3	-2924149.9	716.6	-1114.144048	-2923942.7	-2924124.1	608.2
	srrr- $\delta\delta$	-1114.147392	-2923940.7	-2924156.5	724.0	-1114.145759	-2923945.1	-2924138.1	647.3
	srrs- $\lambda\lambda$	-1114.149928	-2923947.3	-2924164.4	728.1	-1114.148421	-2923954.9	-2924140.8	623.8
	srrs- $\lambda\delta$	-1114.147837	-2923941.4	-2924157.2	723.7	-1114.146075	-2923948.2	-2924132.2	617.2
	srrs- $\delta\lambda$	-1114.147629	-2923941.5	-2924158.7	728.3	-1114.146032	-2923946.1	-2924137.6	642.1
	srrs- $\delta\delta$	-1114.145652	-2923935.6	-2924149.6	718.0	-1114.143777	-2923942.1	-2924123.8	609.6
	srsr- $\lambda\lambda$	-1114.148114	-2923942.3	-2924158.6	725.6	-1114.146401	-2923946.7	-2924139.4	646.5

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A12-A14	srsr- $\lambda\delta$	-1114.149953	-2923947.4	-2924164.4	727.6	-1114.148351	-2923952.3	-2924147.3	654.2
	srsr- $\delta\lambda$	-1114.146042	-2923936.9	-2924150.4	716.0	-1114.144218	-2923943.2	-2924124.5	607.8
	srsr- $\delta\delta$	-1114.147407	-2923940.7	-2924156.7	724.5	-1114.145746	-2923947.7	-2924131.8	617.6
	srss- $\lambda\lambda$	-1114.149901	-2923947.2	-2924164.6	729.2	-1114.148410	-2923952.3	-2924149.8	662.4
	srss- $\lambda\delta$	-1114.148108	-2923942.2	-2924157.5	722.1	-1114.146403	-2923949.3	-2924133.0	616.1
	srss- $\delta\lambda$	-1114.147659	-2923941.2	-2924156.7	722.6	-1114.146041	-2923946.0	-2924138.1	644.1
	srss- $\delta\delta$	-1114.145760	-2923936.1	-2924150.2	717.8	-1114.143927	-2923942.6	-2924124.5	610.4
	ssrr- $\lambda\lambda$	-1114.143510	-2923930.5	-2924150.6	738.1	-1114.141875	-2923935.0	-2924129.2	651.3
	ssrr- $\lambda\delta$	-1114.145447	-2923935.6	-2924154.9	735.6	-1114.143855	-2923943.1	-2924130.4	628.4
	ssrr- $\delta\lambda$	-1114.143991	-2923931.4	-2924146.3	720.8	-1114.142201	-2923935.2	-2924126.3	640.9
	ssrr- $\delta\delta$	-1114.146125	-2923937.1	-2924153.9	727.1	-1114.144466	-2923944.3	-2924131.1	626.7
	ssrs- $\lambda\lambda$	-1114.145159	-2923937.6	-2924147.3	703.1	-1114.143634	-2923940.2	-2924136.7	659.1
	ssrs- $\lambda\delta$	-1114.143663	-2923930.9	-2924149.4	733.1	-1114.141864	-2923937.4	-2924122.3	619.9
	ssrs- $\delta\lambda$	-1114.146773	-2923938.8	-2924155.9	728.2	-1114.145082	-2923943.5	-2924137.0	649.0
ssrs- $\delta\delta$	-1114.144252	-2923932.0	-2924147.9	723.9	-1114.142444	-2923936.2	-2924128.9	646.0	

