

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



Бикмеева Альмира Халиловна

**ДИМЕРИЗАЦИЯ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЛКЕНОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ η^5 -КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ Ti:
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ И ИНТЕРМЕДИАТЫ
РЕАКЦИЙ**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Парфенова Людмила Вячеславовна

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Каталитический синтез димеров и олигомеров терминальных алкенов	12
1.2 Строение каталитически активных центров реакций	39
1.2.1 Реакции алюминийорганических соединений с активаторами	39
1.2.2 Структура биметаллических гидридных комплексов, образующихся в реакции металлоценов с АОС	45
1.2.3 Влияние Al- и В-содержащих активаторов на структуру и реакционную способность биметаллических комплексов, образующихся в реакции металлоценов с АОС	55
1.3 Заключение по главе 1	65
ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	67
2.1 Исследование каталитических свойств систем металлоцен-АОС-активатор в реакциях с терминальными алкенами	67
2.1.1 Трансформации алкенов под действием каталитической системы Cr_2ZrCl_2 - $(\text{AlR}_3$ или $\text{HAIBu}^i_2)$ -ММАО-12	67
2.1.2 Активность и хемоселективность систем Cr_2ZrCl_2 - XAlBu^i_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Bu}^i$) в реакции с алкенами в присутствии борсодержащих активаторов	71
2.1.3 Влияние структуры лиганда на каталитическую активность и хемоселективность систем L_2ZrCl_2 - HAIBu^i_2 -активатор	75
2.1.4 Каталитическое действие $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ в присутствии ClAlR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$) и активаторов (ММАО-12, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)	81
2.1.5 Влияние растворителя и природы переходного металла на каталитические свойства систем Cr_2MY_2 - YAlR_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}; \text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^i$)- активатор	87
2.2 ЯМР-исследование структуры промежуточных комплексов в системах $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ - ClAlR_2 ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}, \text{Bu}^i$)	95
2.3 DFT-исследование структуры ключевого Zr,Zr-гидридного интермедиата ...	100
2.4 Влияние активатора ММАО-12 на состав и свойства систем $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ - ClAlR_2	103

2.5 Влияние активаторов ((Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄] или B(C ₆ F ₅) ₃) на состав и динамические свойства систем [Cp ₂ ZrH ₂] ₂ -ClAlEt ₂	110
2.6 ЯМР-исследование структуры промежуточных комплексов в системах Cp ₂ ZrCl ₂ -HAlBu ⁱ ₂ (AlBu ⁱ ₃)-активатор (ММАО-12, (Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄])	119
2.7 ЯМР-исследование структуры промежуточных комплексов в системах L ₂ ZrCl ₂ -HAlBu ⁱ ₂ -активатор	126
2.8 Исследование размеров частиц, образующихся в системах металлоцен- АОС-активатор, с использованием метода спектроскопии кросс-корреляции фотонов (PCCS).....	135
2.9 Синтез тиопроизводных димера гексена-1	138
2.10 Заключение по главе 2	141
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	143
3.1 Реакция L ₂ MCl ₂ с АОС (AlMe ₃ , AlEt ₃ , HAlBu ⁱ ₂ , AlBu ⁱ ₃), активаторами (ММАО-12, (Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄] или B(C ₆ F ₅) ₃) и алкеном-1	147
3.2 Реакция [Cp ₂ ZrH ₂] ₂ с ClAlR ₂ , активаторами (ММАО-12, (Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄] или B(C ₆ F ₅) ₃) и алкеном-1	150
3.3 ЯМР-исследование реакции Cp ₂ ZrCl ₂ с XAlBu ⁱ ₂ (X= H, Bu ⁱ) и ММАО-12	152
3.4 ЯМР-исследование реакции [Cp ₂ ZrH ₂] ₂ с ClAlR ₂ (R = Me, Et, Bu ⁱ) и ММАО-12	153
3.5 ЯМР-исследование реакции Cp ₂ ZrCl ₂ с HAlBu ⁱ ₂ и (Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	154
3.6 ЯМР-исследование реакции [Cp ₂ ZrH ₂] ₂ с ClAlEt ₂ и (Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄] или B(C ₆ F ₅) ₃	154
3.7 ЯМР-исследование реакции Me ₂ CCp ₂ ZrCl ₂ или Ind ₂ ZrCl ₂ с HAlBu ⁱ ₂ , ММАО-12 или (Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	155
3.8 Исследование размеров частиц с помощью метода кросс-корреляции фотонов (PCCS).....	155
3.9 Синтез димера 2-бутилоктена-1 (69).....	156
3.10 Синтез 2-бутилоктан-1-ола (186).....	156
3.11 Синтез 2-бутилоктил-4-метилбензолсульфоната (187).....	157
3.12 Синтез 2-бутилоктан-1-тиола (188).....	158

3.13 Синтез 2-бутилоктилметилсульфида (189)	158
3.14 Реакция димера гексена-1 с P_2S_5 в присутствии TEMPO	159
3.15 Заключение по главе 3	160
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	161
ВЫВОДЫ	162
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	164
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	189

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Димеры и олигомеры алкенов представляют собой большой класс соединений, востребованных в качестве сомономеров при полимеризации этилена, сырья для производства адгезивов, поверхностно-активных веществ, ароматизаторов, синтетических добавок для топлива и т.д. [1-6]. В производственной практике получения олефиновых олигомеров успешно используются такие процессы, как олигомеризация этилена в присутствии $AlEt_3$ с последующим окислением до высших спиртов (Ziegler-Alfol Process), процесс олиго- и полимеризации этилена на хромовых катализаторах фирмы Philips, получение линейных α -олефинов олигомеризацией этилена под действием никелевого катализатора (SHOP = Shell higher olefin process), олигомеризация этилена до линейных олефинов C_4 – C_{10} по технологии Alfa Select (Axens) – модификации процесса Alphabutol (Institut Francais du Petrole) или по технологии α -Sablin (Sabic and Linde) [7] и т.д. Интересной представляется стратегия олигомеризации алкенов (бутена-1, гексена-1), синтезированных из растительного возобновляемого сырья, для получения высокоэффективного реактивного и дизельного топлива [2, 8].

Среди разрабатываемых методов большим потенциалом к развитию и внедрению в практику является катализ комплексами переходных металлов IV подгруппы процессов димеризации и олигомеризации алкенов, позволяющий обеспечивать высокие скорости реакций и эффективно регулировать их хемо-, регио- и стереоселективность. Поэтому разработка новых каталитических систем на основе комплексов металлов для синтеза димеров и олигомеров алкенов, выяснение структурных и динамических особенностей интермедиатов, а также их реакционной способности, установление зависимости активности и хемоселективности каталитических систем от природы переходного металла, лигандного окружения, структуры активатора и субстрата является актуальной задачей современной химии.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН по темам «Дизайн и изучение механизма действия катализаторов Циглера-Натта в реакциях превращения непредельных и металлоорганических соединений» (№ гос. регистрации АААА-А19-119022290004-8), «Дизайн гибридных материалов и таргетных препаратов для медицины и сельского хозяйства, структура и механизмы реакций» (№ гос. регистрации FMRS-2022-0081), а также при поддержке гранта РФФИ № 18-03-01159А «Олигомеризация алкенов под действием металлоценов и пост-металлоценов в одnoreакторном синтезе практически важных функционализированных стереорегулярных производных», РФФ № 19-73-10122 «Разработка эффективных стерео- и энантиоселективных методов олигомеризации алкенов с целью получения практически важных блок-синтонов биологически активных соединений и стабилизаторов наночастиц», РФФ № 22-23-00818 «Гидридные комплексы переходных металлов – эффективные катализаторы и активные интермедиаты реакций димеризации и олигомеризации алкенов», РФФ № 23-73-00024 «S- и N-функционализированные олигомеры алкенов: синтез и создание новых материалов для нано- и супрамолекулярной химии». Физико-химические исследования выполнены на оборудовании Регионального Центра коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, отделение – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Степень разработанности темы. η^5 -Комплексы металлов IV подгруппы зарекомендовали себя как эффективные катализаторы реакций ди-, олиго- и полимеризации алкенов [6, 9-11], гидро-, карбо- и циклометаллирования олефинов и ацетиленов [12-16]. Хорошо известны процессы димеризации и олигомеризации терминальных алкенов с получением продуктов по типу «голова к хвосту» с винилиденовым фрагментом $>C=CH_2$, катализируемые η^5 -

комплексами Zr в присутствии активатора метилалюмоксана (MAO) или борорганических соединений [5, 17-23]. Использование комплексов других переходных металлов приводит, прежде всего, к изменению региоселективности реакции. Например, системы на основе комплексов Fe [24], Co [25, 26] и Al-содержащих активаторов дают линейные димеры типа «голова к голове», тогда как W-содержащие катализаторы [27] приводят к образованию преимущественно метилзамещенных продуктов по типу «хвост к хвосту». Тем не менее, существует необходимость дальнейшего изучения взаимосвязи между параметрами каталитических систем (природы переходного металла, лигандного окружения, структуры активатора и субстрата, условий реакции) и их активностью и селективностью.

Классический механизм катализируемой комплексами металлов олигомеризации алкенов подразумевает внедрение алкена по связи M-H или M-алкил на начальных стадиях процесса. Обрыв цепи осуществляется путем элиминирования олигомерного продукта с генерированием металлгидридов или переносом растущей цепи на металлоорганический сокатализатор или алкен. Таким образом, гидриды металлов могут выступать в качестве доминирующих реакционных центров данных каталитических систем. Однако в литературе практически отсутствуют работы, посвященные экспериментальному исследованию роли гидридных комплексов в процессах димеризации и олигомеризации алкенов.

Цель работы. Разработка новых каталитических систем на основе η^5 -комплексов переходных металлов IV подгруппы для синтеза димеров и олигомеров терминальных алкенов, установление структуры гидридных интермедиатов и их роли в изучаемых реакциях.

Задачи работы:

1. Изучение активности, хемо- и стереоселективности систем на основе η^5 -комплексов переходных металлов (M = Ti, Zr, Hf), алюминийорганических соединений (АОС: HAlBu^i_2 , ClAlMe_2 , ClAlEt_2 , ClAlBu^i_2 , AlMe_3 , AlEt_3 , AlBu^i_3) и активаторов (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) в реакциях

димеризации и олигомеризации терминальных алкенов $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ ($\text{R} = \text{Bu}^n, \text{Hex}^n, \text{Oct}^n, \text{Bu}^i, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}$).

2. Исследование методами ЯМР спектроскопии и встречного синтеза структуры и реакционной способности гидридных комплексов, образующихся в системах цирконоцен-АОС-активатор, в качестве ключевых интермедиатов реакций димеризации и олигомеризации алкенов.

3. Разработка методов получения S-функционализированных производных винилиденовых димеров терминальных алкенов, перспективных для использования в химии материалов.

Научная новизна. Разработаны каталитические системы на основе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAIBu}^i_2$ -активатор и $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$)-активатор (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), позволяющие получать димеры алкенов с выходом до 98%.

Впервые показано, что в системах Cp_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)- XAlR_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i; \text{X} = \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$)-активатор (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) образуются биметаллические Zr,Zr- гидридные комплексы с $[(\text{L}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$ -каркасом – предшественники каталитически активных центров реакции димеризации.

Разработан одnoreакторный метод получения тетрамеров гексена-1 – продуктов димеризации димера с выходом до 89% в каталитической системе на основе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ или Cp_2ZrCl_2 , изобутилаланов (ClAlBu^i_2 и HAIBu^i_2), ММАО-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в хлороформе.

С использованием метода диффузионно-упорядоченной спектроскопии (DOSY) и спектроскопии кросс-корреляции фотонов показана возможность образования в каталитических системах $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAIBu}^i_2$ -активатор (ММАО-12, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ -активатор и $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2$ -активатор структур как молекулярного, так и надмолекулярного уровня.

Разработан метод синтеза первичных и третичных алкантиолов из винилиденового димера гексена-1, перспективных для дальнейшего использования в химии материалов.

Теоретическая и практическая значимость. Установлена взаимосвязь между реакционной способностью каталитических систем Cp_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)- $\text{R}_{3-n}\text{AlX}_n$ -активатор (MMAO-12 , $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) и природы переходного металла, структуры лиганда, активатора и условий проведения процесса, выявлена зависимость направления реакции от структурных особенностей металл-гидридных интермедиатов, образующихся в системах Cp_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)- XAlR_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$; $\text{X} = \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$)-активатор.

Разработаны каталитические системы на основе η^5 -комплексов переходных металлов, АОС и активаторов, позволяющие получать димеры алкенов с высоким выходом и селективностью. Разработан одnoreакторный метод получения тетрамеров гексена-1 в каталитической системе Cp_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)- XAlBu^i_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$)-активатор (MMAO-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) в среде хлороформа. Предложены методы модификации винилиденовых димеров алкенов в первичные и третичные алкантиолы, содержащие разветвленный углеводородный заместитель.

Методология и методы исследования. В работе использованы современные методы гомогенного металлокомплексного катализа, классические методы исследования и установления структуры органических и металлоорганических соединений, в том числе одномерная (^1H , ^{13}C , ^{19}F), гомо- (COSY НН, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, метод диффузионно-упорядоченной спектроскопии ЯМР (DOSY), спектроскопия кросс-корреляции фотонов (PCCS), хроматомасс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография.

Положения, выносимые на защиту:

1. Каталитическое действие систем на основе η^5 -комплексов переходных металлов IV подгруппы ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), АОС (HAlBu^i_2 , ClAlMe_2 , ClAlEt_2 , ClAlBu^i_2 , AlMe_3 , AlEt_3 , AlBu^i_3) и активаторов (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) в реакциях димеризации и олигомеризации алкенов.

2. Исследование структуры, динамики, размеров частиц и реакционной способности интермедиатов, образующихся в системах Cr_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)-АОС-активатор.

3. Разработка подходов к синтезу первичных и третичных алкантиолов из винилиденового димера гексена-1.

Степень достоверности результатов и апробация работы. Высокая достоверность полученных результатов обеспечена применением современных методов установления структуры веществ и воспроизводимостью полученных данных. Структурные исследования проведены с использованием оборудования Регионального Центра коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, отделение – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Материалы диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях, в том числе Международной конференции «Catalysis and Organic Synthesis ICCOS-2019» (Москва, 2019 г.), XI Международной конференции «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Сочи, 2019 г.), VI Международной молодежной научно-практической конференция «Актуальные вопросы современного материаловедения» (Уфа, 2019 г.), XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, 2020 г.), VI Международной школе-конференции по катализу для молодых ученых «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2021 г.), IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021 г.), Научной школе-конференции «Лучшие катализаторы для органического синтеза» “Best in Catalysis: Representative OrgSyn Achievements” (Москва, 2023 г.), III Всероссийской молодежной научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Толстикова Г.А. «Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых» (Уфа, 2023 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей, из них 5 статей в рецензируемых изданиях, цитируемых Web of Science и

Scopus, тезисы 10 докладов на международных и всероссийских конференциях. Получен 1 патент РФ на изобретение.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы Бикмеевой А.Х. соответствуют паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ ВАК РФ: п.2 (установление механизма действия катализаторов), п.3 (поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций), п.5 (строение и физико-химические свойства катализаторов).

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации, в активном обсуждении и оформлении полученных результатов в процессе исследований, подготовке материала статей и апробации работы. Все данные и результаты, представленные в диссертационной работе, принадлежат автору и получены им лично.

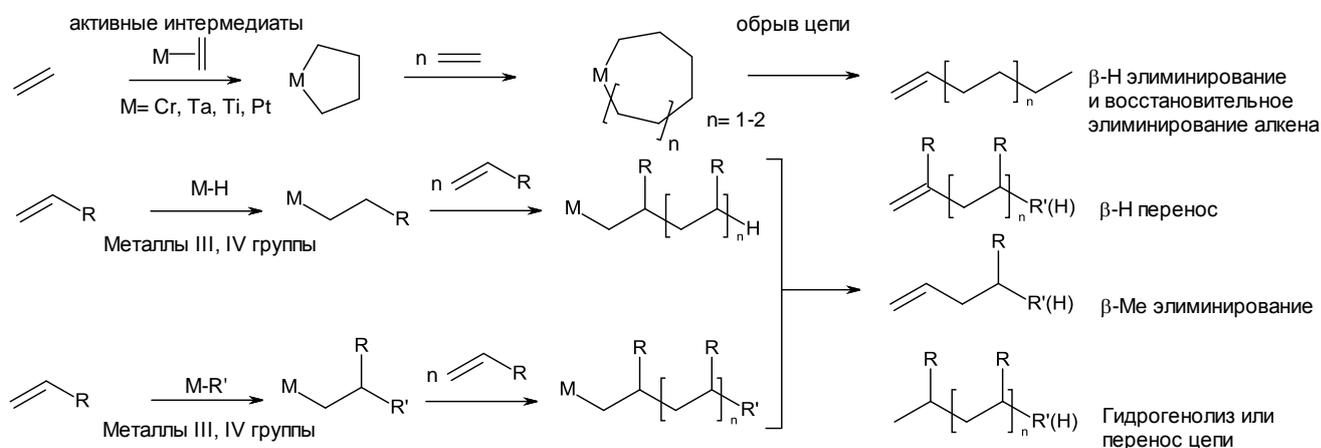
Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (196 наименований) и списка сокращений. Материал диссертационной работы изложен на 190 страницах машинописного текста, включает 16 таблиц, 42 рисунка, 76 схем.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., профессору Халилову Леонарду Мухибовичу, к.х.н. Ковязину Павлу Викторовичу и к.х.н. Тюмкиной Татьяне Викторовне за помощь и участие в обсуждении полученных результатов.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Каталитический синтез димеров и олигомеров терминальных алкенов

Одними из важных методов переработки углеводородного сырья, которые активно внедряются в промышленность, являются методы гомогенного катализа реакций димеризации и олигомеризации алкенов. Информацию, касающуюся каталитической олигомеризации алкенов под действием комплексов переходных металлов и типов получаемых продуктов можно представить в виде схемы 1.1. Природа активных центров реакций определяет структурный тип образующихся олигомеров, региоселективность внедрения субстрата, а также способ обрыва цепи. Так, в качестве активных интермедиатов реакций могут выступать гидридные, алкильные или алкеновые циклические комплексы переходных металлов, которые уже на первых стадиях осуществляют гидро-, карбо- или циклометаллирование непредельных соединений, соответственно. Дальнейший рост и обрыв цепи приводит к образованию насыщенных или ненасыщенных углеводородов.



Так, разработаны и внедрены в практику процессы селективной димеризации, тримеризации и олигомеризации этилена (Схема 1.2, Таблица 1.1) [4]. Для селективной димеризации этилена (селективность образования бутенов-1 до 97%) эффективными катализаторами оказались изопропоксиды титана или циркония в сочетании с триалкилаланами (Схема 1.2) [28, 29]. Применение бисциклопентадиенильных комплексов Ti или Zr позволило получать

циклические продукты (**2**) и линейные олефиновые олигомеры (**3**) с выходами до 43% и 55%, соответственно [30-32].

Таблица 1.1 – Каталитическая димеризация и олигомеризация этилена

№	Катализатор	Сококатализатор	Мольное соотношение [катализатор]: [сокатализатор]: [добавка]	Условия реакций			Продукт	Выход продукта, %	Промышленное внедрение
				$P_{C_2H_4}$, атм	T, °C	время, мин			
1	4a,b [28, 29]	AlEt ₃	[Al]:[Ti]:[THF]= 1:3.2:2.0	21	50	60	1b	<67-97	Компания Axens
2	5a-c [32]	AlEt ₃ , MgEt ₂	Zr:Al:Mg = 1: 100: 10	14	150		3	55	
3	5b [30, 31]	ТЭАО, AlR ₃ (R=Et, Bu ⁱ)	Zr:Al= 1:100	14	150	30	2 3	41-55	
4	6 [33, 34] L= DMPE	BuLi	-	1	25	60	1b	70	Компания Axens
5	7 [35-38] L= пиррол C ₄ H ₅ N	AlEt ₃	Ni:пиррол:Al = 1:3:22	38	80		1c	62	Компания Phillips Petroleum
6	8 [35-38] NiBr ₂ (PhN=CHC ₅ H ₄)	MAO	Ni:MAO = 1:250	1	25		1c	60	Компания Mitsui Chemicals
7	9 [35-38]	MeAlCl ₂	Ni:Al = 1:300	30	100		1c	95	Компания Mitsui Chemicals
8	10a-e [39-42] [CpCMe ₂ Ph]TiR ₃ R= Cl, H, SiMe ₃ , Bu ^t , CMe ₂ Ph	MAO	Ti:MAO = 1:1000	5	30		1c	87	
9	10f [41]	[PhMe ₂ NH] [B(C ₆ F ₅) ₄], B(C ₆ F ₅) ₃	Ti:B= 1:1	2	30	30	1c	88-90	
10	10f [41]	MAO/SiO ₂	Ti:B = 1:250	2	30	30	1c	95	
11	11 [43-50] CrCl ₃ , 2,5-диметилпиррол	AlEt ₃					1c	90	Компания Chevron-Phillips
12	12, 13 [45, 46, 49]	MAO	100-850 экв. MAO	40	100		1c	94	Компания Phillips Petroleum
13	14 [51]	Zn(CH ₃) ₂	Ta:Zn = 1:1	48	45		1c	96	Компания Sumitomo Chemical

Использование моноциклопентадиенильного комплекса титана $(CpTiCl_2)_n$ в сочетании с $BuLi$ или $MeLi$ и лигандом 1,2-бис(диметилфосфино)этаном (DMPE) приводило к образованию бутена-1 (**1b**) с выходом до 70% [33, 34]. Селективность на уровне 60, 87, 90-97, 96% в реакции тримеризации этилена показали соединения Ni [35-38], Ti [39-42], Cr [43-50], Ta [51], соответственно.