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A12-A14	sssr-λλ	-1114.143695	-2923931.1	-2924150.3	735.2	-1114.142011	-2923938.0	-2924121.3	614.8
	sssr-λδ	-1114.145556	-2923935.3	-2924154.5	735.0	-1114.144177	-2923943.3	-2924127.9	619.2
	sssr-δλ	-1114.144805	-2923933.6	-2924148.9	722.1	-1114.142982	-2923937.9	-2924130.5	645.8
	sssr-δδ	-1114.146121	-2923937.0	-2924153.2	725.0	-1114.144452	-2923944.2	-2924130.5	624.7
	ssss-λλ	-1114.145941	-2923936.4	-2924153.7	728.7	-1114.144413	-2923944.3	-2924129.3	620.4
	ssss-λδ	-1114.144091	-2923931.2	-2924148.6	729.0	-1114.142464	-2923936.3	-2924131.5	654.7
	ssss-δλ	-1114.146823	-2923939.1	-2924157.2	731.4	-1114.145142	-2923943.9	-2924139.9	657.6
	ssss-δδ	-1114.143848	-2923930.7	-2924145.3	719.7	-1114.142014	-2923934.9	-2924124.4	635.7
A13-A13	syn-rr-λλ	-1114.145400	-2923933.5	-2924148.6	721.3	-1114.143269	-2923936.8	-2924130.1	648.2
	syn-rr-λδ	-1114.152079	-2923952.2	-2924170.8	733.3	-1114.150156	-2923958.5	-2924148.3	636.4
	syn-rr-δδ	-1114.159151	-2923971.3	-2924191.1	737.2	-1114.157803	-2923979.3	-2924171.0	643.0
	syn-rs-λλ	-1114.148926	-2923944.0	-2924162.1	731.6	-1114.147044	-2923947.7	-2924144.0	658.3
	syn-rs-λδ	-1114.149857	-2923946.1	-2924164.7	733.2	-1114.147972	-2923952.7	-2924141.1	631.9
	syn-rs-δλ	-1114.156902	-2923965.5	-2924185.3	737.2	-1114.155297	-2923972.8	-2924160.9	631.1
	syn-rs-δδ	-1114.156934	-2923965.6	-2924186.6	741.5	-1114.155468	-2923975.7	-2924156.2	605.6

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A13-A13	syn-ss-λλ	-1114.153404	-2923956.0	-2924175.5	736.2	-1114.151739	-2923960.6	-2924160.5	670.6
	syn-ss-λδ	-1114.154695	-2923959.3	-2924178.0	733.8	-1114.152911	-2923966.2	-2924150.5	618.0
	syn-ss-δδ	-1114.154651	-2923959.4	-2924177.9	732.8	-1114.152799	-2923965.8	-2924150.3	618.7
	anti-rr-λλ	-1114.148783	-2923944.3	-2924160.7	725.9	-1114.147104	-2923951.3	-2924136.0	619.7
	anti-rr-λδ	-1114.157511	-2923967.0	-2924180.9	717.7	-1114.155948	-2923974.5	-2924159.8	621.6
	anti-rr-δλ	-1114.147620	-2923941.3	-2924158.7	729.4	-1114.145811	-2923947.9	-2924132.8	620.1
	anti-rr-δδ	-1114.157421	-2923967.1	-2924183.2	724.6	-1114.155675	-2923969.1	-2924172.6	682.3
	anti-rs-λλ	-1114.154891	-2923960.4	-2924175.4	721.3	-1114.153325	-2923967.8	-2924154.0	624.5
	anti-rs-λδ	-1114.154764	-2923959.7	-2924173.2	715.8	-1114.153083	-2923964.2	-2924157.3	647.8
	anti-rs-δλ	-1114.153925	-2923957.5	-2924174.7	728.4	-1114.152180	-2923962.1	-2924158.6	659.0
	anti-rs-δδ	-1114.153463	-2923955.7	-2924172.5	727.3	-1114.152641	-2923963.1	-2924155.9	646.6
	anti-sr-λλ	-1114.150902	-2923949.1	-2924168.0	734.1	-1114.149003	-2923953.1	-2924147.1	650.8
	anti-sr-λδ	-1114.159304	-2923972.0	-2924188.8	727.3	-1114.157911	-2923977.5	-2924176.2	666.6
	anti-sr-δλ	-1114.142295	-2923925.9	-2924143.8	730.9	-1114.140124	-2923928.9	-2924119.5	639.2
anti-sr-δδ	-1114.150222	-2923947.5	-2924166.9	735.9	-1114.148885	-2923952.5	-2924145.9	648.4	

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A13-A13	anti-ss-λλ	-1114.155357	-2923961.5	-2924177.7	725.3	-1114.153889	-2923968.8	-2924156.0	627.8
	anti-ss-λδ	-1114.156529	-2923964.3	-2924178.7	719.2	-1114.154977	-2923969.0	-2924162.2	648.0
	anti-ss-δλ	-1114.148442	-2923942.8	-2924159.6	727.1	-1114.146461	-2923949.2	-2924134.5	621.5
	anti-ss-δδ	-1114.147759	-2923940.4	-2924153.6	715.0	-1114.145607	-2923941.1	-2924137.9	660.3
A13-A14	rrrr-λλ	-1114.145903	-2923936.7	-2924154.1	729.2	-1114.144382	-2923946.5	-2924124.4	596.7
	rrrr-λδ	-1114.148227	-2923942.9	-2924161.6	733.7	-1114.146746	-2923952.7	-2924133.3	605.6
	rrrr-δλ	-1114.144979	-2923934.0	-2924152.8	733.9	-1114.143263	-2923941.2	-2924128.4	628.1
	rrrr-δδ	-1114.149698	-2923947.0	-2924163.8	727.1	-1114.148082	-2923954.3	-2924139.2	620.0
	rrrs-λλ	-1114.147817	-2923941.9	-2924160.5	733.4	-1114.146395	-2923949.3	-2924137.7	631.8
	rrrs-λδ	-1114.145457	-2923935.3	-2924154.2	734.0	-1114.143869	-2923944.9	-2924124.1	600.9
	rrrs-δλ	-1114.148669	-2923944.2	-2924162.9	733.6	-1114.146986	-2923949.0	-2924146.7	663.2
	rrrs-δδ	-1114.147107	-2923939.8	-2924155.5	723.4	-1114.145296	-2923946.7	-2924132.4	622.9
	rrsr-λλ	-1114.145744	-2923936.3	-2924154.1	730.6	-1114.144151	-2923946.0	-2924124.7	599.3
	rrsr-λδ	-1114.148125	-2923942.7	-2924161.4	733.5	-1114.146670	-2923950.2	-2924138.6	631.8
	rrsr-δλ	-1114.147378	-2923940.6	-2924155.7	721.3	-1114.145622	-2923947.5	-2924134.7	627.8

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A13-A14	rrsr- $\delta\delta$	-1114.149576	-2923946.7	-2924163.8	728.1	-1114.147896	-2923954.1	-2924140.3	624.6
	rrss- $\lambda\lambda$	-1114.147783	-2923941.5	-2924160.6	734.6	-1114.146328	-2923949.2	-2924137.5	631.3
	rrss- $\lambda\delta$	-1114.145748	-2923936.2	-2924153.6	729.2	-1114.144173	-2923945.9	-2924123.4	595.5
	rrss- $\delta\lambda$	-1114.149884	-2923947.5	-2924163.7	725.3	-1114.148245	-2923954.8	-2924140.5	622.8
	rrss- $\delta\delta$	-1114.147256	-2923940.5	-2924156.2	723.6	-1114.145478	-2923947.5	-2924134.3	626.3
	rsrr- $\lambda\lambda$	-1114.142771	-2923928.6	-2924144.0	722.7	-1114.140893	-2923935.1	-2924119.0	616.6
	rsrr- $\lambda\delta$	-1114.145153	-2923935.1	-2924152.4	728.7	-1114.143389	-2923941.8	-2924126.5	619.4
	rsrr- $\delta\lambda$	-1114.148665	-2923944.2	-2924162.8	733.1	-1114.147116	-2923951.7	-2924138.5	626.5
	rsrr- $\delta\delta$	-1114.151005	-2923950.4	-2924168.5	731.5	-1114.149515	-2923955.6	-2924153.5	663.6
	rsrs- $\lambda\lambda$	-1114.144376	-2923932.9	-2924149.5	726.3	-1114.142811	-2923940.3	-2924124.9	619.2
	rsrs- $\lambda\delta$	-1114.142483	-2923928.1	-2924144.6	726.0	-1114.140735	-2923934.9	-2924122.2	628.4
	rsrs- $\delta\lambda$	-1114.150382	-2923948.6	-2924167.6	734.4	-1114.148977	-2923956.5	-2924144.3	629.9
	rsrs- $\delta\delta$	-1114.148165	-2923942.6	-2924161.9	735.5	-1114.146663	-2923950.3	-2924138.2	630.2
	rssr- $\lambda\lambda$	-1114.142305	-2923927.5	-2924143.1	723.3	-1114.140454	-2923934.0	-2924118.4	618.3
rssr- $\lambda\delta$	-1114.145283	-2923935.3	-2924151.5	725.2	-1114.143501	-2923942.1	-2924127.2	620.8	