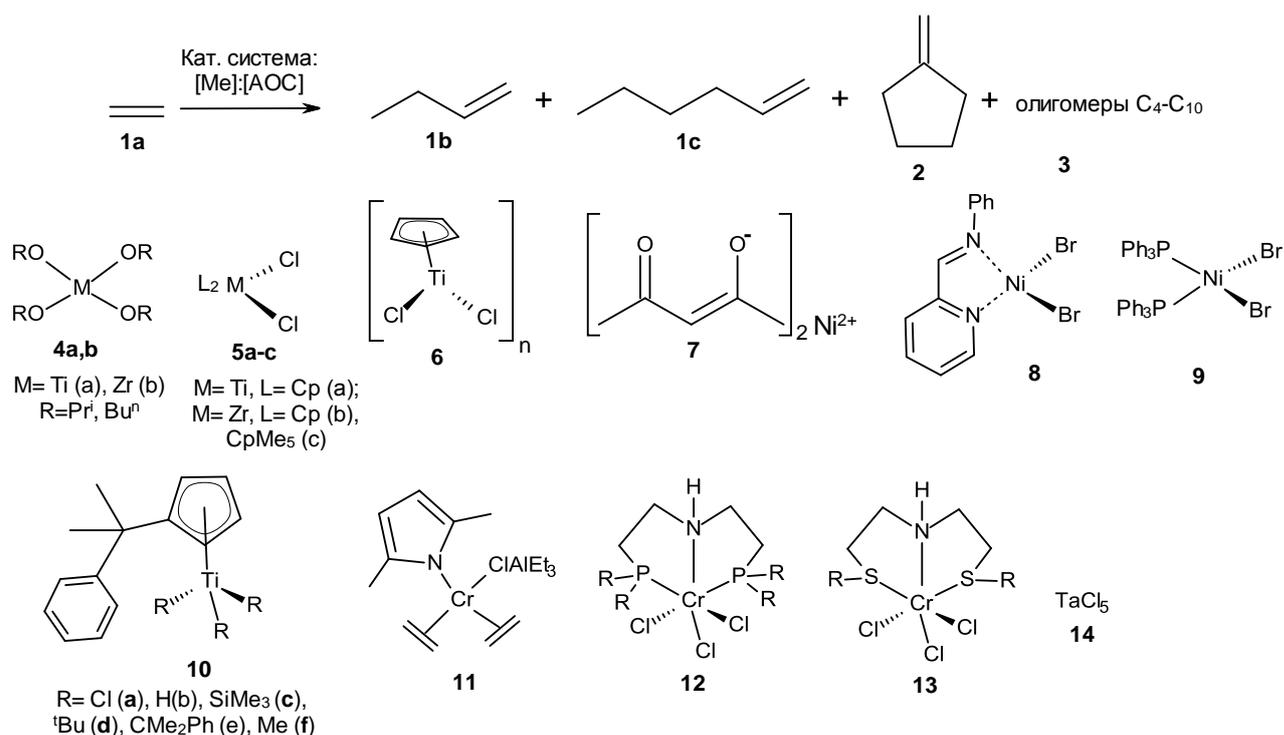


Схема 1.2

Большое внимание в литературе уделялось гомогенным каталитическим системам на основе комплексов металлов IV подгруппы, что обусловлено их возможностью обеспечивать протекание реакций ди-, олиго- и полимеризации непредельных соединений с высоким выходом, хемо- и стереоселективностью [5, 6, 52]. В одной из первых работ сообщалось о селективной димеризации α -олефинов (пропена (**1d**), бутена-1 (**1b**), гексена-1 (**1c**), октена-1 (**1e**), 3-метилбутена-1 (**1f**)) до винилиденовых димеров (**15b-f**) под действием каталитической системы, состоящей из Cp_2ZrCl_2 (**5b**) или Cp_2ZrMe_2 (**16**) и алюмоксана, синтезированного *in situ* реакцией $AlMe_3$ с $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Схема 1.3) [22]. В ходе проведения реакции при 40-70 °С в течение 0,5-2 ч и соотношении реагентов $[Zr]:[Al]:[алкен-1] = 1:(8-100):(600-4670)$ в присутствии кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (соотношение

$[\text{AlR}_3]:[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 5:1$, где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$) были получены димерные продукты (**15b-e**) с селективностью до 96%. Наибольшая конверсия алкенов и селективность в направлении димеризации достигнуты в реакции, катализируемой Cp_2ZrCl_2 и метилалюмоксаном (MAO).

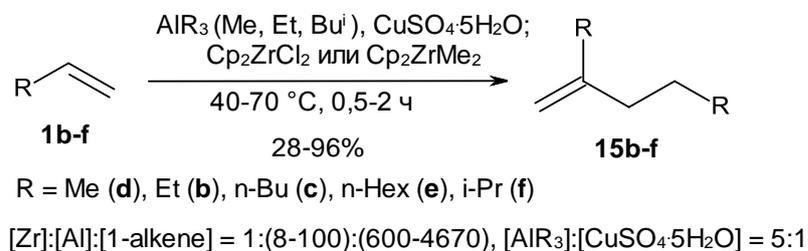


Схема 1.3

В 1995 году Negishi с соавт. установили [53], что реакция октена-1 с 1 экв. AlMe_3 в присутствии 8 мол.% Cp_2ZrCl_2 (**5b**) в 1,2-дихлорэтане при 22 °С проходит с образованием димера октена-1 (**15e**) с выходом 59%, 2-метил-1-октена (**17e**, 18%) и 2-метилоктана (**18e**, <2%) (Схема 1.4).

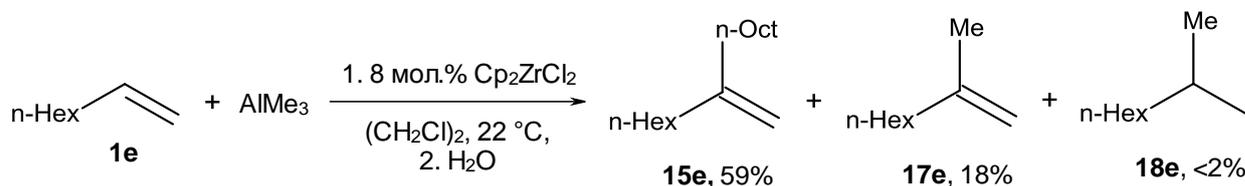


Схема 1.4

Предполагалось, что начальной стадией является карбометаллирование алкена и образование металлалкила **19**, который в свою очередь гидрометаллирует октен-1 через состояние (**20**) (Схема 1.5). В результате в смеси накапливается продукт 2-метилоктен-1 и продукт гидрометаллирования *n*-Oct ML_n . Последний взаимодействует с октен-1 по типу карбометаллирования с формированием 2-(*n*-гексил)-1-децилметалла, который гидрометаллирует октен-1 с образованием *n*-Oct ML_n и димера **15e**.

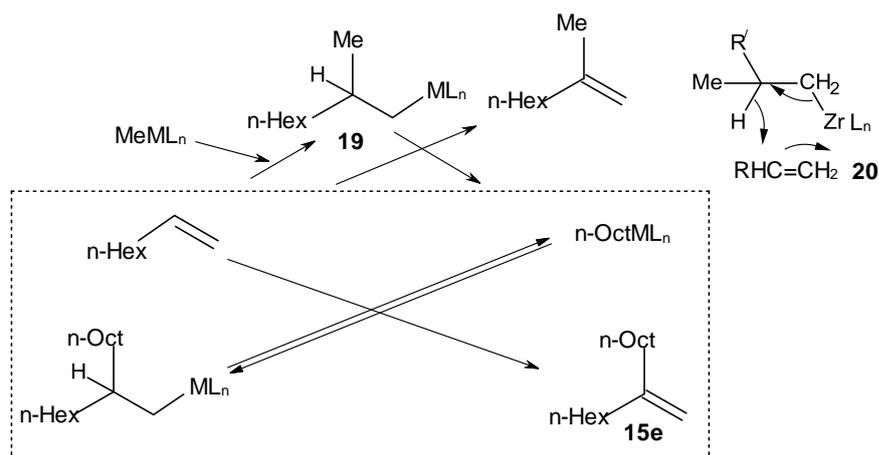


Схема 1.5

В дальнейшем в работах [18, 19] авторы установили, что система, состоящая из 0,1-1 мол.% Cp_2ZrCl_2 и метилалюмоксана (MAO) в соотношении $\text{Al/Zr} = 1:1$, при 25 °С за 24 ч катализирует образование димеров терминальных алкенов **15b,c,g,h** (2-этил-1-гексена, 2-бутил-1-октена, 2-пропил-1-гептена, 2-пентил-1-нонена) с выходами 80-90% (Схема 1.6). В результате реакции **1f** с Cp_2ZrCl_2 и MAO, авторы наблюдали образование смеси продуктов 2-метил-2-бутена (**21f**, 77%), 2-метил-1-бутена (**22f**, 17%) и 5-метил-2-(метилэтил)-1-гексена (**15f**, 3%). Реакция *o*-диаллилбензола **1j** с Cp_2ZrCl_2 и MAO при соотношении Al/Zr 4:1 в течение 3 дней приводила к образованию метиленициклогептана **23j** с выходом 70%.

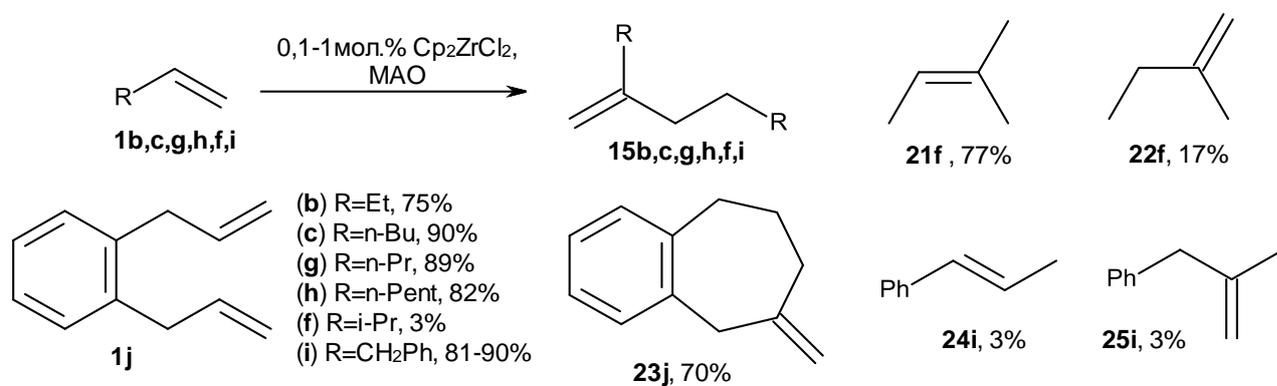


Схема 1.6

Авторы [18, 19] предложили механизм реакции димеризации α -олефинов с участием гидридного комплекса Zr (**26**) (Схема 1.7). Внедрение алкена-1 по связи Zr-H цирконоцендигрида (**26**) происходит с образованием Zr-алкильного комплекса **27**, который затем карбометаллирует вторую молекулу алкена с генерированием комплекса **28**. Последующее β -H отщепление в комплексе **28** сопровождается образованием димера **15** и регенерацией гидридного комплекса **26**. Отмечено [19], что для получения димерного продукта важно присутствие хлора в реакционной смеси. Наличие атома Cl, по-видимому, приводит к быстрому β -H элиминированию, а не к росту образующейся алкильной цепи. В доказательство этому показано, что в присутствии катализатора Cp_2ZrMe_2 (**16**) и 1 экв. MAO (в условиях отсутствия атомов Cl) олефин трансформировался в высшие олигомеры.

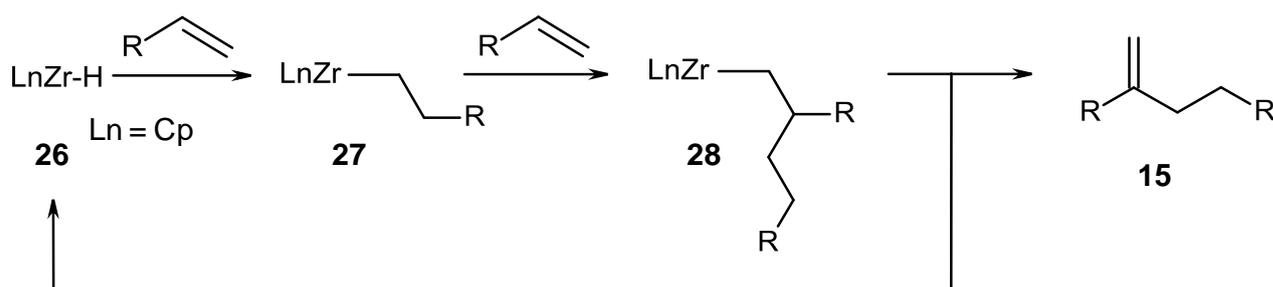


Схема 1.7

В 1998 г Kretschmer с соавт. [27] показали, что, кроме цирконоцендихлорида, эффективным катализатором региоселективной гомодимеризации олефинов различного строения является димерный гидридный комплекс $[(2,4,7\text{-Me}_3\text{-Ind})_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2]$ (**29**) (Схема 1.8). Реакцию проводили в бензоле при 80-100 °С и 20-50-кратном мольном избытке α -олефинов. В реакции с гексен-1 (**1c**) и 3-метил-1-бутеном (**1f**) происходило образование димеров по типу «голова к хвосту» с селективностью $>98\%$. Димеры «голова к голове» были получены в результате гомодимеризации триметилвинилсилана (**1k**) и стирола (**1l**). Олефины **1n-q**, содержащие гетероатомы, не подвергались гомодимеризации. Реакция **29** с **1n-q** приводила к образованию устойчивых алкильных комплексов, дезактивировавших катализатор.

Комплекс **29** показал активность в реакции содимеризации стирола с алкенами $H_2C=CHR$. В результате были получены *транс*-1-фенил-4-алкилбутен-1-ены (**32**) с выходом $>88\%$ при 80-100 °С (Схема 1.8). Олефины, содержащие гетероатомы **1n-q**, образовывали содимеры со стиролом по типу «голова к голове». Однако они обладали меньшей реакционной способностью, благодаря чему в продуктах реакции присутствовали гомодимеры стирола.

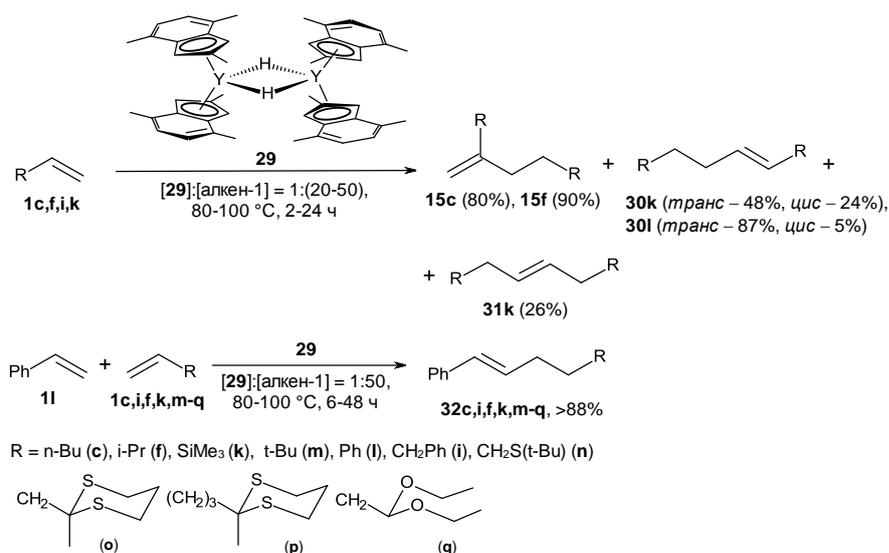


Схема 1.8

В дальнейшем с целью поиска селективных катализаторов димеризации и олигомеризации терминальных алкенов в реакции были испытаны различные по строению комплексы. Например, в работе [54] осуществлена трансформация пентена-1 (**1g**) в присутствии каталитических систем на основе комплексов **5b**, **35**, **36** и MAO в соотношении $[Zr]:[MAO]:[субстрат] = 1:1000:30000$ при 60 °С за 24 ч в среде толуола. В результате были получены олигомерные продукты с низкой молекулярной массой: димеры (**15**, 25%), тримеры (**33**, 18%) и тетрамеры (**34**, 14%). Использование катализаторов с *анса*-инденильными лигандами $(EBI)ZrCl_2$ (**37**) и $(SBI)ZrCl_2$ (**38**) приводило к получению изотактического поли(пентена-1) ($M_N = 1700-4400 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $PDI = 4,75-6,41$) (Схема 1.9). В продолжение этих исследований было показано [55], что комплексы **5b**, **35-41** при соотношении реагентов $[металлоцен]:[MAO]:[алкен-1] = 1:(1000-8000):30000$ и 20-150 °С

катализируют образование олигомеров и полимеров в зависимости от структуры комплекса. Например, в результате трансформации пентена-1 в присутствии соединений **35**, **36** и MAO (соотношение $[Zr]:[MAO] = 1:1000$) был получен атактический полипентен. *Анса*-комплексы **37-39** катализировали образование изотактического полимера со стереоселективностью 0,91, 0,45, 0,64 (mmmm), соответственно. Наиболее высокомолекулярный полимер ($M_w = 149000$, $PDI = 1,85-2,08$) был получен при использовании катализатора **39**. Применение комплексов **5b**, **40** и **41** в данных условиях способствовало образованию олигомерных продуктов с числом звеньев 2-4. При этом наибольшая конверсия (50%) наблюдалась при проведении реакции в присутствии биметаллического комплекса **40**, а выход димеров, тримеров и тетрамеров составил 10, 20 и 20%, соответственно. Рост доли MAO до 6000 экв. в случае использования комплекса **5b** увеличивал конверсию пентена-1 до 80% и выходы димера, тримера и тетрамера до 15, 30 и 35%, соответственно [55] (Схема 1.9).

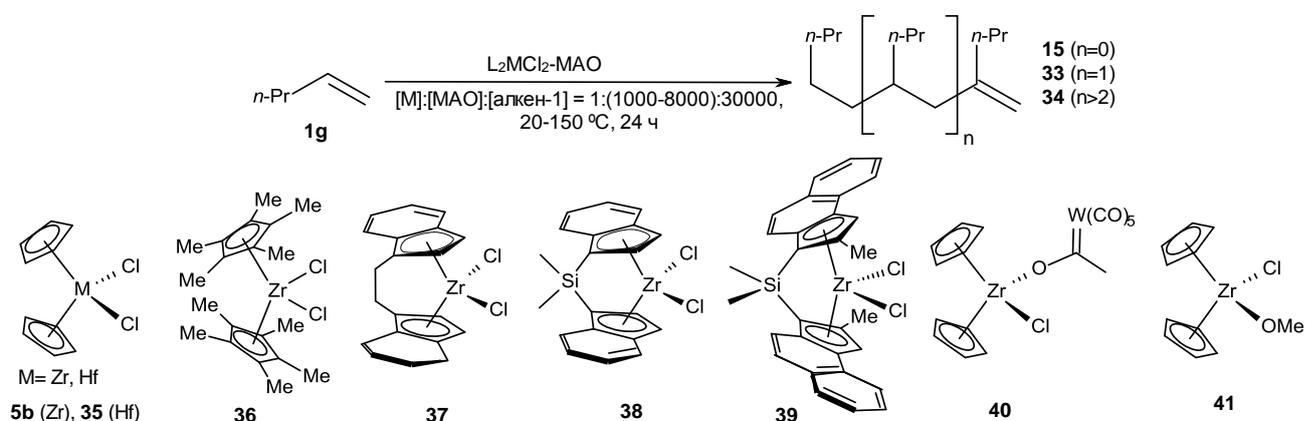


Схема 1.9

В работе [24] было показано, что применение комплексов других переходных металлов вызывает, как правило, изменение региоселективности реакции. Так, под действием каталитических систем на основе пиридин-бис(имидных) комплексов Fe **42a-f** в присутствии сокатализаторов MAO, MMAO или AlR_3 ($R = Et, Bu^i$)- $B(C_6F_5)_3$ ($Al/Fe = 70-480$) были получены димеры линейных олефинов **30b,c,r,s** с внутренними двойными связями (63-81%) и монометил-разветвленные димеры **43b,c,r,s** (18-36%) (Схема 1.10) [24]. Кроме того, в следовых количествах

были обнаружены винилиденовые (2-алкилалкены), тризамещенные или α -олефиновые продукты. Высокая конверсия алкенов до 76% была достигнута в присутствии **42a-c,e** при 30-50 °С. Стерически менее нагруженный комплекс **42d** давал монометилзамещенные димеры **43b,c,r,s**.

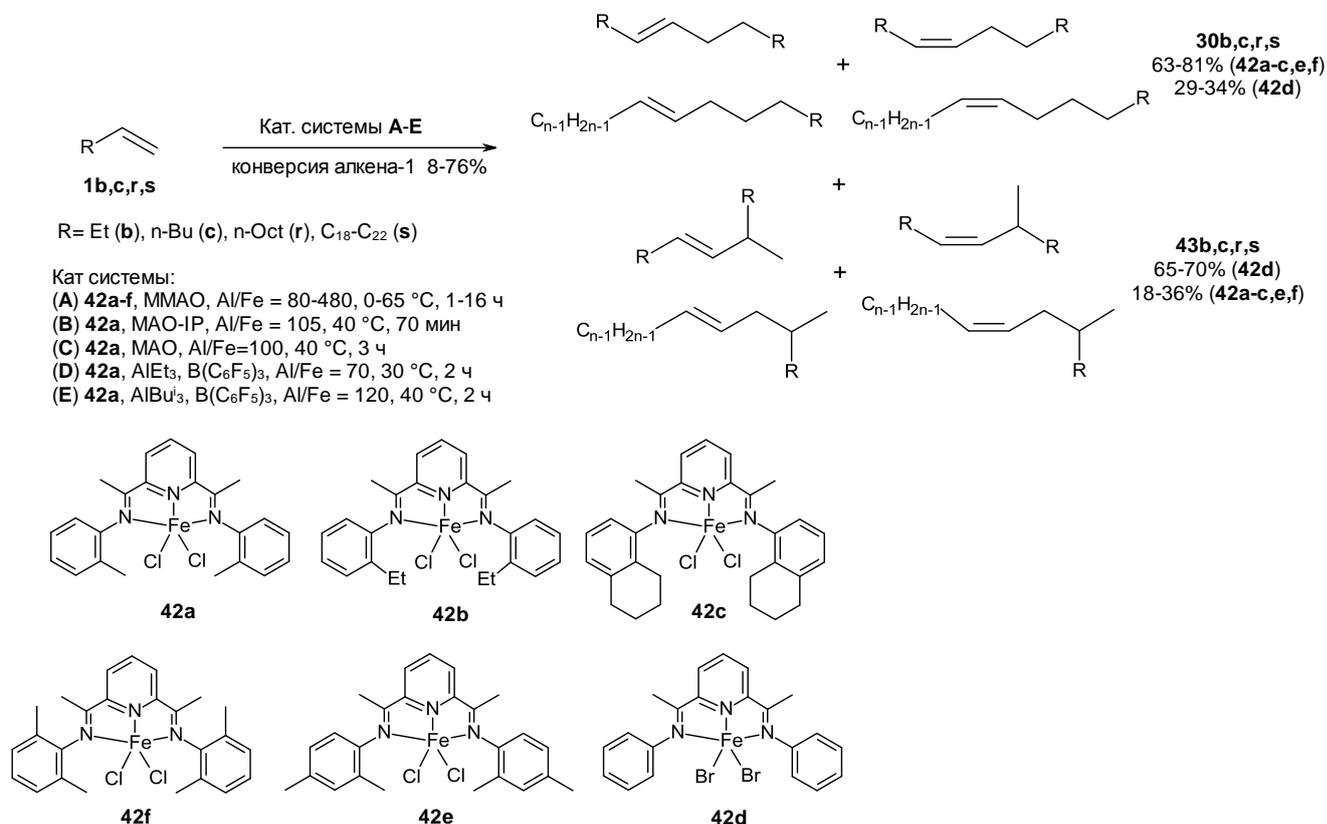


Схема 1.10

Пиридин-бис(имин)кобальтовые катализаторы **44a-d** при активации MMAO (Al/Co = 200-500) димеризуют α -олефины с меньшей производительностью, чем аналогичные железосодержащие системы (TON для бутена-1: 42000 (Co), 147000 (Fe)) (Схема 1.11) [26]. Основными продуктами были линейные димеры (>97%) и изомеры бутена в соотношении **30b/изо-1b** = 0,47-0,7. При димеризации пропилена были получены линейные гексены, нонены и додецены с числом оборотов, превышающим 200000 моль пропилена/моль Co (17000 г олигомера/г комплекса Co). Комплексы **44a,b** в сочетании с MMAO или EtAlCl₂ вызывали изомеризацию гексена-1.