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A13-A14	rssr- $\delta\lambda$	-1114.148435	-2923943.5	-2924159.2	723.6	-1114.146884	-2923950.7	-2924135.4	619.6
	rssr- $\delta\delta$	-1114.151006	-2923950.4	-2924169.2	733.8	-1114.149599	-2923958.4	-2924146.1	629.5
	rsss- $\lambda\lambda$	-1114.144492	-2923932.8	-2924150.0	728.5	-1114.142827	-2923940.3	-2924125.3	620.3
	rsss- $\lambda\delta$	-1114.142742	-2923928.5	-2924142.4	717.5	-1114.140806	-2923932.6	-2924124.8	644.9
	rsss- $\delta\lambda$	-1114.151216	-2923951.0	-2924167.2	725.0	-1114.149751	-2923958.6	-2924142.6	617.3
	rsss- $\delta\delta$	-1114.148569	-2923943.9	-2924160.0	724.8	-1114.146950	-2923951.0	-2924135.1	617.4
	srrr- $\lambda\lambda$	-1114.148639	-2923944.0	-2924161.0	727.8	-1114.147116	-2923951.7	-2924139.0	628.3
	srrr- $\lambda\delta$	-1114.150951	-2923950.2	-2924168.2	731.3	-1114.149562	-2923958.1	-2924145.0	626.9
	srrr- $\delta\lambda$	-1114.141778	-2923925.3	-2924140.9	723.2	-1114.139742	-2923928.9	-2924119.5	639.3
	srrr- $\delta\delta$	-1114.144348	-2923932.4	-2924150.1	730.1	-1114.142604	-2923941.9	-2924120.9	600.3
	srrs- $\lambda\lambda$	-1114.150543	-2923949.0	-2924167.7	733.6	-1114.149222	-2923957.2	-2924144.2	627.0
	srrs- $\lambda\delta$	-1114.148179	-2923942.7	-2924160.2	729.5	-1114.146641	-2923952.7	-2924132.3	602.3
	srrs- $\delta\lambda$	-1114.143841	-2923930.9	-2924149.3	732.7	-1114.141956	-2923934.9	-2924132.6	663.0
	srrs- $\delta\delta$	-1114.141789	-2923925.2	-2924142.0	727.1	-1114.139877	-2923931.8	-2924118.0	624.4
srsr- $\lambda\lambda$	-1114.148470	-2923943.7	-2924161.3	730.0	-1114.146988	-2923951.3	-2924140.7	635.2	

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A13-A14	srsr- $\lambda\delta$	-1114.150835	-2923950.1	-2924169.0	734.1	-1114.149432	-2923957.8	-2924145.7	630.2
	srsr- $\delta\lambda$	-1114.142477	-2923927.1	-2924142.9	723.7	-1114.140376	-2923930.8	-2924126.5	656.5
	srsr- $\delta\delta$	-1114.144256	-2923932.2	-2924150.2	731.1	-1114.142547	-2923939.3	-2924126.8	628.8
	srss- $\lambda\lambda$	-1114.150498	-2923948.9	-2924167.0	731.6	-1114.149170	-2923957.2	-2924144.8	629.4
	srss- $\lambda\delta$	-1114.148460	-2923943.6	-2924161.0	729.3	-1114.146996	-2923951.3	-2924139.2	630.2
	srss- $\delta\lambda$	-1114.144983	-2923934.1	-2924150.8	726.8	-1114.143066	-2923940.4	-2924125.9	622.0
	srss- $\delta\delta$	-1114.141817	-2923925.6	-2924143.0	729.1	-1114.139946	-2923932.2	-2924118.7	625.6
	ssrr- $\lambda\lambda$	-1114.147221	-2923940.3	-2924156.2	724.1	-1114.145529	-2923950.3	-2924127.9	595.5
	ssrr- $\lambda\delta$	-1114.149492	-2923946.7	-2924164.8	731.6	-1114.147849	-2923953.8	-2924141.3	629.1
	ssrr- $\delta\lambda$	-1114.145841	-2923936.3	-2924153.5	728.6	-1114.144129	-2923945.9	-2924121.7	589.5
	ssrr- $\delta\delta$	-1114.148359	-2923943.1	-2924159.5	725.8	-1114.146856	-2923953.4	-2924131.9	598.7
	ssrs- $\lambda\lambda$	-1114.148897	-2923945.1	-2924163.9	733.8	-1114.147409	-2923952.8	-2924139.4	625.8
	ssrs- $\lambda\delta$	-1114.146893	-2923939.6	-2924157.9	732.0	-1114.145128	-2923948.9	-2924128.2	601.5
	ssrs- $\delta\lambda$	-1114.147567	-2923941.0	-2924158.5	729.6	-1114.145980	-2923950.6	-2924128.1	595.4
ssrs- $\delta\delta$	-1114.145565	-2923935.6	-2924151.8	725.2	-1114.143931	-2923942.6	-2924131.9	634.7	

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A13-A14	sssr-λλ	-1114.146988	-2923939.9	-2924156.6	726.9	-1114.145329	-2923947.0	-2924133.0	623.8
	sssr-λδ	-1114.149556	-2923946.7	-2924164.8	731.2	-1114.147874	-2923953.9	-2924141.8	630.1
	sssr-δλ	-1114.145324	-2923935.1	-2924150.2	721.3	-1114.143614	-2923941.7	-2924126.7	620.3
	sssr-δδ	-1114.148438	-2923943.6	-2924161.4	730.5	-1114.146874	-2923950.9	-2924139.0	630.9
	ssss-λλ	-1114.148924	-2923945.0	-2924163.1	731.5	-1114.147455	-2923952.9	-2924138.9	624.0
	ssss-λδ	-1114.147087	-2923940.1	-2924155.7	723.1	-1114.145364	-2923944.7	-2924140.4	656.3
	ssss-δλ	-1114.148116	-2923942.7	-2924158.4	723.7	-1114.146592	-2923950.0	-2924133.6	615.8
	ssss-δδ	-1114.145788	-2923936.2	-2924150.7	719.5	-1114.144064	-2923943.1	-2924125.6	612.1
A14-A14	rr-δδ-cis-anti-a	-1114.141504	-2923925.9	-2924143.2	728.9	-1114.140170	-2923934.4	-2924119.8	622.0
	rr-δδ-cis-anti-b	-1114.141398	-2923925.8	-2924143.5	730.3	-1114.140002	-2923933.8	-2924120.1	624.6
	rr-δδ-cis-anti'-a	-1114.141565	-2923926.0	-2924142.7	726.8	-1114.140118	-2923934.2	-2924120.1	623.4
	rr-δδ-cis-anti'-b	-1114.141367	-2923925.5	-2924143.0	729.5	-1114.139996	-2923933.9	-2924120.4	625.4
	rr-δδ-cis-syn-a	-1114.143494	-2923931.6	-2924148.0	725.6	-1114.142167	-2923939.8	-2924124.2	618.4
	rr-δδ-cis-syn-b	-1114.138160	-2923916.6	-2924140.8	751.9	-1114.136652	-2923924.1	-2924108.9	619.8
	rr-δδ-cis-syn'-a	-1114.140080	-2923922.1	-2924139.6	729.6	-1114.138569	-2923929.7	-2924115.3	622.5