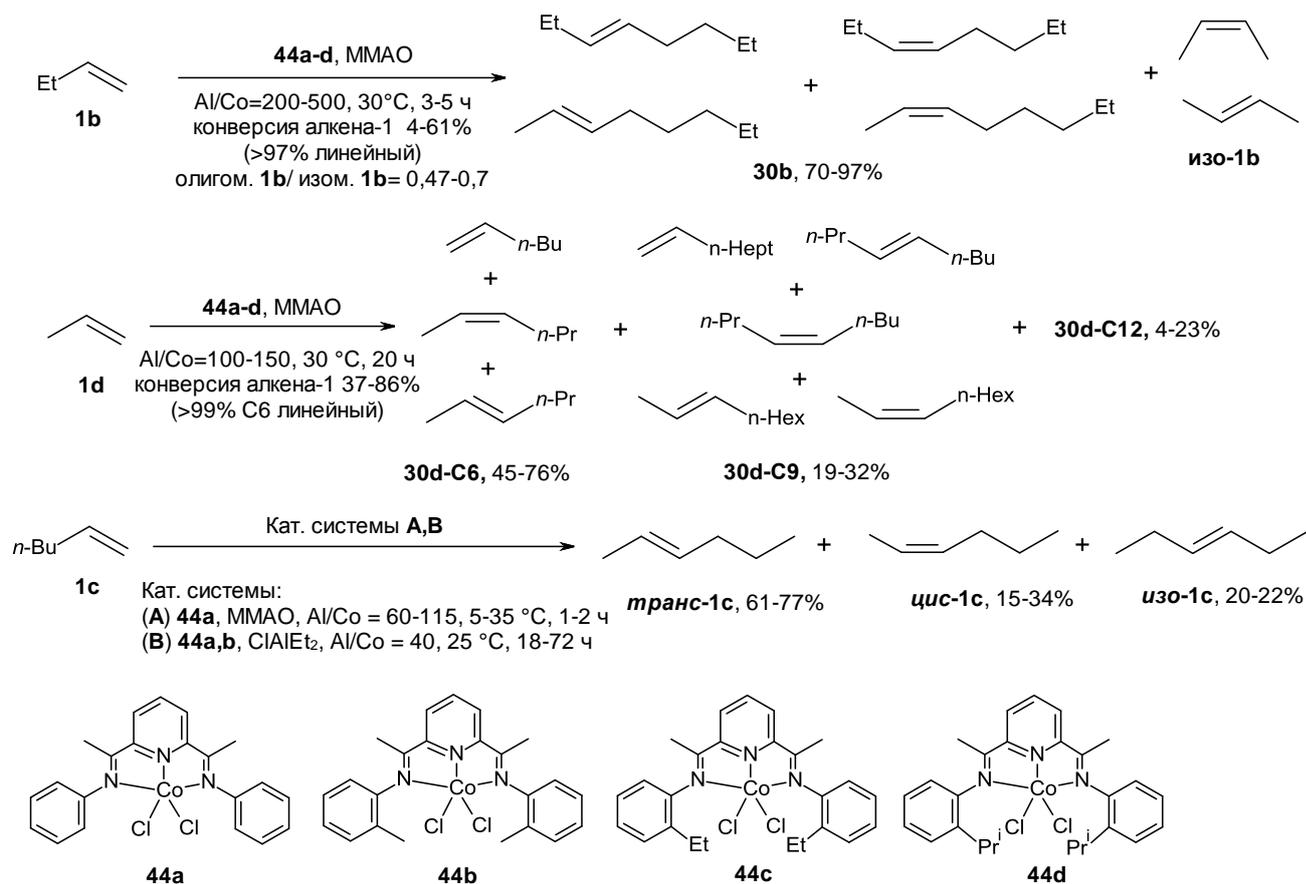


Схема 1.11

Следует отметить, что использование смешанного этиленового комплекса Co **44e** в присутствии В-органического активатора (HBArF) при соотношении [Co]:[B]:[алкен-1] = 1:0,81:670 за 3,5 ч при 25 °C приводило к образованию винилиденных димеров по типу «голова к хвосту» с выходами 66-80% в отличие от постметаллоценовых катализаторов **44a-d** [25] (Схема 1.12). Кроме того, в реакции образуются линейные терминальные алкены **1t** с выходом до 14%, предположительно за счет процессов изомеризации в промежуточных алкильных комплексах Co.

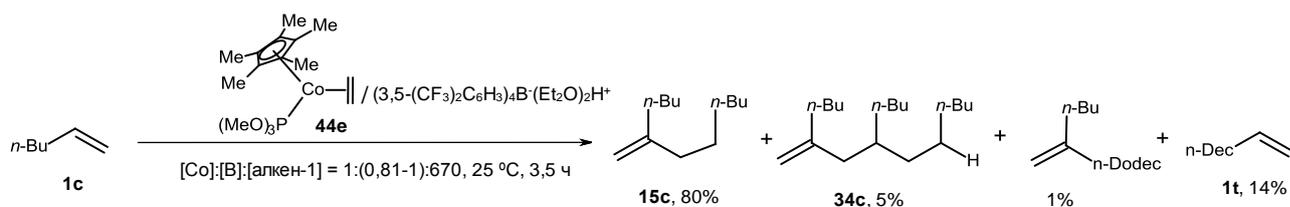


Схема 1.12

Было установлено, что разветвленные α -олефины под действием металлоценов Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}$ (**5a**), Zr (**5b**), Hf (**35**)) или $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ (**45**) и MAO при соотношении $[\text{M}]:[\text{MAO}] = 1:581$ димеризуются с высокой региоселективностью при 20 °C в толуоле за 3-142 ч (Схема 1.13) [17]. Наибольшую активность и региоселективность проявил комплекс $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ (**44**), в присутствии которого происходило образование димеров **15v-y** с выходами до 100%. 3-Метил-1-бутен (**1f**) и 3-метил-1-пентен (**1u**) образовывали димеры с выходами 11% и 19%, а также олигомерные продукты **34f** и **34u**, соответственно.

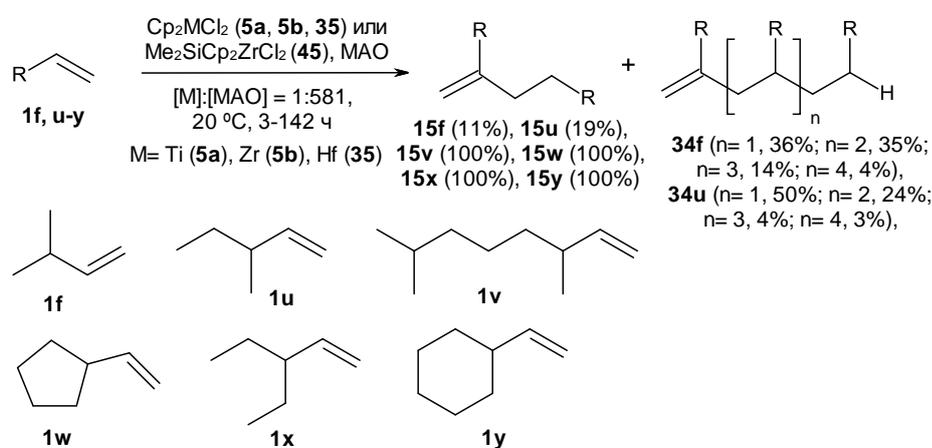


Схема 1.13

В работе [56] было показано, что под действием каталитической системы на основе $\text{WCl}_6/\text{R}'\text{NH}_2/\text{R}''_3\text{N}/\text{EtAlCl}_2$, полученной *in situ* при мольном соотношении $[\text{W}]:[\text{R}'\text{NH}_2]:[\text{R}''_3\text{N}]:[\text{EtAlCl}_2]:[\text{алкен-1}] = 1:(1-4):(0-4):12:(834-5000)$, α -олефины **1c, e, g, h, z** димеризуются по типу «хвост к хвосту», давая метил-разветвленные продукты (**46c, e, g, h, z**) (Схема 1.14). Благодаря оптимальному выбору алюминийорганического активатора (EtAlCl_2) и растворителя (PhCl) селективность в направлении димеризации составила >99% при конверсии алкена 80%. Обнаружено, что присутствие Cl в составе АОС имеет большое значение для реакции инициирования, благодаря тому, что в ходе процесса происходит образование биметаллических каталитически активных центров с мостиковыми связями W-Cl-Al.

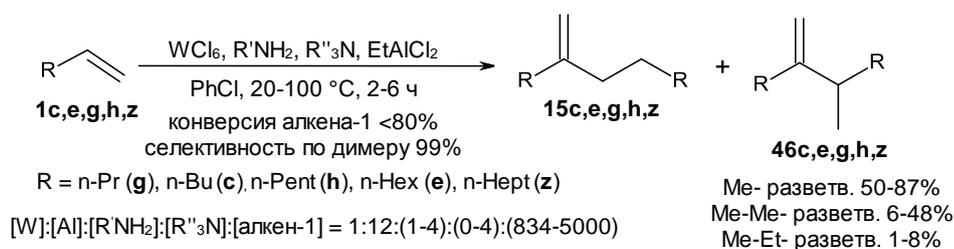


Схема 1.14

В присутствии постметаллоценовых комплексов Zr и Hf с аминокислотными [ONNO]-лигандами и нейтрального активатора $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 65-85 °C за 4 ч и соотношении реагентов [металлоцен]:[B]:[гексен-1] = 1:1,1:100 получены низкомолекулярные олигомерные продукты, в том числе димеры гексена-1 с высоким выходом (73-97%) и селективностью ($\geq 98\%$) (Схема 1.15) [57]. Hf-катализаторы **47d-f** показали меньшую активность в отличие от циркониевых аналогов, но большую селективность в направлении димеризации. Кроме того, молекулярно-массовое распределение продуктов, полученных в присутствии гафниевого катализатора, не соответствовало распределению Шульца-Флори [58].

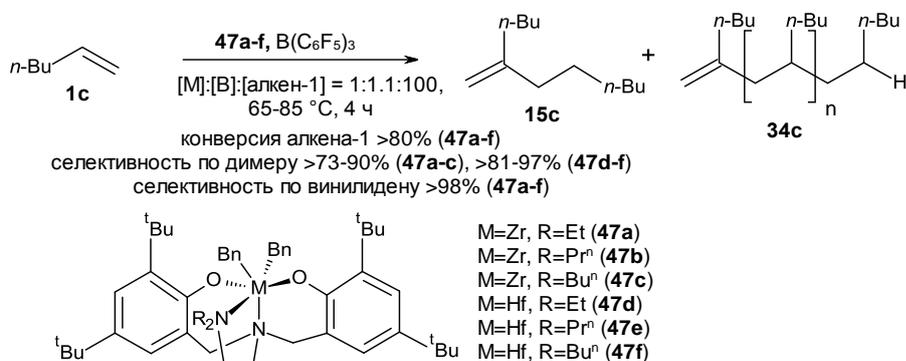


Схема 1.15

В работе [59] был разработан высокорегioseлективный метод олигомеризации гексена-1 (**1c**) и октена-1 (**1e**) при относительно низких загрузках катализатора (0,0019-0,0075 мол.%) с использованием комплексов Zr с арилзамещенными бис(фенолятными) лигандами [OSSO]-типа (**48a,b**) в присутствии модифицированного метилалюмоксана dMMAO («dried» MMAO) (Схема 1.16). В ходе проведения реакции при 25-40 °C и соотношении реагентов

$[Zr]:[Al]:[алкен-1] = 1:(100-300):(13350-53500)$ за 1 ч были получены преимущественно димеры с концевыми винилиденовыми группами (74-91%) и тримеры (8-11%). Значения TOF можно было регулировать путем изменения структуры арильного заместителя R_1 в *орто*-положении фенолятного фрагмента [OSSO]-лиганда и количества используемого dMMAO. Наибольшая частота оборотов TOF (до 11100 ч^{-1}) наблюдалась в случае использования фенилзамещенного прекатализатора **48a**. Низкую конверсию алкенов (10-77%) в присутствии **48a,b** авторы объяснили дезактивацией активных частиц Zr-H в ходе олигомеризации.

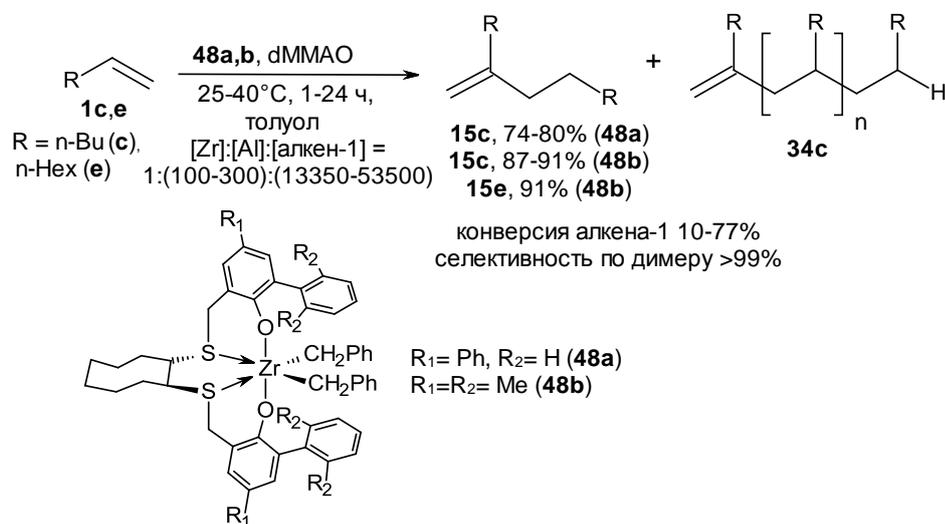


Схема 1.16

В работах [5, 21, 52, 60-62] с использованием каталитических систем на основе различных цирконоценов (**5b**, **46-64**) с циклопентадиенильными, инденильными, флуоренильными лигандами, в том числе *анса*-связанных, а также «гетероценов», активированных AlBu_3^i , Et_2AlCl и метилалюмоксаном, были получены димеры и олигомеры терминальных алкенов различной структуры (Схема 1.17). Системы на основе циклопентадиенильных комплексов Cp_2ZrCl_2 (**5b**), $(\text{Me}_2\text{C})_2\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (**49**), $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (**50**) и $\text{OSiMe}_2\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (**51**) при соотношении исходных компонентов $[Zr]:[\text{AlBu}_3^i]:[\text{MAO}]:[\text{Et}_2\text{AlCl}]:[алкен-1] = 1:20:10:2:(200-2000)$ в среде гептана за 4 ч при 60-120 °C катализировали регио- и хемоселективное образование димеров α -олефинов по типу «голова к хвосту» с

выходами 82-94% и 100% конверсией алкена [52, 61]. Олигомеры α -олефинов (гексен-1, октен-1 и децен-1) получены в реакциях, катализируемых цирконоценами **52**, **53**, **54**, **60** и алюминийорганическими сокатализаторами в соотношении $[\text{Zr}]:[\text{AlBu}^i_3]:[\text{MAO}]:[\text{алкен-1}] = 1:20:10:2000$ [21, 52, 60, 62]. В этих же условиях в присутствии комплекса $\text{CpIndZr}_2\text{Cl}_2$ (**56**) выход димера гексена-1 уменьшился до 40-52%, а выход олигомеров увеличивался до 55-57% [21,62]. Высшие олигомеры гексена-1 с $M_w = 3900$ Да были получены в реакции, катализируемой комплексом $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**57**) [21]. Значения TOF составили $(1-2,4) \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ при использовании **58** и **59** в качестве катализаторов олигомеризации алкенов **1c,e,r,z** [52].

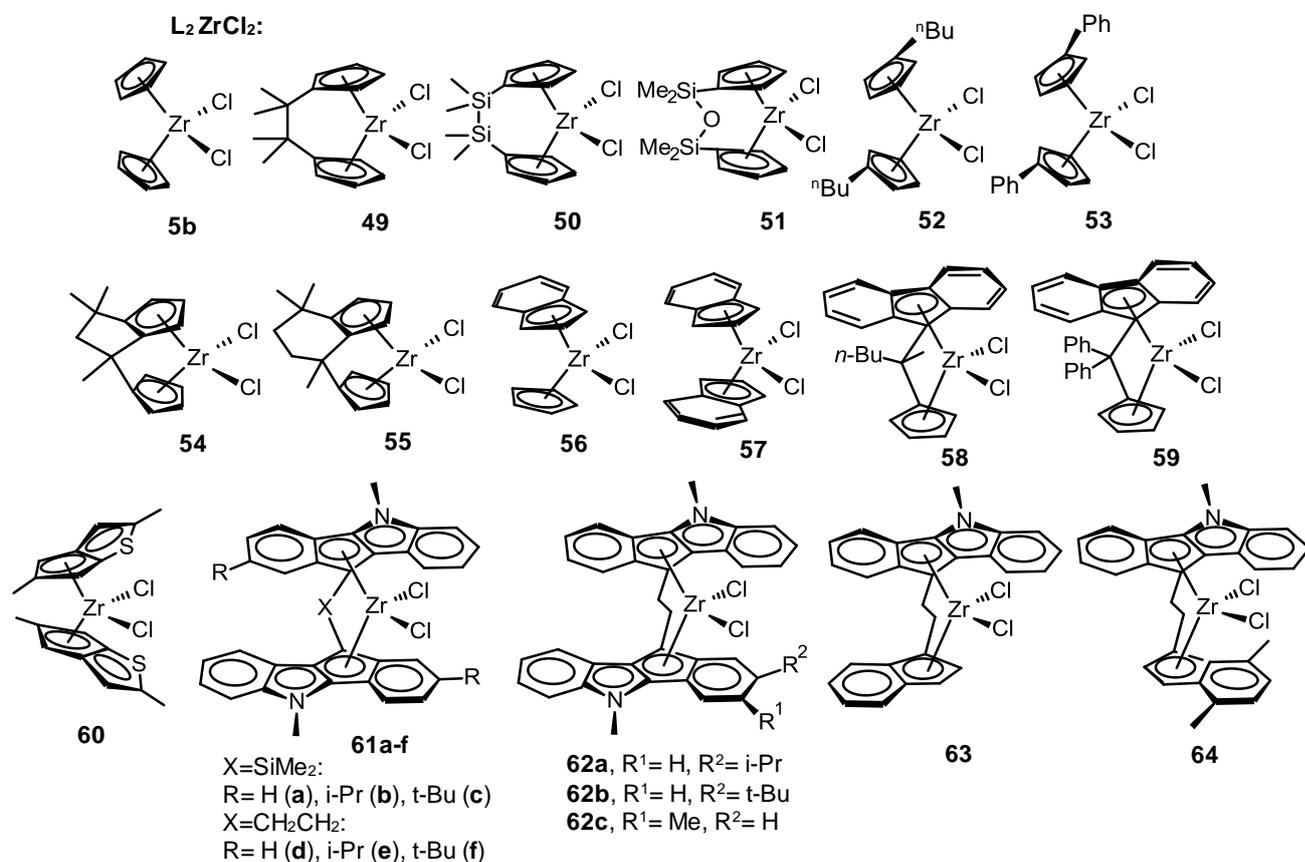
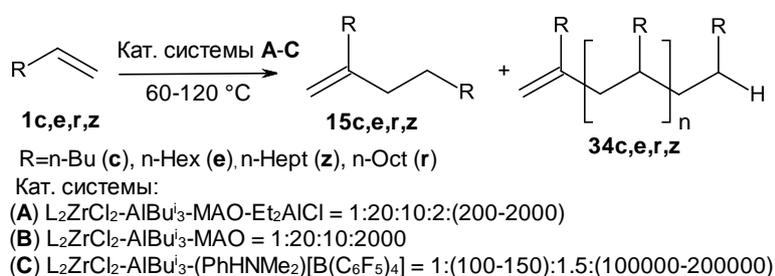


Схема 1.17

Исходя из литературных данных [62, 65-68], авторами работы [21] в качестве каталитически активного центра реакции димеризации α -олефинов был предложен Zr,Al- комплекс **A** (Схема 1.18), образующийся через ряд стадий в реакции Cp_2ZrCl_2 с AlBu_3^i . Промежуточные комплексы были стабилизированы анионом CMAO^- [69]. Избыток АОС (MAO или AlBu_3^i) увеличивал содержание неактивного дигидридного комплекса **B**. Согласно схеме 1.18 каталитически активный центр **A** координировал молекулу алкена по Zr-H связи с образованием алкильных комплексов **A1**, дальнейшее алкилирование которых приводило к соединениям типа **A2**. Наличие атомов Cl в комплексе **A2** делало преимущественным процесс β -гидридного переноса на атом Zr, а не координацию третьей и последующих молекул субстрата (рост цепи). В результате β -гидридного переноса на атом Zr происходило образование молекулы димера и каталитически активного центра **A**.

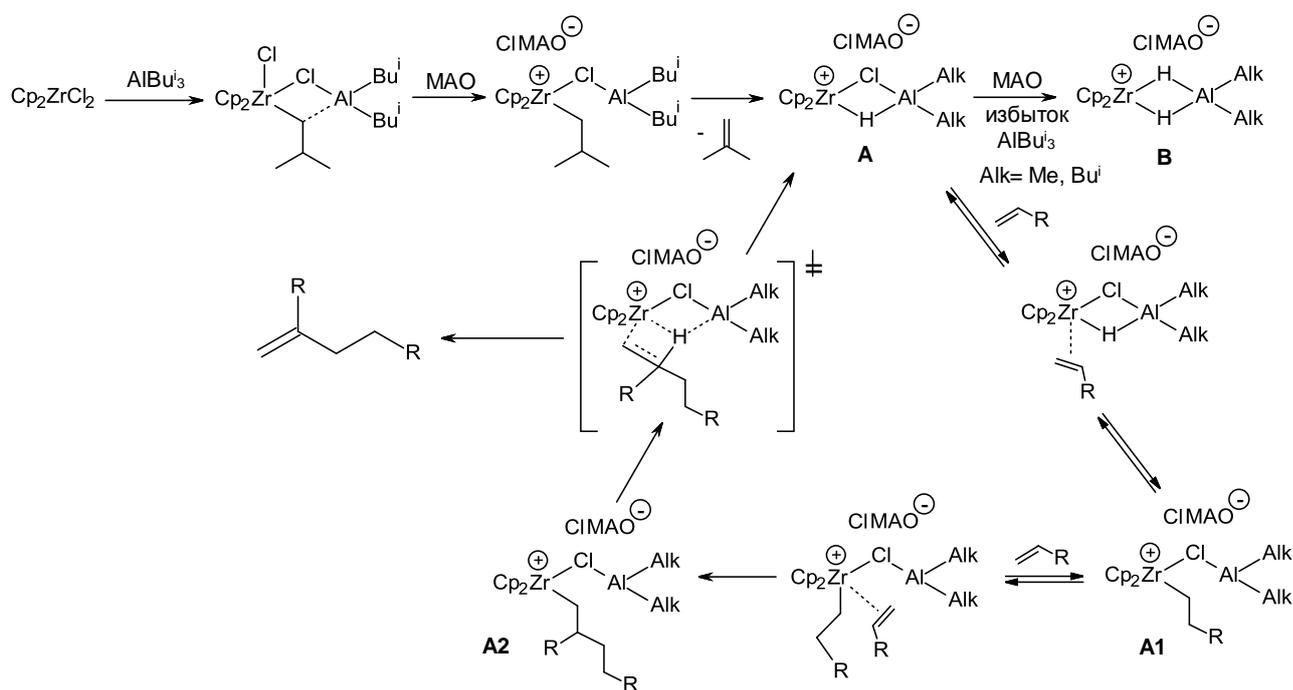


Схема 1.18

Таким образом, атом хлора способствовал быстрому высвобождению димера α -олефина из **A2**. Промежуточное соединение **B** являлось электрофильным и достаточно стерически открытым для олигомеризации α -олефина. Наблюдаемое увеличение селективности реакции в направлении

димеризации после обработки реакционной смеси Et_2AlCl можно объяснить превращением **B** в **A** (Схема 1.18). Таким образом, селективность реакции в направлении димеризации α -олефинов в значительной степени зависела от соотношения каталитически активных центров **A** и **B**.

С целью подтверждения предлагаемого механизма в работе [60] было осуществлено DFT моделирование стадии инициирования реакции димеризации и олигомеризации пропена с участием Zr,Al-комплексов на уровне M-06x/DGDZVP. В результате построены профили реакций олигомеризации пропена, катализируемой катионом $[\text{Cp}_2\text{ZrH}]^+$ **I-0** и катионными биметаллическими комплексами состава $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})\text{AlR}_2]^+$ (X= H, Cl и Me, R = Me и Buⁱ) **I-0X** (Схема 1.19), а также рассчитаны энергии активации для двух путей реакции: образования винилиденового димера пропена через **TS-4** и роста цепи через **TS-5** (Схема 1.20).

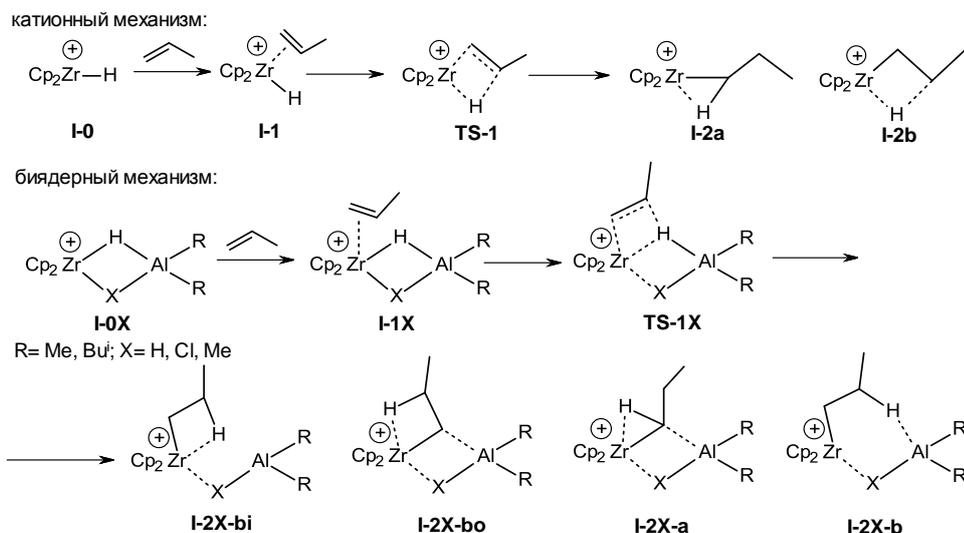


Схема 1.19

Сравнение профилей реакций для традиционных одноядерных $[\text{Cp}_2\text{Zr-алкил}]^+$ и двухядерных $[\text{Cp}_2\text{Zr-алкил}(\text{R}_2\text{AlX})]^+$ частиц продемонстрировало качественное различие между механизмами. Без координации R_2AlX олигомеризация являлась предпочтительным путем реакции. При X = H образовывались высокостабильные β -агостические комплексы **I-2X-bo**, в результате чего реакции замедлялись. Если X = Cl, образование винилиденовых

димеров становилось основным направлением реакции. Переходные состояния β -H элиминирования в **TS-4X** ($X = \text{H}, \text{Cl}$) демонстрировали явный согласованный эффект Zr-Al. Если $X = \text{Me}$, то в процессе β -H элиминирования в **TS-4** не было существенной разницы (Схема 1.20). Результаты DFT-моделирования коррелировали с данными, полученными в ходе экспериментального исследования реакции олигомеризации гексена-1.

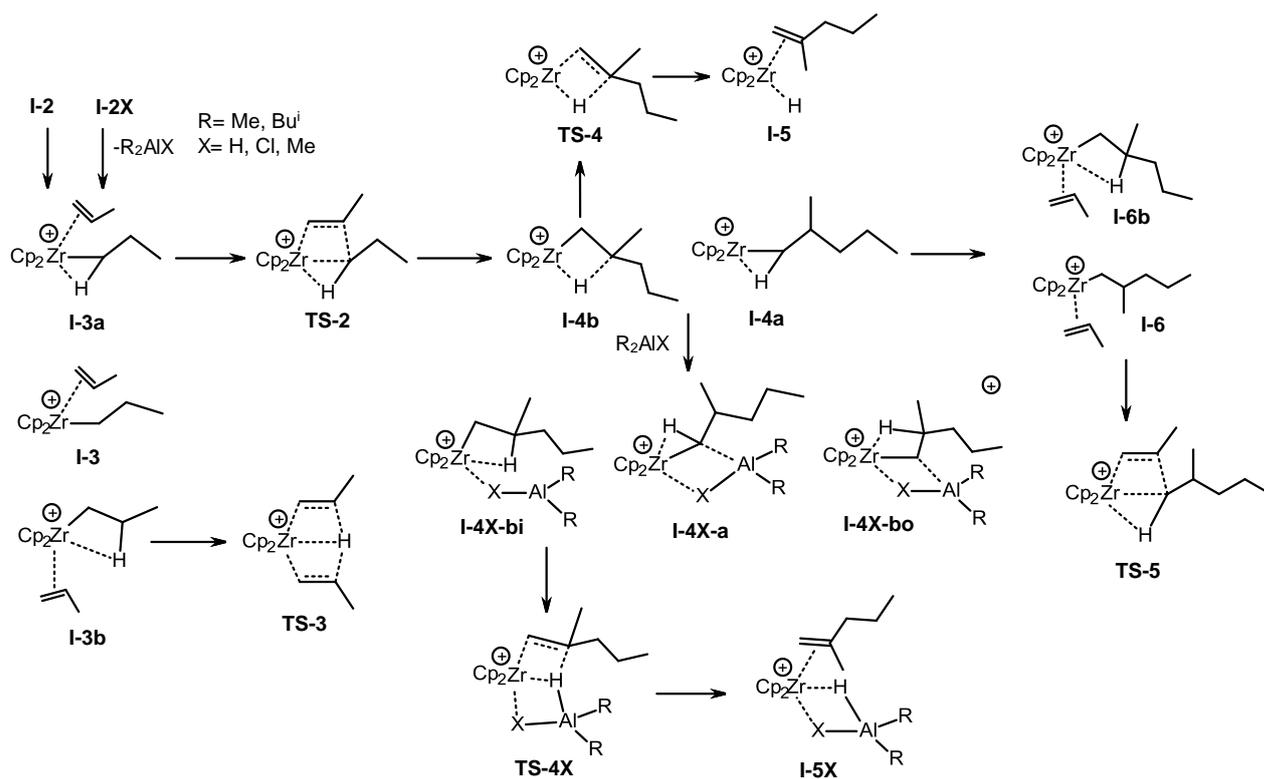


Схема 1.20

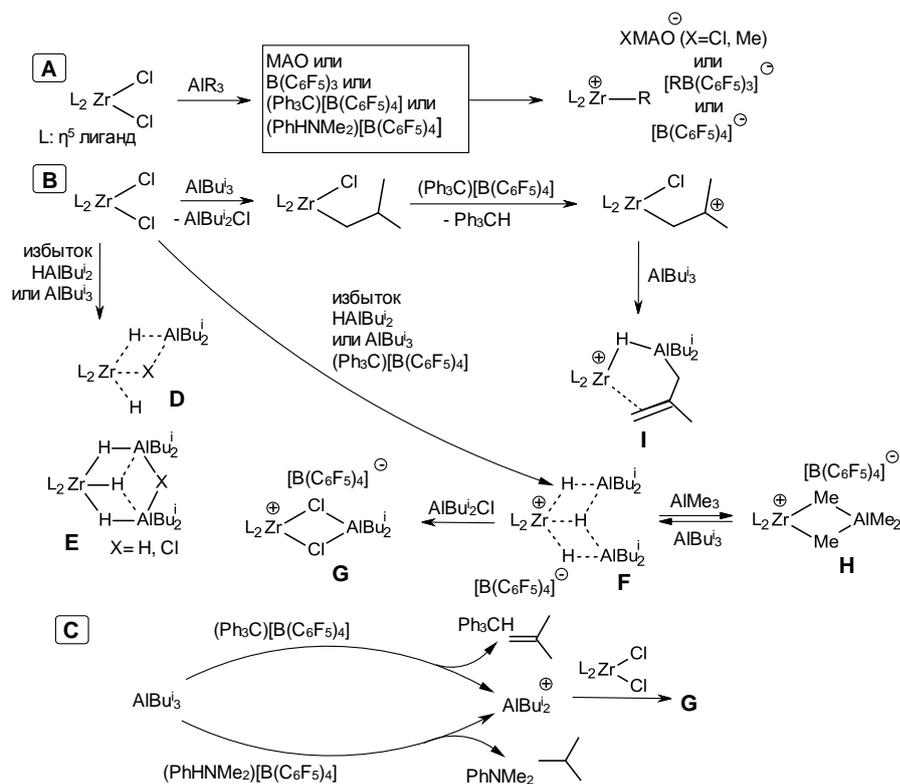
Гетероценовые комплексы Zr **60**, **61a-f** в сочетании с AlBu_3^i и ММАО-12 катализировали олигомеризацию децена-1 в атмосфере водорода при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MAO}]:[\text{алкен-1}] = 1:10:75:50000$ и $80-100\text{ }^\circ\text{C}$ (Схема 1.17) [63]. Конверсия децена-1 составила 99% в присутствии **61a** при $80\text{ }^\circ\text{C}$ за 4 ч. Реакция проходила с образованием маловязких олигомеров. Повышение температуры до $100\text{ }^\circ\text{C}$ приводило к росту содержания димера децена-1 до 28%. Однако, среди изученных комплексов гетероцен **61f** оказался наиболее эффективным катализатором синтеза маловязких олигомеров децена-1. Использование активатора $(\text{PhHNMe}_2)[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ при соотношении

$[Zr]:[Al]:[B]:[\text{алкен-1}] = 1:150:1,5:200000$ и 1 атм H_2 и 80-110 °С позволило увеличить выход (до 63%) наиболее ценных тример-тетрамерных фракций олигомеров алкена с конверсией >99% в случае комплексов **61f**.

Несимметричные комплексы **62a-c**, **63**, **64** под действием $AlBu^i_3$ в присутствии H_2 (1 бар) и активатора $(PhHNMe_2)[B(C_6F_5)_4]$ при соотношении $[Zr]:[Al]:[B]:[\text{алкен-1}] = 1:100:1,5:100000$ и 100 °С через 3 ч катализировали образование легких олигомеров децена-1 с конверсией 86-99% (Схема 1.17) [64]. Постепенное снижение температуры реакции по мере расходования децена-1 вызывало снижение содержания димеров (до 10 %) и увеличение доли олигомеров (до 84 %) в продуктах реакции.

Процесс образования катионных гидридных комплексов и их возможное участие в реакции полимеризации, катализируемой цирконоценами, был рассмотрен в работе [63]. Традиционный механизм предполагал участие активных каталитических частиц в виде алкилциркониевых катионов L_2Zr-R^+ ($L_2 = \eta^5$ -лиганды), стабилизированных $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[B(C_6F_5)_3R]^-$ или противоионами ХМАО⁻ ($X = Cl, Me$) (Схема 1.21A) [10, 70-73]. Реакция L_2ZrCl_2 с $AlBu^i_3$ приводит к образованию алкилхлорида цирконоцена $L_2Zr(Cl)Bu^i$ [67, 74-76]. В случае избытка $AlBu^i_3$ или $HAiBu^i_2$ в системе были идентифицированы различные нейтральные гидридные Zr,Al-комплексы **D**, **E**, представленные на схеме 1.21B [66, 68, 76-79]. В присутствии перфторарилборатов формировался катионный гидридный биметаллический комплекс **F** (Схема 1.21B) [80]. Под действием избытка $ClAlBu^i_2$ катион **F** переходил в дихлоридный Zr,Al- комплекс **G** [80], который, как показано ранее, был получен в результате реакции L_2ZrCl_2 с R_2Al^+ [80-83]. Комплекс **G** был выделен и охарактеризован с помощью ЯМР и рентгеноструктурного анализа [63]. Катионный гидридный комплекс **F** неспособен к координации и внедрению α -олефинов [84]. Образование активного по отношению к алкену комплекса **H** $[L_2Zr-(\mu-R)_2-AlR_2]^+$ в данном случае было затруднено из-за использования значительного избытка $AlBu^i_3$, который снижал способность формировать мостиковые связи Zr-($\mu-R$)₂-Al в случае Bu^i групп [85], и более высокой стабильности гидридного комплекса **F** по сравнению с **H** [80, 86].

К активным по отношению к α -олефинам частицам авторы [63] отнесли в данном случае интермедиат $[L_2Zr-(\mu-H)_2-AlMe_2]^+$ и алкенилгидридные $Zr-(\mu-H)-Al$ комплексы **I**, полученные в присутствии избытка АОС ($AlBu^i_3$) (Схема 1.21В). Однако, в работах [67, 76] отмечалось, что комплексы, подобные **I**, были неактивными при полимеризации алкенов.



В ходе рассмотрения механизма олигомеризации (координация алкена, рост цепи и обрыв цепи, включающий стадии β -H переноса и β -H отщепления), авторами [64] отмечается, что в случае гетероценов, на заключительной стадии реакции, когда большая часть мономера израсходована, превалируют процессы β -H переноса и β -H отщепления, которые приводят к накоплению в продуктах димеров C_{20} (Схема 1.22). Для гетероценовых катализаторов отщепление β -гидридного атома может быть облегчено за счет координации R'_2AlCl к Zr. На конкурирующие процессы роста и обрыва цепи влияют как стерические, так и электронные факторы η^5 -лиганда. Отмечается, что электронодонорные заместители в составе лиганда гетероценового комплекса уменьшают

электрофильность атома Zr и, следовательно, вызывают снижение каталитической активности, например, в случае **61f** по сравнению с **62a** и **62b**. В то же время более низкая электрофильность Zr (**61f**) или стерические затруднения (например, в случае **63** или **64**) лиганда затрудняли, по-видимому, β -гидридный перенос, что обеспечивало более высокие выходы ценных олигомеров C30+ или C50+.

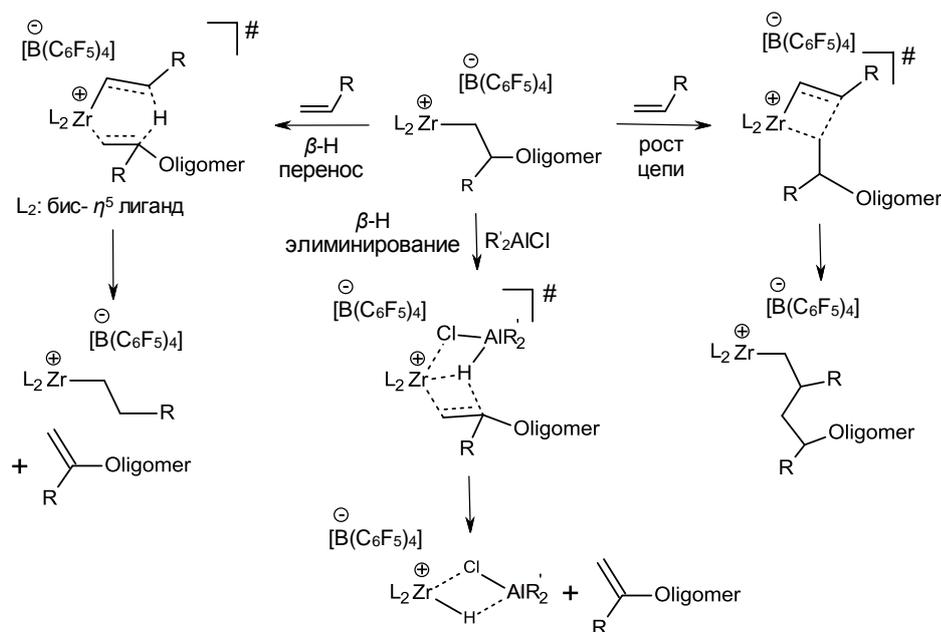


Схема 1.22

В работе [87] сообщалось об олигомеризации алкенов **1c,e,r,t,aa** (гексена-1, октена-1, децена-1, додецена-1, тетрадецена-1) под действием катализатора Ph₂Si(Cp)(9-Flu)ZrCl₂ (**65**) в присутствии MAO при соотношении Al/Zr = 1:200 и при 60 °C за 3 ч реакции (Схема 1.23). Данная система показала активность на уровне 131-155 кг·мол_{Zr}⁻¹·ч⁻¹ (PDI = 2,06-2,25). Согласно спектрам ЯМР ¹H и ¹³C олигомеры представляли собой региоизомерные продукты с концевой винилиденовой (**34c,e,r,t,aa**) и внутренней двойной связью (**66c,e,r,t,aa**).

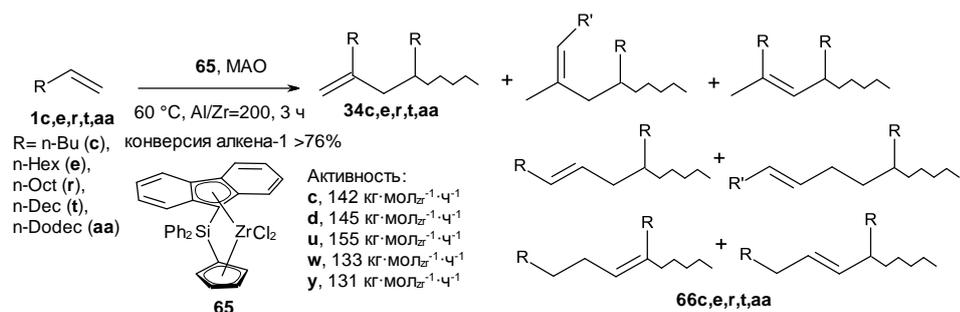


Схема 1.23

В работе [88] авторами отмечалось, что терминальные алкены **1c,e,r** под действием металлоценовых катализаторов (**5b**, **38**, **67**, **68**) и MAO при соотношении реагентов $[\text{Zr}]:[\text{MAO}]:[\text{алкен-1}] = 1:(50-300):(289-2600)$ и при 70-100 °C за 3-4 ч переходили в димеры (**15c,e,r**) с конверсией до 89% (Схема 1.24). Катализаторы **37** и **68** проявили наибольшую активность в реакции олигомеризации. Комплекс **68** показал превосходную селективность в направлении образования димеров. Димеры **15c,e,r** переводили в тетрамеры (**69c,e,r**) с выходом до 89% под действием системы $\text{TiCl}_4\text{-Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$.

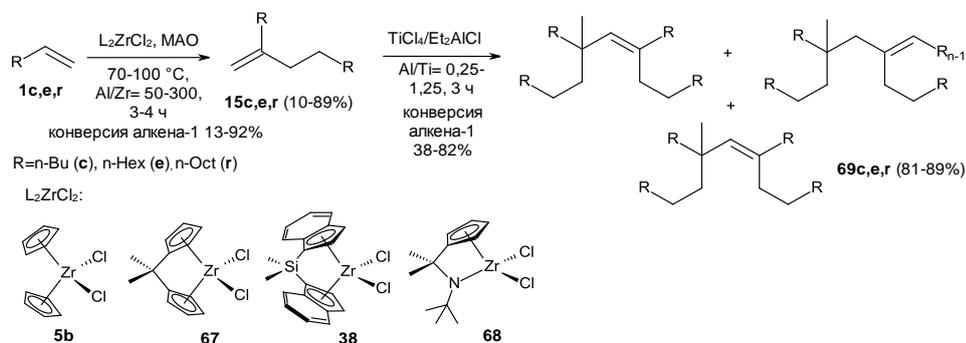


Схема 1.24

На основании структурного анализа димеров децена-1 авторами был предложен механизм катализируемой металлоценами реакции димеризации [88]. Схема образования ненасыщенных продуктов (структуры **A-C**) и насыщенной структуры (структура **D**) (Схема 1.25) подразумевает осуществление β -H переноса в катионных металлалкильных центрах и перенос цепи на атом непереходного металла (Al), соответственно. Винилиденовая группа ($-\text{C}=\text{CH}_2$) (структура **C**) сформировалась за счет 1,2-координации алкена с $[\text{Cp}_2\text{ZrH}]^+$ и последующего β -H

элиминирования продукта. Тризамещенная винильная группа ($-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$) (структуры **A** и **B**) возникла в результате 1,2-координации алкена, перегруппировки катиона и β -H элиминирования.