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A14-A14	rr- $\delta\delta$ -cis-syn'-b	-1114.143212	-2923930.9	-2924147.5	726.3	-1114.141851	-2923936.5	-2924131.5	653.9
	rr- $\delta\delta$ -trans-anti-a	-1114.141466	-2923925.8	-2924142.9	728.1	-1114.140090	-2923934.1	-2924119.5	621.8
	rr- $\delta\delta$ -trans-anti-b	-1114.140689	-2923923.8	-2924143.9	738.0	-1114.139260	-2923931.8	-2924117.3	622.2
	rr- $\delta\delta$ -trans-syn-a	-1114.143385	-2923931.4	-2924147.8	725.8	-1114.142035	-2923936.9	-2924130.4	649.3
	rr- $\delta\delta$ -trans-syn-b	-1114.138168	-2923916.6	-2924146.6	771.2	-1114.136673	-2923924.1	-2924107.9	616.5
	rs- $\delta\lambda$ -cis-anti-a	-1114.140896	-2923924.6	-2924143.2	733.3	-1114.139451	-2923932.3	-2924117.6	621.5
	rs- $\delta\lambda$ -cis-anti-b	-1114.140593	-2923926.3	-2924138.4	711.3	-1114.139307	-2923931.9	-2924118.1	624.3
	rs- $\delta\lambda$ -cis-anti'-a	-1114.141314	-2923925.3	-2924143.7	732.4	-1114.139964	-2923933.5	-2924118.3	619.7
	rs- $\delta\lambda$ -cis-anti'-b	-1114.141164	-2923925.3	-2924145.4	738.3	-1114.139775	-2923933.1	-2924119.0	623.5
	rs- $\delta\lambda$ -cis-syn-a	-1114.143437	-2923931.3	-2924146.9	723.2	-1114.142062	-2923939.5	-2924124.3	619.7
	rs- $\delta\lambda$ -cis-syn-b	-1114.139141	-2923919.4	-2924140.0	739.9	-1114.137759	-2923927.0	-2924113.5	625.7
	rs- $\delta\lambda$ -cis-syn'-a	-1114.139222	-2923919.3	-2924138.1	734.0	-1114.137753	-2923927.4	-2924114.2	626.6
	rs- $\delta\lambda$ -cis-syn'-b	-1114.143214	-2923930.6	-2924146.4	723.8	-1114.141840	-2923938.9	-2924124.6	622.9
	rs- $\delta\lambda$ -trans-anti-a	-1114.140821	-2923924.1	-2924142.6	732.7	-1114.139433	-2923932.4	-2924117.8	622.1
rs- $\delta\lambda$ -trans-anti-b	-1114.140820	-2923924.0	-2924141.6	729.7	-1114.139425	-2923932.4	-2924118.4	623.7	