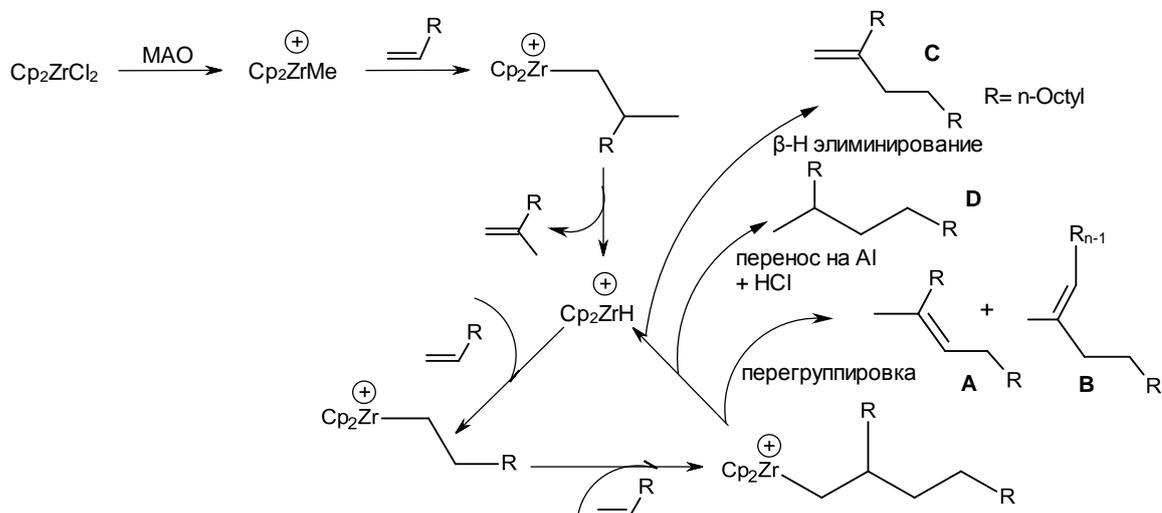


Схема 1.25

В работе [89] показано, что децен-1 олигомеризуется под действием пост-металлоценовых комплексов IV подгруппы – $[\text{M}\{2,2'-(\text{OC}_6\text{H}_2-4,6-\text{tBu}_2)_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}\}(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ **70a-c** ($\text{M} = \text{Ti}$ (**a**), Zr (**b**), Hf (**c**)) в сочетании с активатором $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ при соотношении $[\text{M}]:[\text{B}]:[\text{децен-1}] = 1:(0,25-1,5):11152$ и $80-120\text{ }^\circ\text{C}$ за 3 ч. Активность каталитической системы составила $362-484 \text{ Г}_{\text{олигомер}} \cdot \text{ммоль}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Полученные олигомеры обладали высокой тактичностью (mm+rr) 88,5% (Ti), 87,3% (Zr), 86,8% (Hf), молекулярной массой на уровне $\text{M}_\text{N} = 445-608 \text{ г/моль}$ и $\text{PDI} = 1,13-1,30$. Состав олигомеров был неоднородным: в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C наблюдались сигналы винилиденовых фрагментов $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (**34r**, δ_H 4,7-4,8 м.д.), дизамещенных винильных групп $\text{RCH}=\text{CHR}'$ (**71r**, **72r**, δ_H 5,3-5,5 м.д.), тризамещенных винильных групп $\text{RCH}=\text{CR}'\text{R}''$ (**73r**, **74r**, δ_H 5,2 м.д.) и винильных фрагментов $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (δ_H 4,9-5,6 м.д.) региоизомерных продуктов (Схема 1.26).

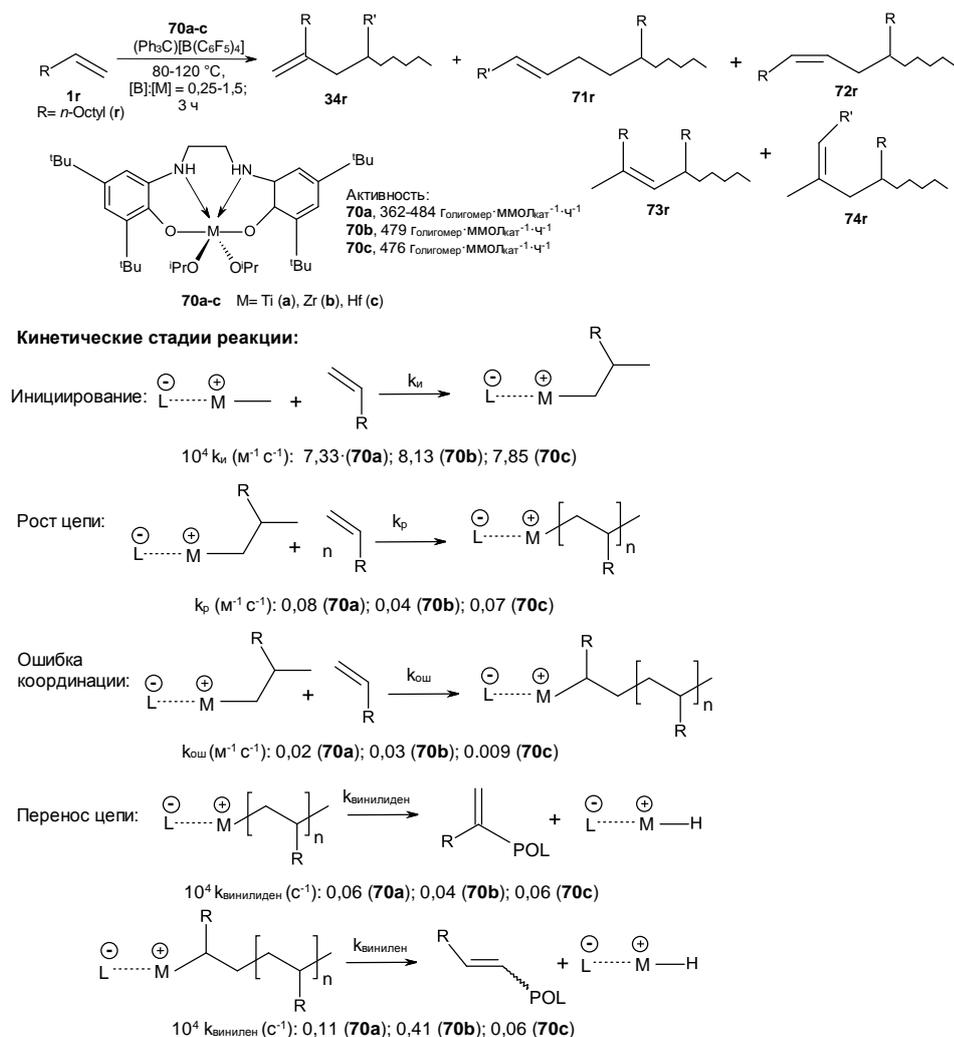


Схема 1.26

Авторы работы [89] исследовали кинетику реакции олигомеризации децена-1, катализируемой **70a-c** (Схема 1.26). Установлено, что константа скорости инициирования (k_i) в присутствии комплекса **70b** оказалась больше, чем у **70a** и **70c** (Схема 1.26). Следует отметить, что значение k_i было обратно пропорционально молекулярной массе олигомерного продукта. Таким образом, катализатор с высоким значением k_i давал олигомеры с низкой молекулярной массой. Каталитическая система на основе Ti показала более высокую скорость роста цепи по сравнению с системами на основе Zr и Hf. Более того, стадия инициирования реакции оказалась медленнее стадии роста цепи. Уменьшение констант роста цепи k_p в ряду Ti>Hf>Zr связано с электронной природой металлических центров. Скорость образования винилиденового продукта не зависела от концентрации децена-1, тогда как скорость образования продукта с

внутренней двойной связью имела первый порядок по концентрации мономера [89]. С использованием первоначальных расчетных констант скорости инициирования k_i , были рассчитаны $k_{\text{винилиден}}$ и $k_{\text{винилен}}$, где $k_{\text{винилен}} > k_{\text{винилиден}}$ в 2-10 раз. Степень участия катализатора в реакции составляла 40-60%. Обрыв цепи происходил в результате переноса цепи на мономер и реакции β -Н элиминирования (Схема 1.26) [89].

Олигомеризация пропилена (**1d**) в присутствии MAO и комплексов **5b**, **16**, **57**, **82-86** проходила с образованием продуктов винилиденового типа (Схема 1.27). Так, в работе [90] показано, что в каталитической системе (*R*)- $C_2H_4(IndH_4)_2ZrMe_2$ (**75**)-MAO (при $[Zr]:[Al] = 1:9$ масс. соотн.) при концентрации пропилена 2,4 моль/л в присутствии водорода ($P_{H_2} = 1-4$ бар) при 0 °С в среде толуола за 72 ч образуются жидкие гидрированные изотактические (>90mmmm%) олигомеры пропена (**76**, **77**) (Схема 1.27) массой 288,5 г.

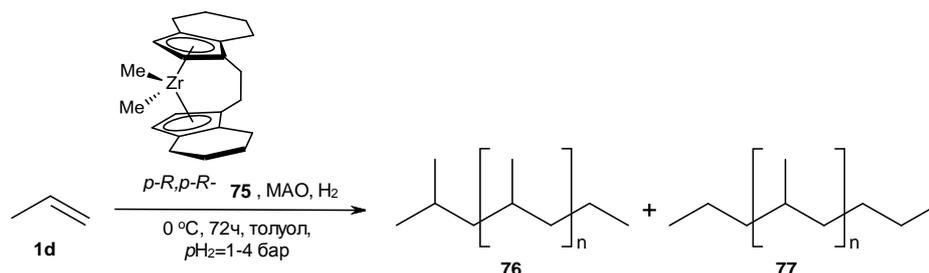


Схема 1.27

Катионные частицы состава $[(C_5Me_5)_2MMe(THT)]^+[BPh_4]^-$ (THT = тетрагидротиофен; M = Zr, Hf) (**82**) в N,N-диметиланилине катализировали олигомеризацию пропена ($P_{C_3H_6} = 1$ бар), давая соответствующий продукт с выходом до 95% при TON равным 26 моль_{C_{3H₆}·моль_{Zr}⁻¹·мин⁻¹ в случае использования комплекса Zr **82a**. В присутствии комплекса Hf **82b** были получены димер – 4-метил-1-пентен (**78d**) и тример – 4,6-диметил-1-гептен (**79d**) с выходами 72% и 24%, соответственно [91, 92] при значении TON = 3 моль_{C_{3H₆}·моль_{Zr}⁻¹·мин⁻¹ (Схема 1.28).}}

Эффективным катализатором димеризации пропилена (**1d**), обеспечившим выход целевого продукта на уровне 99%, оказался комплекс *рац*-

$C_2H_4(IndH_4)_2ZrCl_2$ (**83**) в сочетании с MAO при соотношении $[Zr]:[Al] = 1:200$, при $60\text{ }^\circ\text{C}$ и скорости подачи мономера 50 ммоль/ч [93] (Схема 1.28).

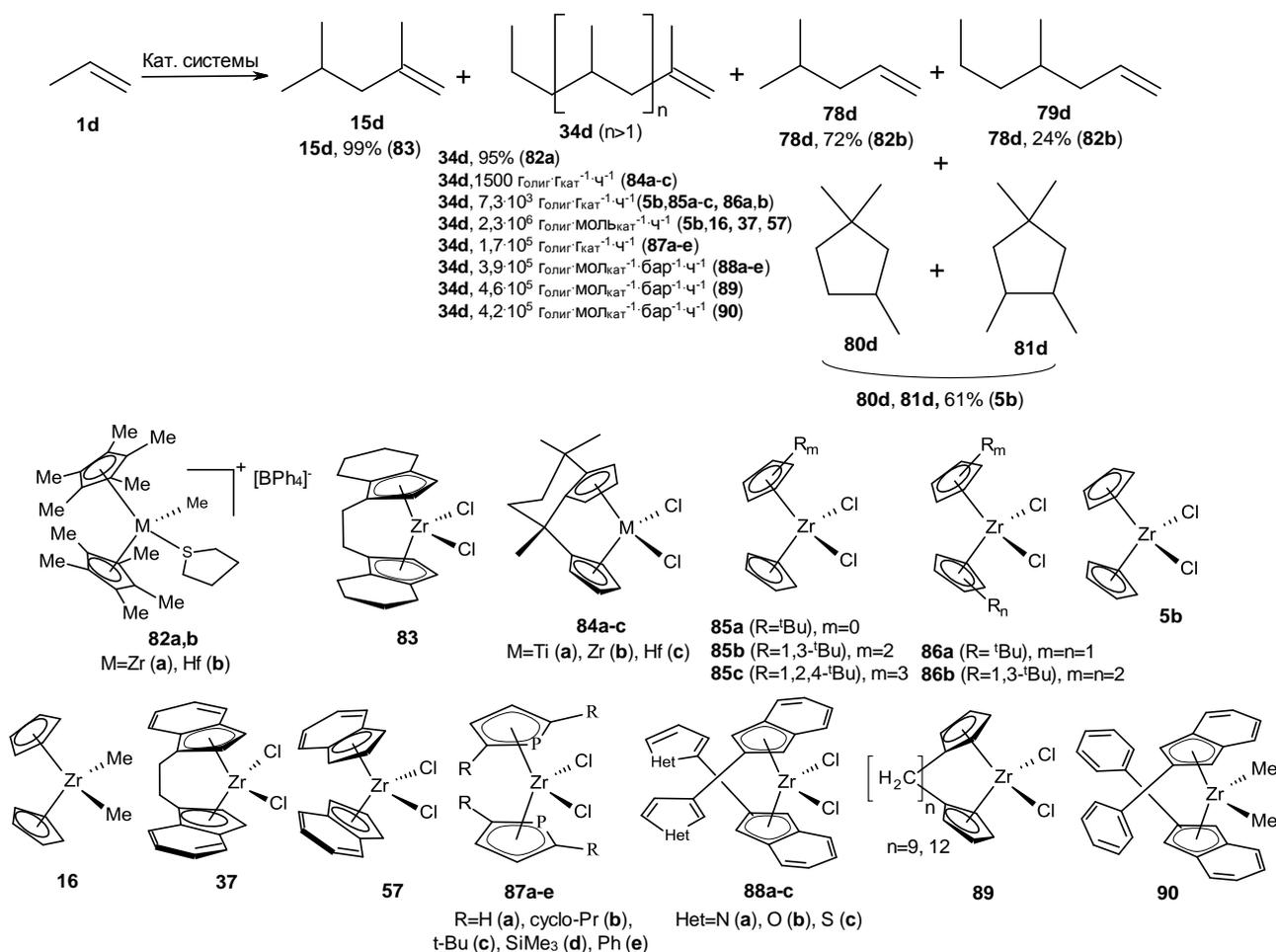


Схема 1.28

Анса-металлоценовые комплексы **84a-c** [94] в присутствии MAO (соотношение $[M]:[Al] = 1:(569-1706)$) при температурах от -50 до $-5\text{ }^\circ\text{C}$ катализировали образование пропиленовых олигомеров **34d** с активностью $300-1300\text{ Г}_{\text{олигомер}}\text{Г}_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$ ($M_N = 10000-670000$, **84a**). Комплекс **84b** показал активность на уровне $17-1500\text{ Г}_{\text{олигомер}}\text{Г}_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$ ($M_N = 1900-25000$), тогда как **84c** – $41\text{ Г}_{\text{олигомер}}\text{Г}_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$ ($M_N = 850$) (Схема 1.28).

В результате олигомеризации пропилена (**1d**) под действием катализаторов Cp_2ZrCl_2 (**5b**), $Cp(C_5H_4^tBu)ZrCl_2$ (**85a**), $Cp(C_5H_3^tBu_2)ZrCl_2$ (**85b**), $Cp(C_5H_2^tBu_3)ZrCl_2$ (**85c**), $(C_5H_4^tBu)_2ZrCl_2$ (**86a**) и $(C_5H_3^tBu_2)_2ZrCl_2$ (**86b**) при соотношении $[Zr]:[Al] = 1:1000$, при $50\text{ }^\circ\text{C}$ и $C_0(C_3H_6) = 1,75\text{ моль/л}^{-1}$ был получен продукт **34d** ($M_N = 470$

(**5b**), $M_N = 400$ (**85a**), $M_N = 960$ (**85b**), $M_N = 1100$ (**85c**), $M_N = 510$ (**86a**), $M_N = 510$ (**86b**) [95] (Схема 1.28). Активность катализаторов составила $(1,0-7,3) \cdot 10^3$ $\Gamma_{\text{олигомер}} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Другие соединения Zr, например, Cp_2ZrCl_2 (**5b**), Cp_2ZrMe_2 (**16**), EBIZrCl_2 (**37**), $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**57**), активированные MAO, катализировали олигомеризацию пропена при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:(300-3000)$, при 20-70 °С и давлении C_3H_6 1 или 5 бар [96]. Данные каталитические системы приводили к формированию олигомеров $\text{C}_6\text{-C}_{30+}$ с продуктивностью до $2,3 \cdot 10^6$ $\Gamma_{\text{олигомер}} \cdot \text{моль}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (Схема 1.28).

В ходе проведения реакции в присутствии комплексов с фосфорсодержащими лигандами $(\text{C}_4\text{PH}_2\text{-}2,5\text{-R}_2)_2\text{ZrCl}_2$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_4\text{PH}_2\text{-}2,5\text{-R}_2)\text{ZrCl}_2$ ($\text{R} = \text{H}, c\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{SiMe}_3, \text{Ph}$) (**87a-e**) в сочетании с MAO ($[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:500$) в среде толуола при 45 °С, $p = 600$ кПа происходило образование атактического полипропилена с $M_N = 450-20000$ [97] (Схема 1.28). Активность катализаторов составила $8 \cdot 10^3 - 1,7 \cdot 10^5$ $\Gamma_{\text{олигомер}} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Олигомеры пропилена были получены (Схема 1.28) в реакции, катализируемой 2-(5-метил-2-метилпирролил)-замещенным бисинденильным комплексом (**88a**) в сочетании с MAO при -20 °С, давлении 2 бар и соотношении реагентов $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:991$. Каталитическая система обладала активностью на уровне $5,9 \cdot 10^4$ $\Gamma_{\text{олигомер}} \cdot \text{мол}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ($M_w = 3600$). Комплексы с фурановыми и тиофеновыми заместителями в составе лиганда (**88b** и **88c**) в присутствии большого избытка MAO ($[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:(1589-1681)$) в этих же условиях приводили к олигомерным продуктам с $M_N = 720000$ (**88b**) и $M_N = 585000$ (**88c**), показывая активность на уровне $3,3 \cdot 10^5$ и $3,9 \cdot 10^5$ $\Gamma_{\text{олигомер}} \cdot \text{мол}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, соответственно [98].

Erker и соавт. [99] установили, что олигомеризация пропилена может осуществляться в присутствии катализатора $[(\text{CH}_2)_n(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ ($n = 9,12$) (**89**) и метилалюмоксана в толуоле (соотношение $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:(1470-1570)$) при 40 °С и давлении мономера 2 бар. Активность данной каталитической системы составила $3,3-4,6 \cdot 10^5$ $\Gamma_{\text{олигомер}} \cdot \text{мол}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (Схема 1.28).

Наряду с MAO была показана возможность применения AlBu^i_3 в качестве сокатализатора [100], который в сочетании с комплексом $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$ (**90**)

приводил к получению средневязких олигомеров с $M_w = 220000$ с активностью до $4,2 \cdot 10^5$ Г_{олигомер} · мол_{кат}⁻¹ · бар⁻¹ · ч⁻¹ при соотношении $[Zr]:[Al] = 1:(20-300)$ и давлении мономера 6 бар (Схема 1.28).

Образование циклических продуктов наблюдалось в системах на основе Cp_2ZrCl_2 (**5b**), этилалюмоксана или $AlEt_3$ ($[Al]:[Zr] = (100-200):1$) и пропилена (**1d**) при 150-160 °С (Схема 1.28) [101]. Основными продуктами реакции с выходом 61% являлись пятичленные карбоциклы – 1,1,3-триметилциклопентан (**80d**) и 1,1,3,4-тетраметилциклопентан (**81d**), а также C_6 - и C_9 -олигомеры (**15d**, **34d**).

В работах [102, 103] по изучению реакции олигомеризации пропилена, катализируемой $(CpMe_5)_2ZrCl_2$ (**36a**) или $(CpMe_5)_2HfCl_2$ (**36b**) в присутствии MAO, в результате анализа продуктов превращений было сделано предположение, что активными центрами, определяющими стартовые группы в начале роста цепи, могут являться интермедиаты, содержащие $[M]-H$ и $[M]-Me$ связи (Схема 1.29).

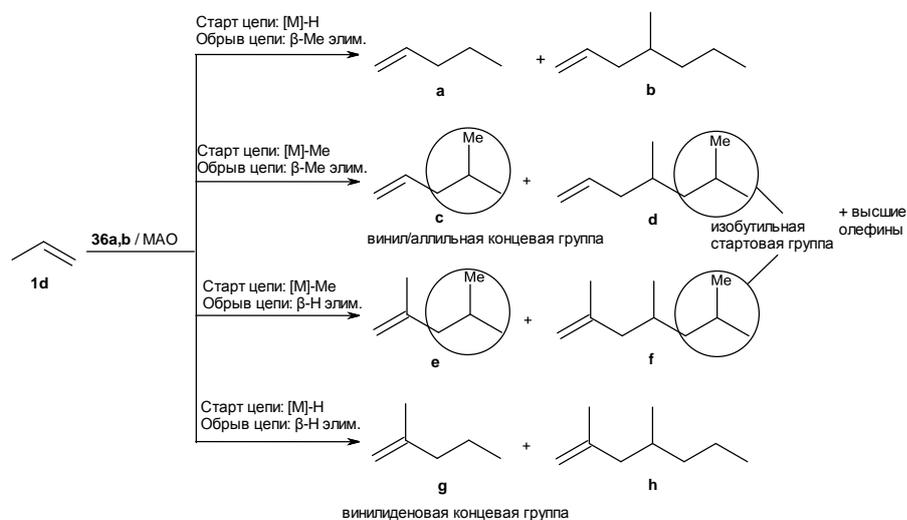


Схема 1.29

Таким образом, в литературе представлены обширные сведения по димеризации и олигомеризации алкенов под действием гомогенных каталитических систем на основе металлоценов и постметаллоценов. Как правило, в этих работах указывается ключевая роль металл-гидридных интермедиатов как каталитически активных центров. В связи с этим изучение

структуры и реакционной способности гидридных комплексов переходных металлов является актуальной задачей современной металлоорганической химии.