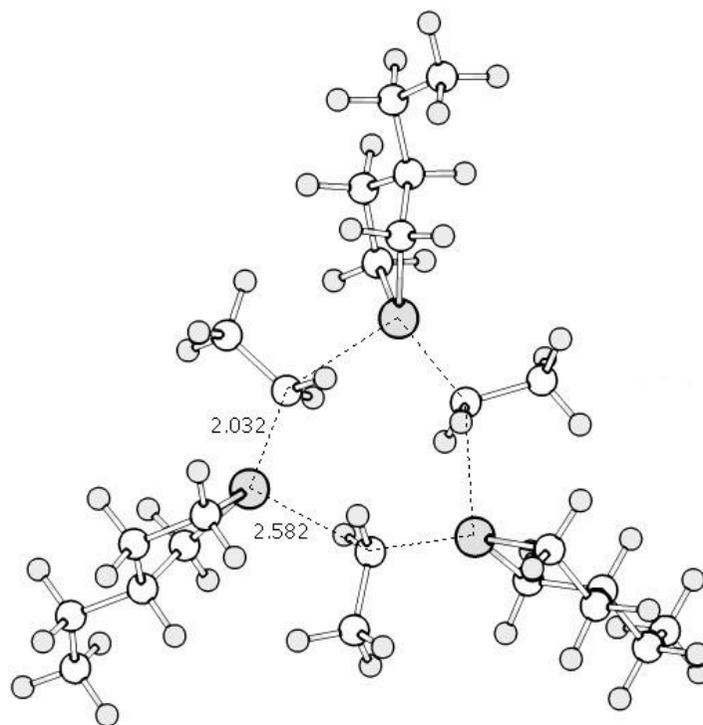
Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A14-A14	rs- $\delta\lambda$ -trans-anti'-a	-1114.141274	-2923925.1	-2924142.9	730.4	-1114.139944	-2923933.5	-2924118.7	621.2
	rs- $\delta\lambda$ -trans-anti'-b	-1114.141215	-2923925.2	-2924142.3	728.1	-1114.139866	-2923933.3	-2924118.8	622.1
	rs- $\delta\lambda$ -trans-syn-a	-1114.143328	-2923931.0	-2924147.0	724.3	-1114.141929	-2923936.6	-2924129.9	648.3
	rs- $\delta\lambda$ -trans-syn-b	-1114.139259	-2923919.5	-2924138.7	735.2	-1114.137791	-2923927.7	-2924113.5	623.3
	rs- $\delta\lambda$ -trans-syn'-a	-1114.139236	-2923919.5	-2924138.9	735.6	-1114.137769	-2923927.6	-2924114.6	627.3
	rs- $\delta\lambda$ -trans-syn'-b	-1114.143286	-2923930.9	-2924146.5	723.2	-1114.141941	-2923936.7	-2924129.8	647.7
	ss- $\lambda\lambda$ -cis-anti-a	-1114.141542	-2923926.2	-2924143.8	730.0	-1114.140174	-2923934.3	-2924119.9	622.4
	ss- $\lambda\lambda$ -cis-anti-b	-1114.141359	-2923925.6	-2924144.4	733.8	-1114.139994	-2923933.8	-2924119.9	624.1
	ss- $\lambda\lambda$ -cis-anti'-a	-1114.141569	-2923926.2	-2924143.5	728.9	-1114.140146	-2923934.3	-2924120.1	623.0
	ss- $\lambda\lambda$ -cis-anti'-b	-1114.141385	-2923925.6	-2924143.5	730.9	-1114.140025	-2923933.9	-2924120.1	624.7
	ss- $\lambda\lambda$ -cis-syn-a	-1114.143499	-2923931.7	-2924148.0	725.3	-1114.142166	-2923939.8	-2924124.6	619.7
	ss- $\lambda\lambda$ -cis-syn-b	-1114.138499	-2923917.3	-2924137.3	737.7	-1114.137082	-2923925.6	-2924111.6	623.8
	ss- $\lambda\lambda$ -cis-syn'-a	-1114.140072	-2923921.9	-2924139.3	729.1	-1114.138576	-2923929.6	-2924114.4	619.9
	ss- $\lambda\lambda$ -cis-syn'-b	-1114.143271	-2923931.0	-2924147.4	725.7	-1114.141844	-2923936.6	-2924131.6	654.1
ss- $\lambda\lambda$ -trans-anti-a	-1114.141473	-2923925.9	-2924143.5	730.0	-1114.140064	-2923931.5	-2924126.5	653.8	

*Продолжение таблицы Б1*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A14-A14	ss- $\lambda\lambda$ -trans-anti-b	-1114.141462	-2923925.8	-2924142.8	727.9	-1114.140069	-2923934.0	-2924119.5	622.1
	ss- $\lambda\lambda$ -trans-syn-a	-1114.143388	-2923931.4	-2924147.7	725.5	-1114.142030	-2923937.0	-2924130.3	648.6
	ss- $\lambda\lambda$ -trans-syn-b	-1114.140007	-2923921.6	-2924140.4	733.9	-1114.138526	-2923929.5	-2924115.1	622.3