1.2 Строение каталитически активных центров реакций

1.2.1 Реакции алюминийорганических соединений с активаторами

Многими исследовательскими группами отмечалось, что образованию каталитически активных центров реакций олиго- и полимеризации алкенов предшествует взаимодействие активатора с алюминийорганическими соединениями. Например, в работе [104] обсуждалось образование смеси производных $AlR_{3-x}(C_6F_5)_x$ в реакции AlR_3 с В-содержащим активатором при нагреве и разных соотношениях Al/В. Мониторинг реакции $AlMe_3$ с $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ проводили в d_8 -толуоле при $60^\circ C$ за 4,5 ч. Авторы предположили, что взаимодействие $AlMe_3$ с $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ приводит к образованию промежуточного соединения $[AlMe_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, которое быстро распадается до $AlMe_2(C_6F_5)$ и $B(C_6F_5)_3$ (Схема 1.30). Обмен между последними приводил к дальнейшему замещению Me-группы в молекуле АОС на C_6F_5 - до конечных продуктов $Al(C_6F_5)_3$ и BMe_3 . Также в лигандный обмен с $AlMe_3$ вступал нейтральный $B(C_6F_5)_3$. Взаимодействие $Al(C_6F_5)_3$ с Cr_2ZrMe_2 при $-60^\circ C$ в CD_2Cl_2 приводило к образованию структуры $[Cr_2ZrMe(\mu-Me)Al(C_6F_5)_3]$ (**91**) (Схема 1.30).

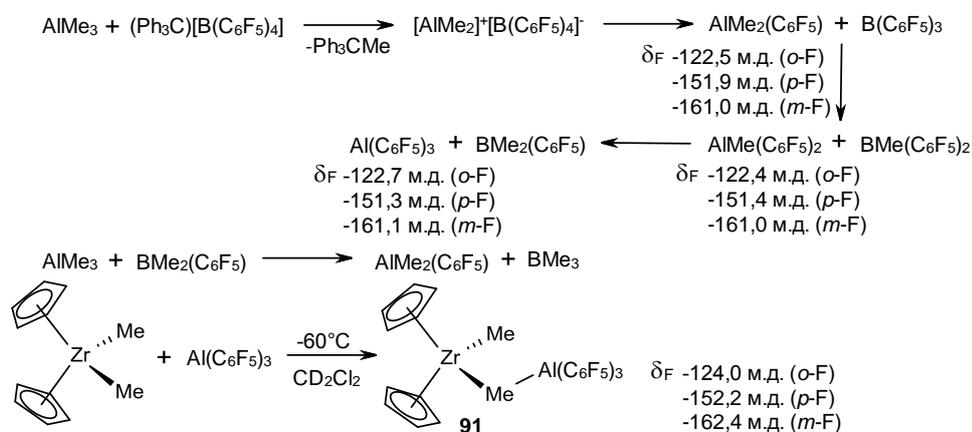


Схема 1.30

изобутана этот комплекс трансформировался в $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_4\text{H}_7)\text{AlBu}_2^i]^+$ (**93**) [76].

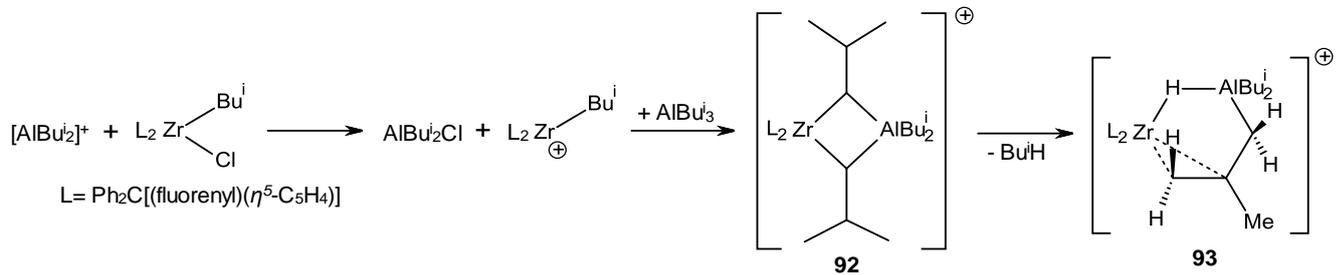


Схема 1.33

В работе Bolton P.D. с соавт. [105] исследована система $\text{Ti}(\text{NR})(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)\text{Me}_2/(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{AlBu}_3^i$. В спектре ЯМР ^1H смеси $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, метильного производного $[\text{Ti}(\text{NBu}^t)(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)\text{Me}]^+$ и AlBu_3^i , взятых в соотношении 1:1:1, в $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ наблюдалось полное израсходование всех исходных соединений и образование Ph_3CH , вместо Ph_3CMe , который мог бы возникнуть в результате отрыва метила от $[\text{Ti}(\text{NBu}^t)(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)\text{Me}]^+$. Спектр ЯМР ^{19}F смеси содержал один набор сигналов, характерных для аниона $[\text{BArF}_4]^-$, и ни одного для нейтральных продуктов $\text{AlBu}_x^i\text{ArF}_y$ или $\text{VBu}_x^i\text{ArF}_y$. При добавлении этилена (1,1 бар) непосредственно в ампулу ЯМР, содержащую полученную смесь, выпадал осадок полиэтилена. На основании этого авторами сделано предположение об активации системы частицей « $[\text{AlBu}_2^i]^+$ ».

Janiak С. с соавт. в ходе ЯМР исследования реакции $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с AlEt_3 в CD_2Cl_2 [106] показали, что в данной системе, возможно, происходит образование соединений состава $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_{3-n}\text{Et}_n$ и $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_{6-n}\text{Et}_n$. В зависимости от того, что находилось в избытке – $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ или АОС, были получены следующие соединения $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Et} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Et}_2 \rightarrow \text{Al}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Et}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Et}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Et}_5$, которые хорошо различались по сигналу *p*-F-заместителя в бензольном кольце в спектрах ЯМР ^{19}F . Например, при соотношении $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]:[\text{AlEt}_3] = 1:9$ образовывались димеры $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Et}_4$ (Al^{4*}), $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Et}_5$ (Al^{5*}) и мономер $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Et}$ (Схема 1.34).

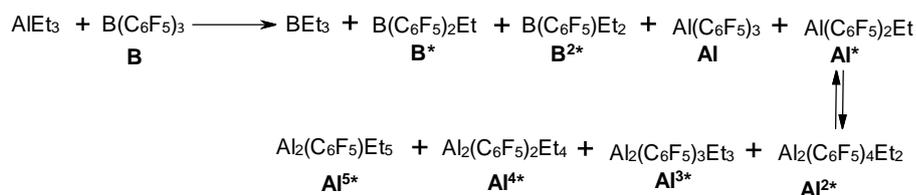


Схема 1.34

Высшие AlR_3 ($\text{R} = i\text{-Bu}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) также были способны вступать в реакцию обмена с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. При эквимольном соотношении наблюдалось равновесие между исходным арилбораном и его борат-анионом $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{R}]^-$ (Схема 1.35). При большом избытке AlR_3 равновесие смещалось в сторону продуктов обмена – BR_3 и $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{R}_2$, $\text{R} = i\text{-Bu}$ и $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$. В спектре ЯМР ^{19}F реакционной смеси AlBu^i_3 с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, были обнаружены сигналы $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**B**) и сигналы промежуточных форм $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Bu}^i)$ (**B***) и $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{Bu}^i)]^-$ (**B****). В случае использования триалкилалана $\text{Al}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3$ алкильный обмен с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ практически отсутствовал [106].

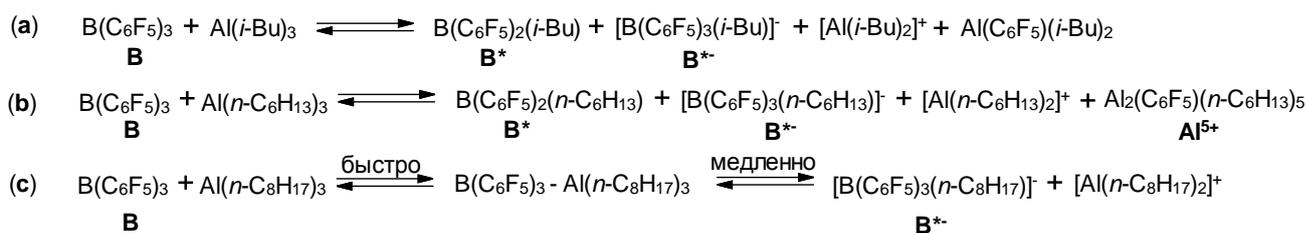


Схема 1.35

Подобно В-содержащим активаторам сокатализатор MAO также способен вступать в обменные реакции с АОС.

Например, в работе [107] отмечалось, что в смеси $(\text{SBI})\text{ZrCl}_2\text{-MAO-AlBu}^i_3$ образуются смешанные димеры $\text{Bu}^i_2\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{AlBu}^i_2$ и кластеры типа $(\text{AlMe}_{(1+2x-y)}\text{Bu}^i_y\text{O}_{(1-x)})_n$. Данные кластеры содержали центры Al с более высокой кислотностью по Льюису, чем соответствующие кластеры в исходном MAO, согласно данным ЭПР, наблюдаемым в этих растворах при добавлении ТЕМРО. Так, кислотные центры Al по типу I и II при координации с ТЕМРО характеризовались константами сверхтонкой структуры $a_{\text{Al}} = 1,0 \pm 0,1$ Гс и $a_{\text{Al}} = 1,9 \pm 0,1$ Гс, соответственно. При добавлении AlBu^i_3 к MAO в центрах Al типа II происходило увеличение константы до $a_{\text{Al}} = 4,0\text{-}4,5$ Гс. Кроме того, в

каталитической системе (SBI)ZrCl₂-MAO-AlBuⁱ₃ обнаружены ионные пары, содержащие катион [(SBI)ZrMe]⁺[Me-(MAO-TIBA)]⁻, вместо ожидаемых авторами катионов типа [(SBI)Zr(μ-Me)₂AlMeBuⁱ₂]⁺ и [(SBI)Zr(μ-Me)₂AlMe₂]⁺.

В дальнейшем с помощью ЯМР спектроскопии установлено [108], что при добавлении AlBuⁱ₃ к растворам, содержащим метилалюмоксан (MAO) и (SBI)ZrCl₂, образуются димеры состава Al₂(μ-Me)₂Me_(4-x)Buⁱ_x (Схема 1.36). Предполагалось, что образующийся Buⁱ-MAO вызывает превращение катионного аддукта [(SBI)Zr(μ-Me)₂AlMe₂]⁺ в [(SBI)Zr(μ-Me)₂AlMeBuⁱ]⁺ и [(SBI)Zr(μ-Me)₂AlBu₂ⁱ]⁺. Эти соединения были нестабильны и дальше трансформировались в цирконоценгидриды при элиминировании изобутена. Таким образом, MAO и AlBuⁱ₃ активно обменивались алкильными группами с образованием диалюминиевых производных и смешанных алюмоксанов (Схема 1.36).

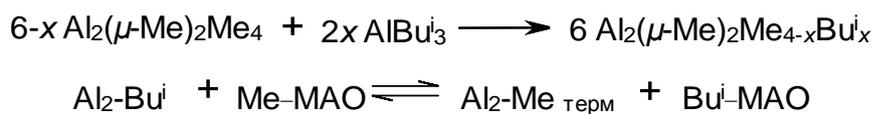


Схема 1.36

В ходе ЯМР исследования реакционной смеси (SBI)ZrCl₂/MAO/HAlBuⁱ₂ найдено [65], что MAO способен вступать в гидрид-метильный обмен с HAlBuⁱ₂ с образованием H-замещенного алюмоксана. Так, в спектре ЯМР ¹H систем (SBI)ZrCl₂/MAO/HAlBuⁱ₂ при относительно высоких соотношениях [HAlBuⁱ₂]:[Zr]>20 наряду с сигналами Ind-лигандов цирконоцена при δ_H 5,54 и 6,51 м.д. наблюдался сигнал H-атома при δ_H 3,75 м.д., который был отнесен к димерам алкилалюминия с гидридным мостиком состава R₂Al(μ-R)(μ-H)AlR₂ (R = Me или Buⁱ). При низких соотношениях [HAlBuⁱ₂]:[Zr]<20 были обнаружены сигналы Buⁱ-групп смешанных димеров Al₂(μ-Me)₂Me_{4-x}Buⁱ_x при δ_H 1,86 м.д. Два уширенных сигнала при δ_H 3,60 и 4,10 м.д. были отнесены гидридным производным MAO (H-MAO):



В работе [109] отмечалось, что активация комплексов переходных металлов в системах $L_nMCl_2/[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ или $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]/AlBu^i_3$ проходит с участием катиона $[AlBu^i_2]^+$, образующегося в результате быстрой реакции между боратными солями и $AlBu^i_3$. Избыток $AlBu^i_3$ в системе приводил к алкилированию $[L_nM-Cl]^+$ и образованию частиц $[L_nMBu^i_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$. Кроме того, обнаружено [109], что в реакции $AlBu^i_3$ с NMe_2Ph (диметиланилин) в присутствии $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ образуется соединение ионного типа $\{[Bu^i_2(PhNMe_2)Al]_2(\mu-H)\}^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**94a**), которое может выступать в качестве активатора каталитической реакции полимеризации олефинов (Схема 1.37). Механизм реакции включал стадию отщепления атома Cl от исходного металлоцена частицей $[AlBu^i_2(NMe_2Ph)]^+$ в составе соли **94a** и последующий обмен Cl на H между $[L_nM-Cl]^+$ и образующимся $HAl(NMe_2Ph)Bu^i_2$, что приводило к формированию каталитически активных гидридных центров $[L_nM-H]^+$ (Схема 1.37). В данном случае был предложен новый активатор состава $\{[Bu^i_2(PhNMe_2)Al]_2(\mu-H)\}^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**94a**), который обеспечивал высокую каталитическую активность всей системы в реакциях полимеризации олефинов [109].

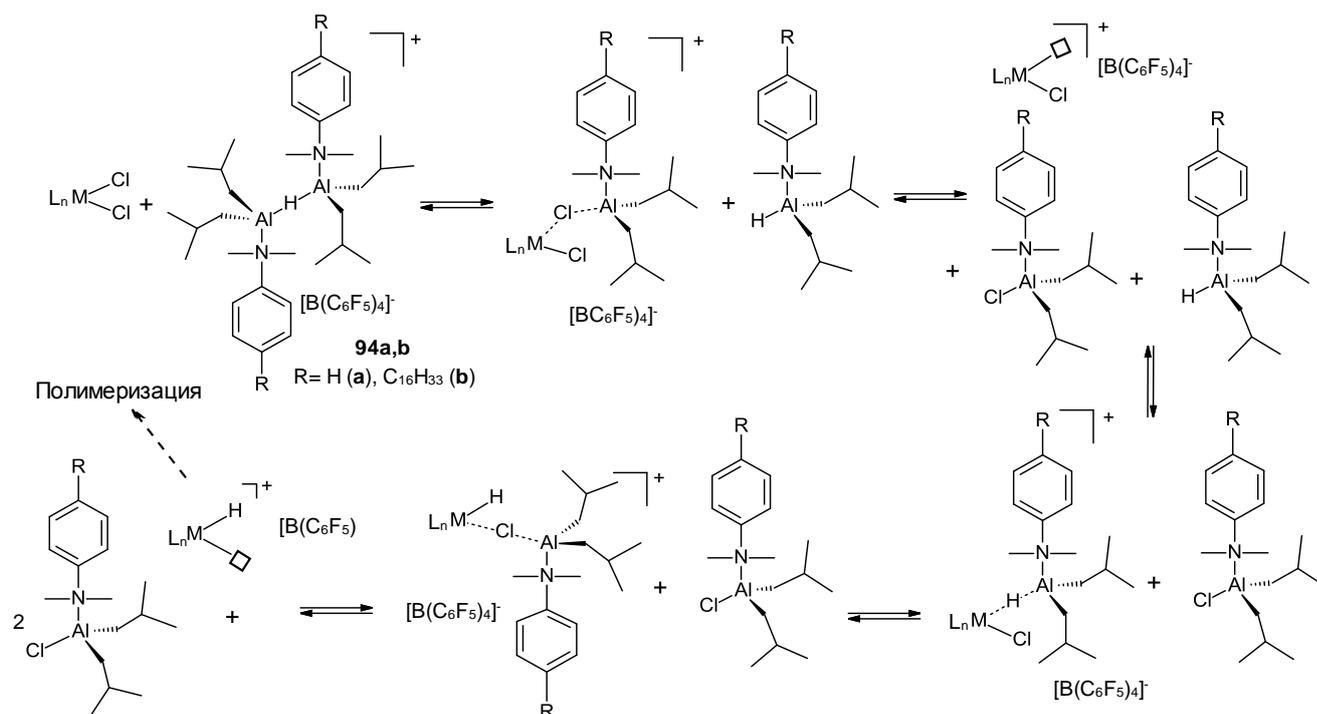


Схема 1.37

В продолжение исследований, авторы [110] на основе прототипа **94a** синтезировали новый сокатализатор **94b** $\{[R-Bu^i_2(PhNMe_2)Al]_2(\mu-H)\}^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**b**: R= C₁₆H₃₃), который в отличие от своего аналога (**94a**), был хорошо растворим в алифатических углеводородах. В спектре ЯМР ¹H структуры **94b** наблюдались уширенные синглетные сигналы протона Al-H-Al фрагмента при δ_H 2,91 м.д. Добавление активатора **94b** в систему с катализатором *rac*- Me₂Si(2,6-(CH₃)₂-4-Ph-1-Ind)₂ZrCl₂ в присутствии AlBuⁱ₃ (при P_{C₂H₄} = 12 бар, 100 °C) обеспечивало сополимеризацию этилена и гексена-1 с продуктивностью 0,42·10⁶-0,61·10⁶ кг·мол_{кат}⁻¹·ч⁻¹ (Схема 1.37).

Таким образом, активаторы на основе В- или Al-органических соединений способны вступать в реакции обмена с алюминийалкилами или алюминийгидридами, что приводит к образованию частиц, участвующих в формировании каталитически активных центров реакций полимеризации алкенов.

1.2.2 Структура биметаллических гидридных комплексов, образующихся в реакции металлоценов с АОС

Образующиеся в реакциях цирконоценов с В- или Al-органическими соединениями гидридные Zr,V- или Zr,Al- комплексы привлекают значительное внимание специалистов в области металлоорганической химии из-за их способности функционировать в качестве высокоактивных реагентов или каталитически активных центров различных реакций. Поэтому многочисленные исследовательские группы занимаются синтезом и структурной идентификацией гидридов металлоценов с помощью спектральных (ЯМР, ИК) и РСА методов.

Впервые синтез Zr,V- (**95**, **96**) или Zr,Al-гидридных комплексов (**97**, **98**) комплексов был осуществлен реакцией Cp₂ZrCl₂ с LiBH₄ [111-113] или LiAlH₄ [114], соответственно, при комнатной температуре (Схема 1.38).

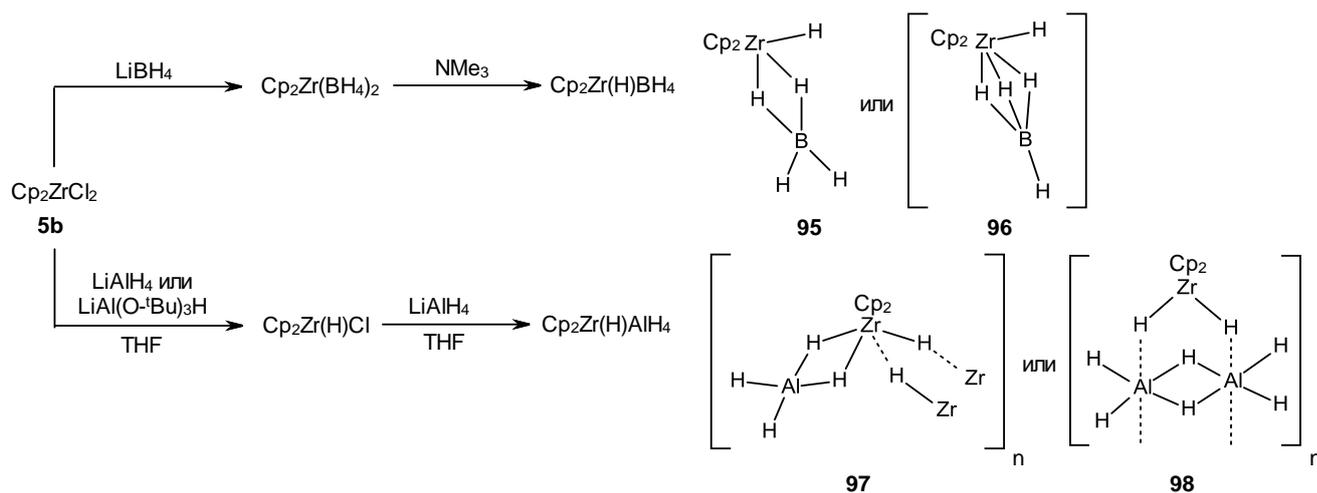


Схема 1.38

В 1972 году Wailes с соавт. изучили реакцию $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ (**99**) с AlMe_3 (Схема 1.39) [115]. В спектрах ЯМР ^1H комплексов **100a-c**, полученных в результате этой реакции, присутствовали триплетные сигналы мостиковых гидридных атомов при δ_{H} -1,23 – -0,92 м.д. (Zr-H-Al связь) и -2,92 – 2,74 м.д. (Zr-H-Zr связь). В дальнейшем было изучено взаимодействие $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ (**99**) с диалкилхлораланами [116, 117]. В качестве продуктов реакций идентифицированы комплексы **101b,c** в спектрах которых присутствовали уширенный триплет при δ_{H} -2,68 – -2,57 м.д. (Zr-H-Zr) и уширенный синглет при δ_{H} -1,73 – -1,52 м.д. (Zr-H-Al) [116-118].

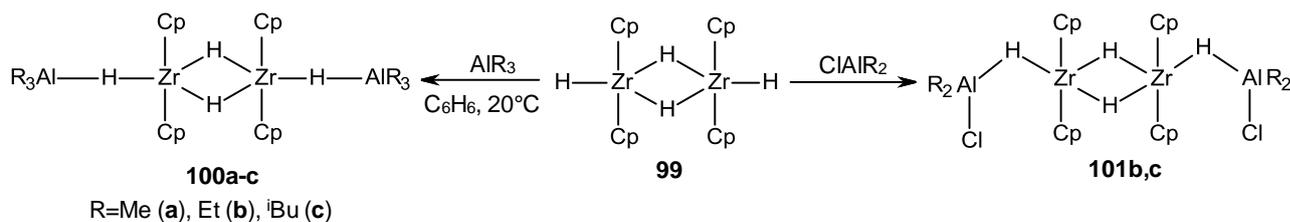


Схема 1.39

Shoer L. с соавт. наблюдали образование тригидридных Zr,Al- комплексов **102**, **103** (Схема 1.40) в реакции Cp_2ZrCl_2 (**5b**) с 3 экв. HAlBu_2^i [119]. В спектре ЯМР ^1H комплекса **103** содержались сигналы мостиковых гидридных атомов Zr-H-Al связи при δ_{H} -0,28 и -2,03 м.д. Для комплекса **102** были характерны

дублетные и триплетные сигналы протонов при $\delta_{\text{H}} -2,03$ м.д. (Zr-H-Al) и $-0,90$ м.д. (Zr-H), соответственно.