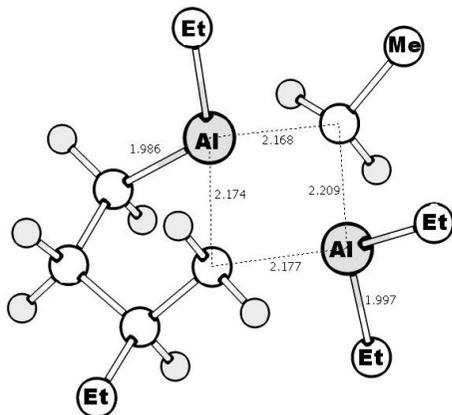
**Приложение В**  
**(справочное)**



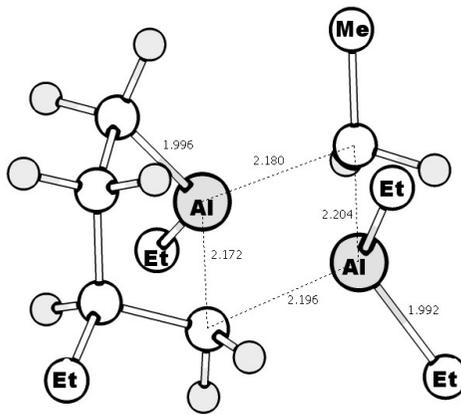
$E = -1671.197777$  Хартри;  $H^0 = -4385851.1$  кДж/моль;  $G^0 = -4386162.5$  кДж/моль;  $S^0 = 1044.3$  Дж/(моль·К)

Рисунок В1 Оптимизированная структура и рассчитанные термодинамические параметры (PBE/3 $\zeta$ ; стандартные условия) тримера 1,3-диэтилалюмолана

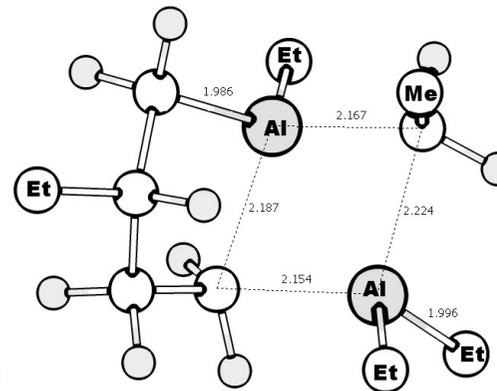
Приложение Г  
(справочное)

1·AlEt<sub>3</sub> (реакция 1)

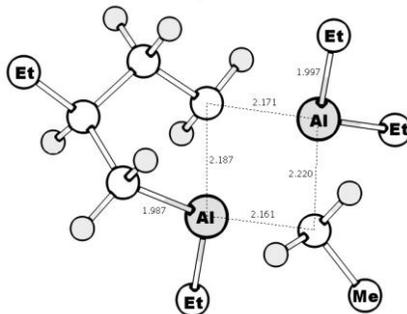
$$E = -1036.806675; H^0 = -2720978.1; G^0 = -2721192.1; S^0 = 717.7$$

1·AlEt<sub>3</sub> (реакция 2)

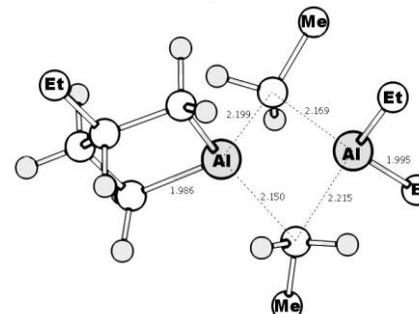
$$E = -1036.804029; H^0 = -2720970.2; G^0 = -2721190.2; S^0 = 737.6$$

1·AlEt<sub>3</sub> (реакция 3)

$$E = -1036.806451; H^0 = -2720977.3; G^0 = -2721191.3; S^0 = 717.7$$

1·AlEt<sub>3</sub> (реакция 4)

$$E = -1036.807640; H^0 = -2720980.7; G^0 = -2721193.3; S^0 = 712.9$$

1·AlEt<sub>3</sub> (реакция 5)

$$E = -1036.797681; H^0 = -2720954.0; G^0 = -2721168.9; S^0 = 720.6$$

Рисунок Г1 – Оптимизированная структура и рассчитанные термодинамические параметры (PBE/3 $\zeta$ ; стандартные условия; [E] = Хартри. [H] = [G] = кДж/моль. [S] = Дж/(моль·К)) параметров комплексов 1.3-диэтилалюмолана с AlEt<sub>3</sub>