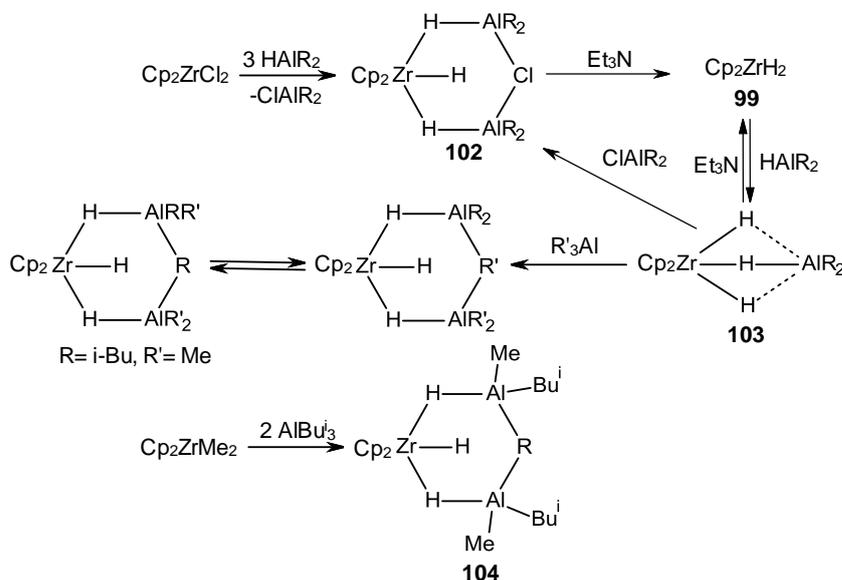


Схема 1.40

Siedle A. показал, что структура **104**, аналогичная комплексам **99**, **102**, **103** образуется при взаимодействии Cp_2ZrMe_2 с AlBu_3^i [120]. В спектрах ЯМР ^1H этого комплекса также присутствовали уширенные синглетные сигналы протонов мостиковых гидридных атомов при $\delta_{\text{H}} -2,23$ и $-1,75$ м.д и триплетный сигнал Zr-H связи при $\delta_{\text{H}} -1,22$ м.д. (Схема 1.40).

В 1997 году были получены гидридные комплексы состава $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\mu\text{-H})_2\text{AlH}_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$; NMe_3) **105a,b** с выходом 50% в системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-LiAlH}_4$ в ТГФ при 0°C при добавлении H_3GaL (Схема 1.41) [121]. Комплексы **105a,b** также были синтезированы реакцией Cp_2ZrH_2 с $[\text{H}_3\text{AlNR}_3]$.

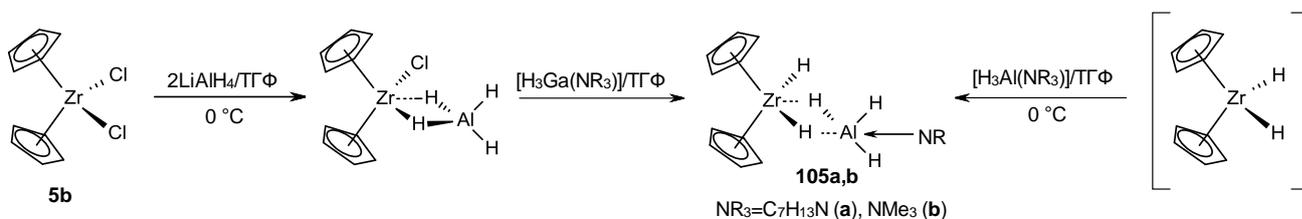
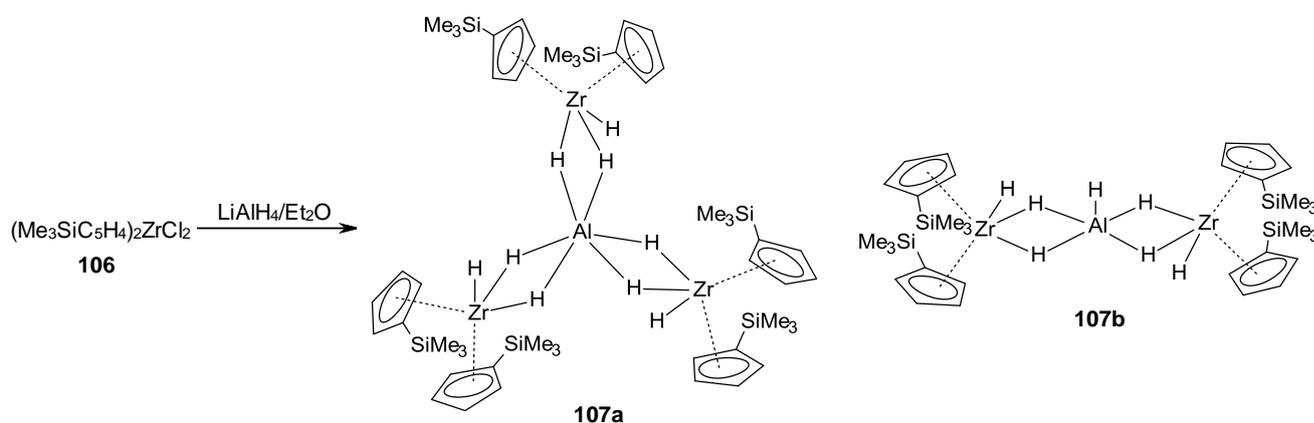
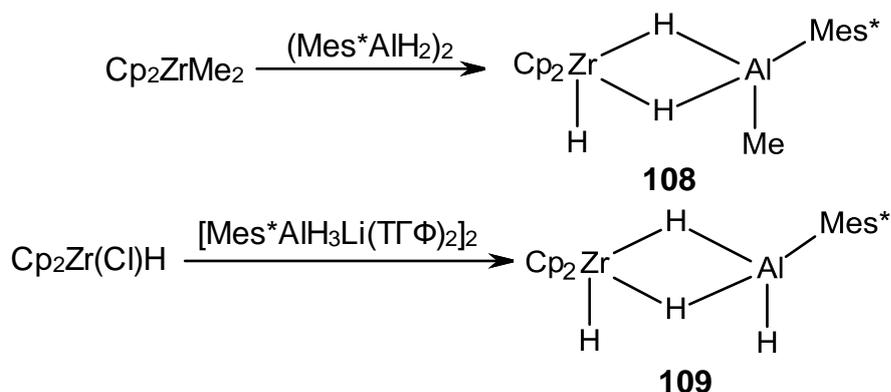


Схема 1.41

Реакция $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (**106**) с 2 экв. LiAlH_4 в эфире при комнатной температуре приводила к образованию гидридных комплексов **107a,b** (Схема 1.42) [122]. В спектре ЯМР ^1H соединения **107a** присутствовали уширенные сигналы мостиковых гидридов связи Zr-H-Al при δ_{H} 2.06 м.д. и уширенные сигналы концевых гидридов при δ_{H} -2.57 и -2.05 м.д. По данным РСА соединение **107** кристаллизовалось из раствора в виде двух структур **107a,b**. Подобные структуры были получены и для Ti (III) [123-125].



Wehmschulte R. J. и соавт. [126] показали, что реакция Cp_2ZrMe_2 (**16**) с $(\text{Mes}^*\text{AlH})_2$ ($\text{Mes}^* = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Bu}^t_3$) приводит к образованию комплекса $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\mu^2\text{-H})_2\text{Al}(\text{Me})\text{Mes}^*$ (**108**), тогда как комплекс $\text{Cp}_2(\text{H})\text{Zr}(\mu^2\text{-H})_2\text{Al}(\text{H})\text{Mes}^*$ (**109**) формируется в результате взаимодействия $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}$ с $[\text{Mes}^*\text{AlH}_3\text{Li}(\text{THF})_2]_2$. Структуры комплексов **108** и **109** были доказаны с помощью РСА, ЯМР и ИК- спектроскопии (Схема 1.43).



Сизов и сотруд. [127-129] синтезировали трехъядерный гетерометаллический комплекс $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{X}')(\mu\text{-H})_2\text{Al}(\text{X})(\mu\text{-H})_2\text{TiCp}_2$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \text{H}, \text{BH}_4$) (**110**) (Схема 1.44). Комплекс **110** оказался нестабильным, а его разложение при $40\text{ }^\circ\text{C}$ за 2-3 ч привело к образованию красных игольчатых кристаллов $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-H})\text{AlCl}_2$ (**111**). Добавление каталитического количества CoBr_2 увеличивало выход комплекса **111** до 25% [128].

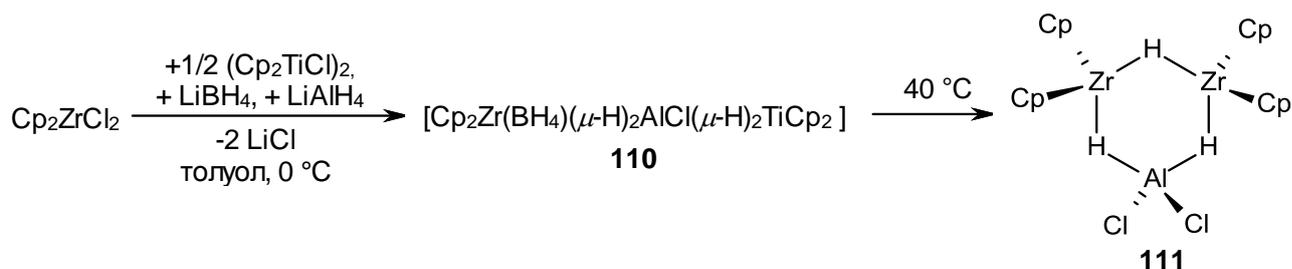


Схема 1.44

Комплекс $[\text{Cp}_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2]_3\text{Al}$ (**112**), аналогичный структуре **107a**, авторы [127] получили реакцией Cp_2ZrCl_2 с LiBH_4 и LiAlH_4 в присутствии 5 мол.% Cp_2TiCl_2 при $0\text{ }^\circ\text{C}$ в ТГФ (Схема 1.45). Структуру комплекса **112** определили методом РСА.

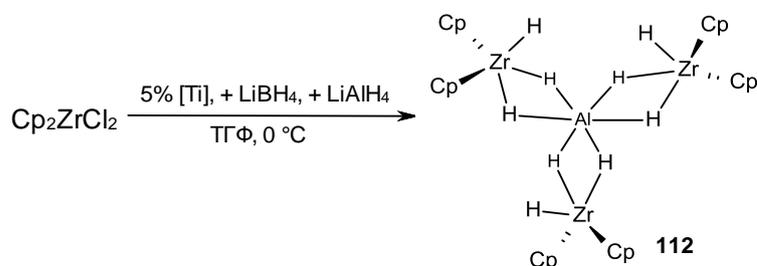


Схема 1.45

В работе [66] авторы показали, что Cp_2ZrCl_2 (**5b**) реагирует с избытком HAlBu_2^i (в соотношении 1:3) в d_6 -бензоле при $25\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием четырехъядерного тригидридного комплекса **114a**, который характеризуется триплетными сигналами Zr-H связи при $\delta_{\text{H}} -0,89$ м.д. (1H, $J = 7,4$ Гц) и дублетными сигналами при $\delta_{\text{H}} -2,06$ м.д. (2H, $J = 6,8$ Гц) (Схема 1.46). Замена цирконоцендихлорида на цирконоцендигидрид (**99**) в реакции с HAlBu_2^i (при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:1$) при $-75\text{ }^\circ\text{C}$ приводила сначала к образованию

промежуточного комплекса **113a**, который затем, реагируя с ClAlBu^i_2 , переходил в комплекс **114a** (Схема 1.46). Для соединения **113a** в спектре ЯМР ^1H характерно наличие уширенных сигналов гидридных атомов Zr-H связи при δ_{H} -2,11 и -3,05 м.д. В случае избытка АОС (более 3 экв.) была обнаружена структура **115a** при $-75^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}$, для которой в спектрах ЯМР ^1H наблюдались следующие сигналы: дублет при δ_{H} -2,32 м.д. ($J = 16,5$ Гц, Zr-H), триплет при δ_{H} -1,46 м.д. ($J = 15,5$ Гц, Zr-H), а также сигнал при δ_{H} -3,18 м.д. (Al-H-Al) с соотношением интегральных интенсивностей 2:1:2. С повышением температуры до 25°C сигналы протонов комплекса **115a** уширялись, что свидетельствовало об их участии в реакциях обмена.

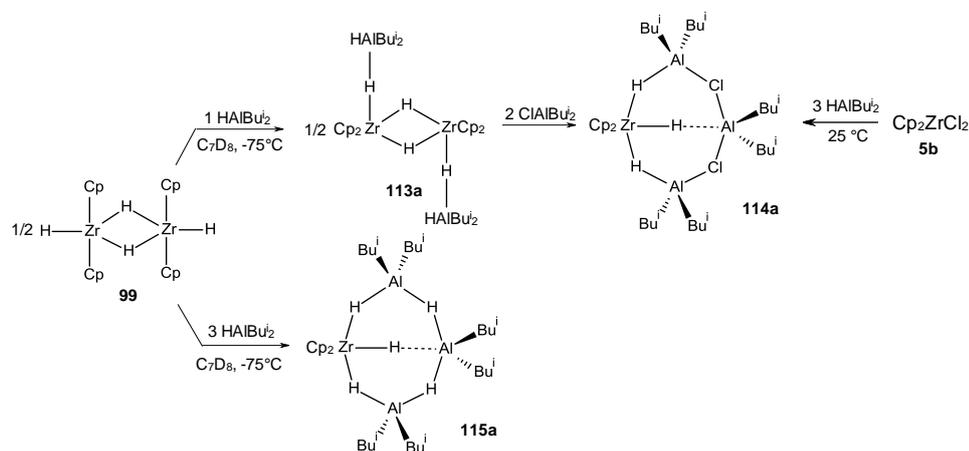


Схема 1.46

Образование структур $\text{L}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})_3(\text{AlBu}^i_2)_3(\mu\text{-Cl})_2$ (**114b-d**) было характерно для комплексов L_2ZrCl_2 , содержащих в своем составе несвязанные циклопентадиенильные лиганды ($\text{L} = \text{Bu}^n\text{-C}_5\text{H}_4$ (**b**), 1,2- $\text{Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3$ (**c**) или $\text{Me}_3\text{Si-C}_5\text{H}_4$ (**d**)). В спектрах ЯМР ^1H соединений **114b-d** присутствовали дублетные сигналы гидридных атомов Zr-H-Al связей при δ_{H} -1,13 – -2,09 м.д. и триплетные сигналы при δ_{H} -0,20 – -1,31 м.д. (Схема 1.47) [66].

Реакции *анса*-комплексов $(\text{SBI})\text{ZrCl}_2$, $(\text{EBI})\text{ZrCl}_2$, $(\text{EBTHI})\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2,4\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{Me}_2\text{Si})_2(3,5\text{-Pr}^i_2\text{-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$ с 2-5 экв. HAIBu^i_2 в среде толуола или бензола при комнатной температуре давали гидридные комплексы

типа $\text{Me}_2\text{E}(\text{R}_n\text{C}_5\text{H}_{4-n})_2\text{Zr}(\text{Cl})(\mu\text{-H})_2\text{AlBu}^i_2$ ($\text{E} = \text{C}$ или Si) **116e-l**, спектры ЯМР ^1H которых содержали уширенные сигналы гидридных атомов $[\text{Zr-H}]_2$ -фрагмента в интервале значений от $\delta_{\text{H}} -0,80$ до $-1,75$ м.д. [66] (Схема 1.47).

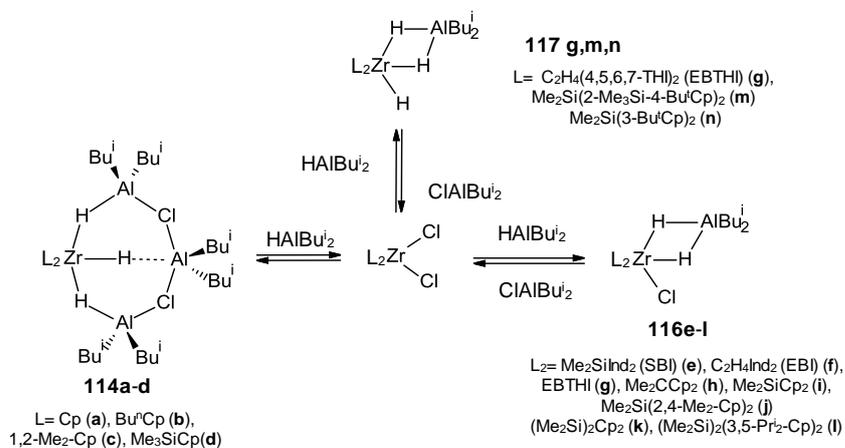


Схема 1.47

Кроме того, авторы [66] показали, что в спектрах ЯМР димерного комплекса $[(\text{EBTHI})\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2]$ (**118g**) присутствовали триплетные сигналы концевой Zr-H группы при $\delta_{\text{H}} 5,18$ м.д. и мостиковых Zr-H-Zr групп при $\delta_{\text{H}} -1,29$ м.д., которые исчезали с добавлением 1 экв. HAIBu^i_2 . В результате был найден новый комплекс **117g** с сигналами мостиковых протонов при $\delta_{\text{H}} -1,17$ м.д. и $-0,53$ м.д. и сигналом концевой гидридного атома при $\delta_{\text{H}} 4,57$ м.д. (Схема 1.48).

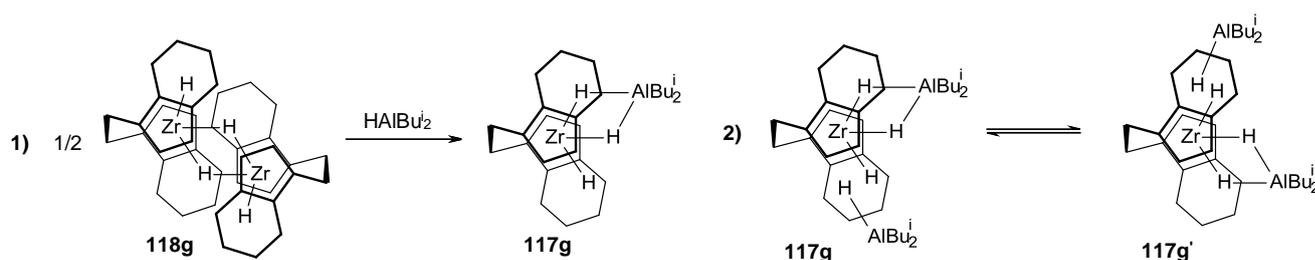


Схема 1.48

Наличие объемных изобутильных групп в составе *анса*-комплексов *рау*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si-4-Me}_3\text{C-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$, *мезо*- $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Me}_3\text{C-C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrCl}_2$ обеспечивало образование тригидридных интермедиатов состава *рау*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si-4-Me}_3\text{C-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2\text{AlBu}^i_2$ (**117m**) и *мезо*- $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Me}_3\text{C-C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2\text{AlBu}^i_2$ (**117n**) (Схема 1.47) [66].

При взаимодействии $(\text{SBI})\text{ZrCl}(\mu\text{-H})_2\text{AlBu}_2^i$ (**116e**) с избытком AlMe_3 (при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{AlMe}_3] = 1:128$) был получен комплекс $(\text{SBI})\text{ZrCl}(\mu\text{-H})_2\text{AlMe}_2$ (**119e**) (Схема 1.49). С добавлением AlMe_3 сигнал протона Zr-H связи в спектре ЯМР ^1H сдвигался с δ_{H} 1,22 м.д. до 1,65 м.д., но не исчезал полностью. Поэтому был сделан вывод, что образующееся соединение (**119e**), по-видимому, является аддуктом, содержащим AlMe_3 , координированным с терминальным атомом Cl в $(\text{SBI})\text{ZrCl}(\mu\text{-H})_2\text{AlMe}_2$, а не желаемым продуктом обмена Me группы на атом хлора [66].

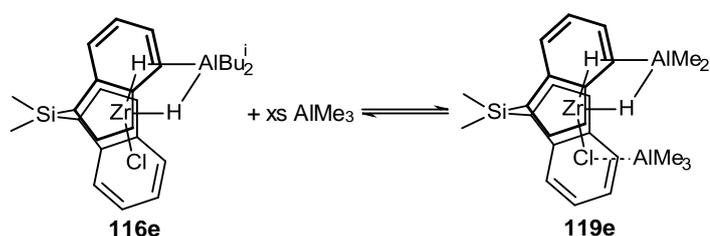


Схема 1.49

В работах [68, 118] установлено, что в реакции гидроалюминирования в системах $\text{L}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}_2^i$ участвует несколько промежуточных биметаллических гидридных комплексов **120-122**, среди которых наиболее активными по отношению к алкену являются комплексы, способные давать интермедиаты **120c, d, f**, имеющие открытую Zr-H связь (Схема 1.50A). Показано, что в реакции Cp_2ZrCl_2 с HAlBu_2^i (при соотношении $\text{Zr}:\text{Al} = 1:3$) преимущественно формируются комплексы **121a** и **122a**. В спектре ЯМР ^1H соединения **121a** протоны Zr-H-Al групп проявлялись в виде дублета при δ_{H} -2,30 м.д. (2H, $J = 4,8$ Гц,) и триплета при δ_{H} -1,06 м.д. (1H, $J = 6,8$ Гц). Кроме того, в спектре комплекса **122a** присутствовали уширенные сигналы гидридных атомов связи Zr-H-Al при δ_{H} -3,05, -2,30, -1,22 м.д. и сигналы Al-H-Al связи при δ_{H} 3,56 м.д., с соотношением интегральных интенсивностей 1:1:1:1. В низкотемпературных спектрах EXSY (230-240 К) наблюдался заторможенный обмен гидридных атомов комплексов **121a** и **122a**. Авторами сделано предположение, что обмен может происходить путем диссоциации гидридных комплексов Zr,Al с отщеплением мономера, служащего связующим звеном между комплексами и $[\text{HAlBu}_2^i]_n$ [68].

В работе также показана зависимость структуры образующихся интермедиатов от природы лиганда в исходном цирконоцене. Например, для комплекса **120c** в спектрах ЯМР ^1H было характерно присутствие мультиплетного и дублетного сигналов водородных атомов Zr-H-Al- групп при δ_{H} -1,27 м.д. (Zr-H-Al) и δ_{H} -0,66 м.д. (д, $J = 9,9$ Гц), соответственно, а также сигнала концевой гидридного атома при δ_{H} 4,38 м.д. (д.д., $J = 9,9$ Гц). В спектрах ЯМР ^1H соединений **120d,e,f** наблюдались мультиплетные сигналы мостиковых гидридных атомов Zr-H-Al связей в интервале δ_{H} -1,07 – -0,33 м.д. и сигналы концевой Zr-H-фрагмента в интервале δ_{H} 2,05 – 3,51 м.д. (Схема 1.50А) [68].

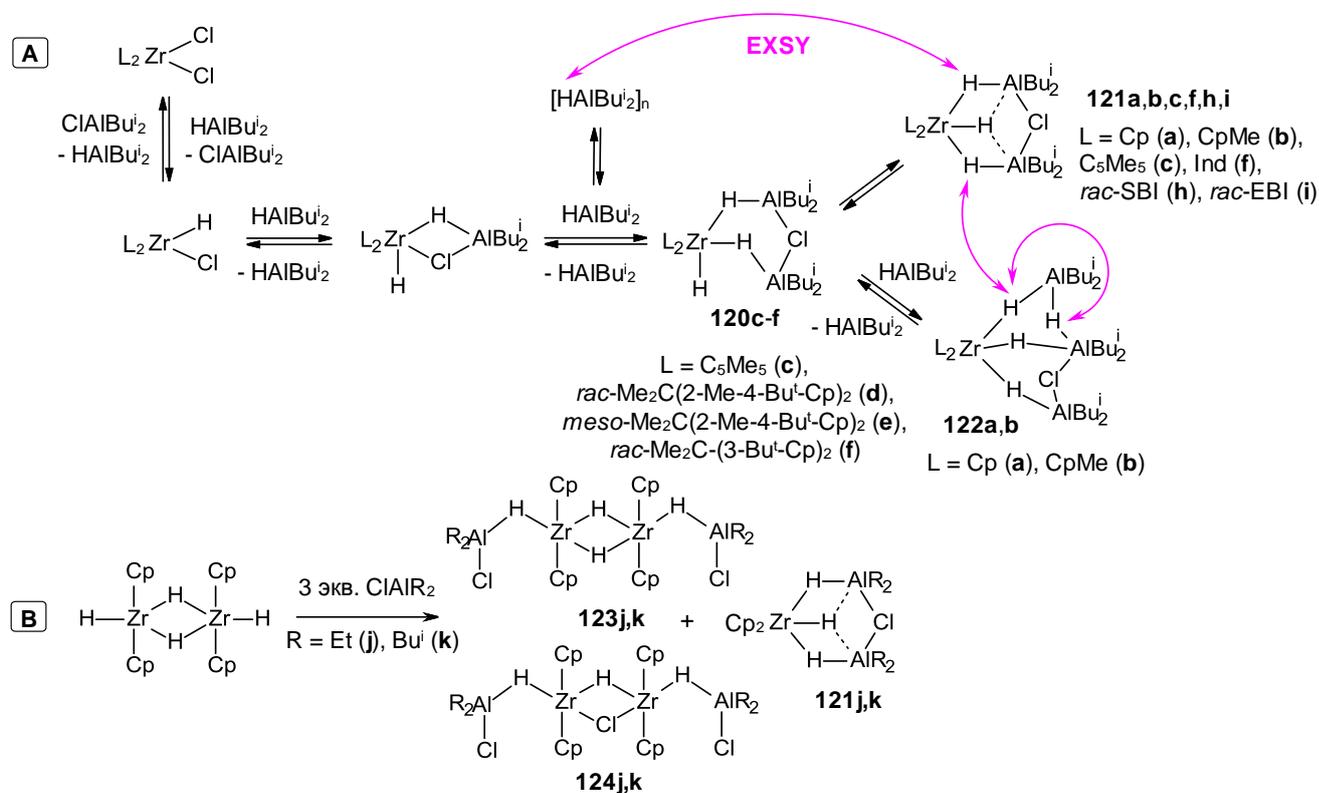


Схема 1.50

Инденильные комплексы **121f,h,i**, полученные реакцией $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ с 12 экв. HAlBu_2^i , также содержали $[\text{L}_2\text{ZrH}_3]$ -фрагмент. Так, в спектрах ЯМР ^1H соединения **121f** присутствовали дублетный и триплетный сигналы мостиковых гидридных атомов Zr-H-Al связи при δ_{H} -1,11 м.д. (2H, $J = 5,6$ Гц) и при δ_{H} 0,07 м.д. (1H, $J = 7,6$ Гц), соответственно. Интермедиаты **121h,i** характеризовались

мультиплетными сигналами Zr-H-Al групп в области δ_{H} -1,55 – -1,00 м.д. и δ_{H} 0,62 – 1,06 м.д. (Схема 1.50А) [68].

В дальнейшем авторы [118] обнаружили, что в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^i$) наряду с известными интермедиатами **121j,k**, **123j,k** образуются комплексы **124j,k** (Схема 1.50В). Спектральная картина комплексов **124j,k** существенно отличалась от **121j,k** и **123j,k**. Так, в спектре ЯМР ^1H соединений **123j,k** наблюдались триплетные сигналы атомов водорода в области δ_{H} -6,55 – -6,35 м.д. (1H, $J = 17,0$ Гц, Zr-H-Zr) и дублетных сигналов протонов в области δ_{H} -1,36 – -1,18 м.д. (2H, $J = 17,0$ Гц, Zr-H-Al), при соотношении интегральных интенсивностей 1(Zr-H-Zr):2(Zr-H-Al):20(Cp).

В работе [74] авторы показали, что реакция цирконоцена (EBI)ZrCl₂ с избытком HAlBu_2^i (в соотношении 1:12) в d_6 -бензоле при 25 °С за 10 мин приводит к образованию смеси комплексов: (EBI)ZrBuⁱCl (**125a**) (95%) и (EBI)Zr($\mu\text{-Cl}$)($\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2$)AlBuⁱ₂ (**125b**) (5%) (Схема 1.51). Установлено, что через 3 ч реакции комплексы **125a** и **125b** переходят в гидридные интермедиаты **125c,d**. Через 16 ч ЯМР эксперимента в спектрах данной смеси появились дополнительные сигналы комплексов **125e,f**. Авторы показали, что комплексы **125c-f** являются основными продуктами даже спустя 40 ч реакции (Схема 1.51).

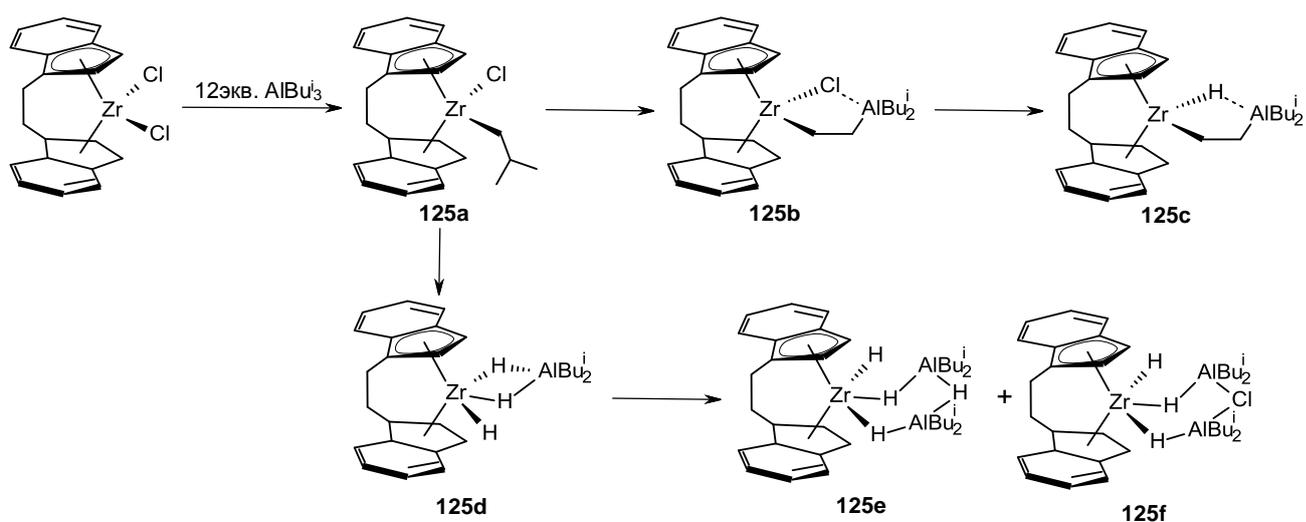


Схема 1.51

1.2.3 Влияние Al- и В-содержащих активаторов на структуру и реакционную способность биметаллических комплексов, образующихся в реакции металлоценов с АОС

Несмотря на успехи, достигнутые при исследовании структуры гидридных комплексов, образующихся в системах цирконоцен-АОС, необходимо отметить, что строение и реакционная способность интермедиатов, образующихся в этих системах под действием активаторов остается открытым вопросом.

Так, Marks с соавт. [130, 131] показали, что гидридные комплексы $[\text{Cp}'_2\text{ZrH}]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**126a,b**) и $[\text{Cp}'_2\text{ZrH}]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**127a**) образуются в реакции $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ или $\text{Cp}'_2\text{ZrH}_2$ ($\text{Cp}' = \eta\text{-Me}_5\text{C}_5$ (**a**), $\eta\text{-Bu}^t_2\text{C}_5\text{H}_3$ (**b**)) с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в среде пентана (**126a,b**) или толуола (бензола) (**127a**) при -78°C при 1 атм. H_2 (Схема 1.52). Комплекс **126a** получен с выходом 80% и охарактеризован с помощью ЯМР-спектроскопии. Отмечалось, что соединения **126a** и **127a** являются активными гомогенными катализаторами полимеризации этилена ($3,2 \cdot 10^6 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \cdot \text{мол}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $M_w = 4,34 \cdot 10^5$) и пропилена ($3,2 \cdot 10^5 \text{ г}_{\text{ПП}} \cdot \text{мол}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, $M_w = 3900$) (Схема 1.52). Также показано, что применение лиганда $\text{Bu}^t_2\text{C}_5\text{H}_3$ в составе комплекса Zr приводит к образованию структуры **126b**.

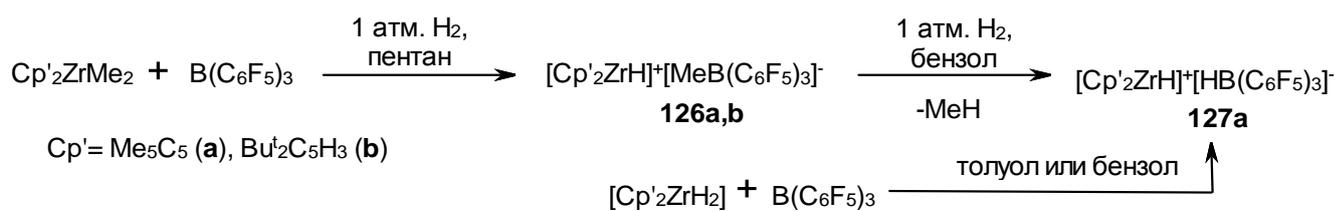


Схема 1.52

Боргидридные комплексы Zr **128** и **129** получены Piets W. E. и соавт. [132, 133] реакцией алкилцирконоценов с $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Образование комплекса **128** в реакции Cp_2ZrMe_2 с $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ сопровождалось выделением CH_4 ($\delta_{\text{H}} 0,16$ м.д.) (Схема 1.53). В спектрах ЯМР ^1H комплекса **128** в гексане наблюдались сигналы протонов Cp-колец при $\delta_{\text{H}} 5,23$ м.д., сигналы атомов водорода CH_2 фрагмента при $\delta_{\text{H}} 2,29$ м.д. и уширенные сигналы мостиковых гидридов Zr-H-B групп при $\delta_{\text{H}} - 2,05$ м.д. в соотношении 10:2:2, что свидетельствовало о наличии метиленовой

группы в составе образующейся структуры. Структура комплекса **128** была подтверждена методом РСА (Схема 1.53). Комплекс **128** оказался неактивен в качестве катализатора полимеризации этилена.

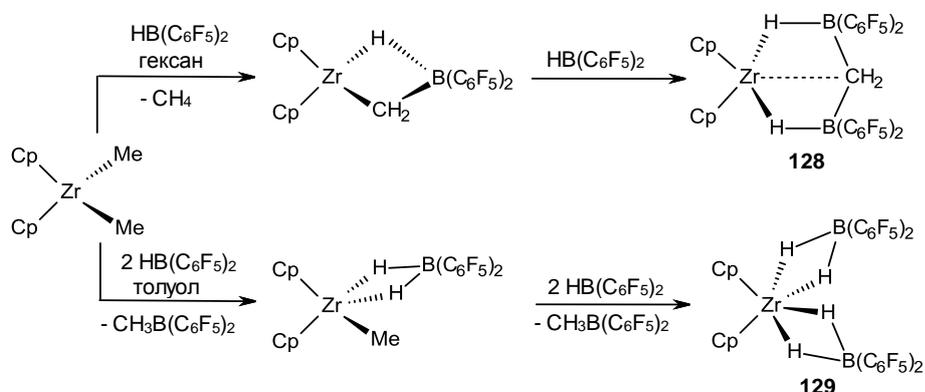


Схема 1.53

В работе [134] в реакции $\text{Cp}^*(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{ZrR}$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) с боранами $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ обнаружены гидридные катионные комплексы **130a** ($\text{R} = \text{Cl}$ с выходом 74%), **130b** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, выход 62%) и **133b** (выход 77%) (Схема 1.54). Отмечалось, что реакция исходных комплексов с $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ приводит к структуре **130a**. При повышении температуры до $50\text{ }^\circ\text{C}$ соединение $\text{Cp}^*(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{ZrPh}$ (**131b**) переходит в продукт **132b**, который при продувании водородом трансформируется в комплекс **133b**. Соединения **130a**, **131a**, **132b**, **133b** оказались активными катализаторами реакции полимеризации этилена.

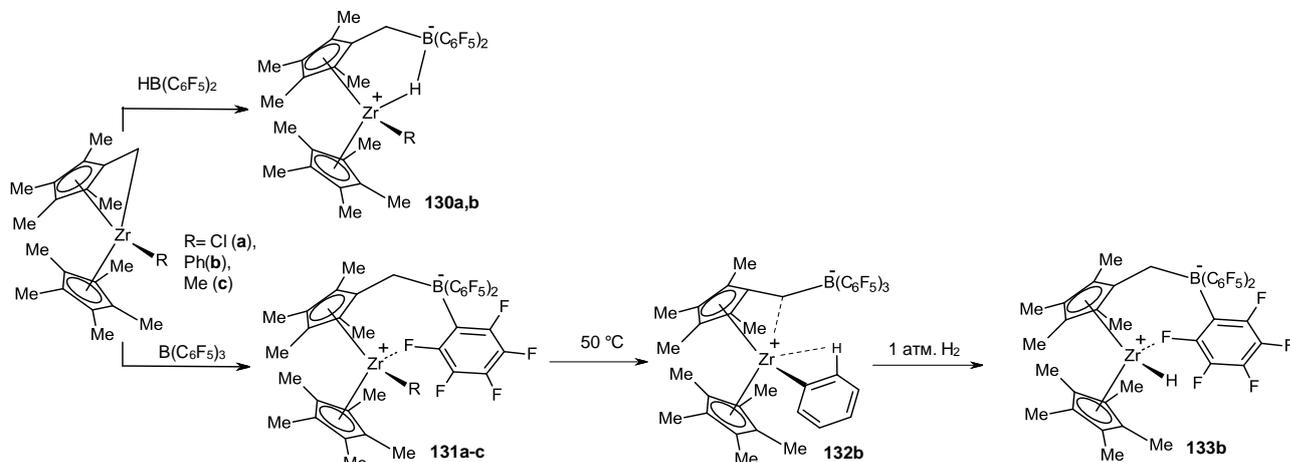


Схема 1.54

В работе [70] биядерные гидридные комплексы **134a,b** ($R = F$ (**a**), SiPr_3 (**b**)) получены путем взаимодействия $[\text{Cp}'_2\text{ZrH}_2]_2$ с раствором $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{R})_4]$ в d_8 -толуоле (Схема 1.55). Гидридный кластер **134a** проявил высокую активность в реакции гомополимеризации изобутена (конверсия 70%) и изобутен-изопреновой сополимеризации. Комплекс **134b**, полученный также в реакции $[\text{Cp}'_2\text{ZrH}_2]_2$ с $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{SiPr}_3)_4]$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{B}] = 1:1$, в течение нескольких дней при 5°C трансформировался в бледно-желто-зеленые кристаллы соединения **135b**, структура которого была доказана с помощью РСА (Схема 1.55) [70].

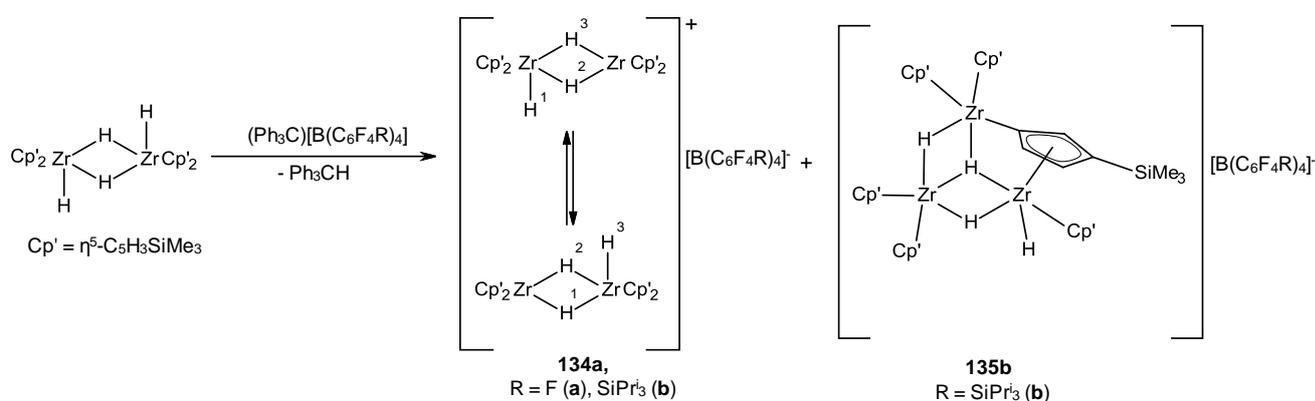


Схема 1.55

Götz с соавт. [76] с помощью ЯМР исследования показали, что в реакции $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ с AlBu_3^i в присутствии $(\text{PhNMe}_2\text{H})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ при соотношении реагентов $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:(10-100):1$ в d_6 -бензоле при 60°C образуется гидридный комплекс **93** через диизобутильное производное **92** (Схема 1.33, Схема 1.56).

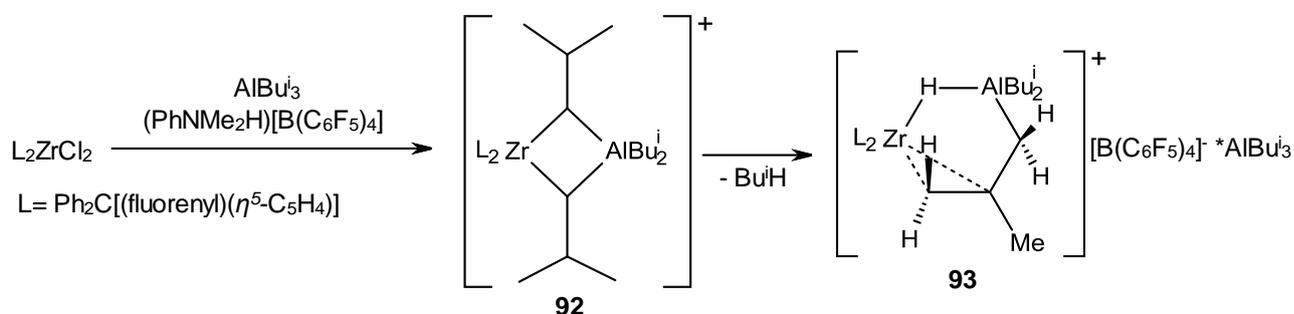


Схема 1.56

Комплексы **136** и **137** получены в результате реакции $(\text{SBI})\text{ZrX}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Me}$) с AlBu_3^i в присутствии $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ [67]. Первоначально при взаимодействии

исходных $(\text{SBI})\text{ZrCl}_2$ с AlBu_3^i при $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:(5-10)$ с добавлением 1 экв. $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в течение 5-15 мин происходило образование ионной димерной структуры **136**, которая была охарактеризована с помощью РСА (Схема 1.57). Комплекс **137** был получен при соотношении реагентов $(\text{SBI})\text{ZrCl}_2$ и AlBu_3^i $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:\geq 20$ при комнатной температуре. Механизм трансформации комплекса **136** в **137**, представленный на схеме 1.57, являлся гипотетическим, поскольку не было прямых спектральных данных о промежуточных соединениях, участвующих в этих превращениях.

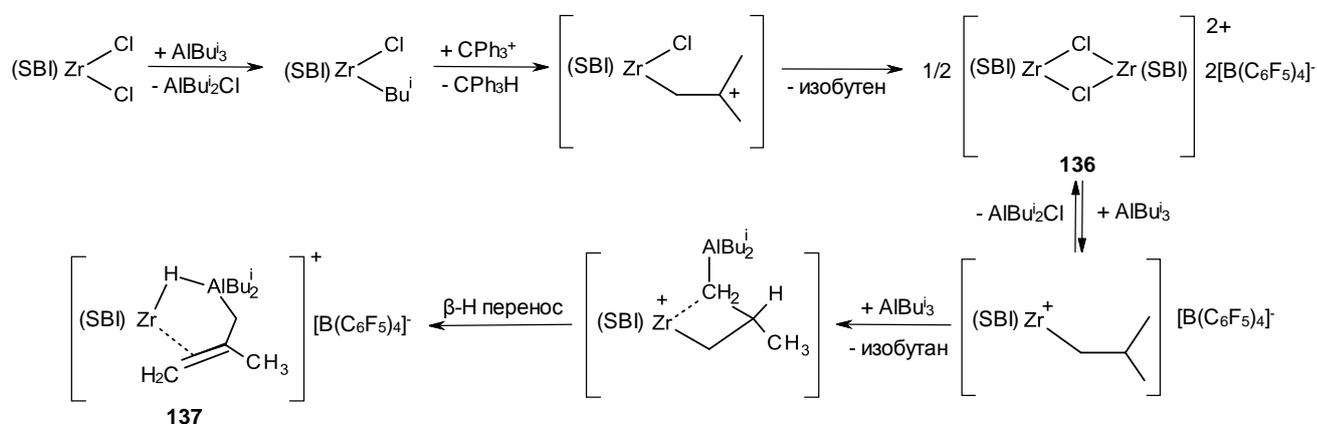


Схема 1.57

Zr,B-гидридные комплексы **138** и **139** получены в реакции дифторида *рау*-этиленбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил) циркония с HAlBu_2^i и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Схема 1.58) [135, 136]. Соединения **138** и **139** идентифицированы с помощью РСА и спектроскопии ЯМР ^1H с помощью корреляционных спектров ^1H - ^{11}B ($\delta_{\text{H}}(\text{Zr-H-B}) = 0,82-1,29$ м.д.). ЯМР исследования интермедиата **138** были затруднены ввиду его нестабильности в растворе.

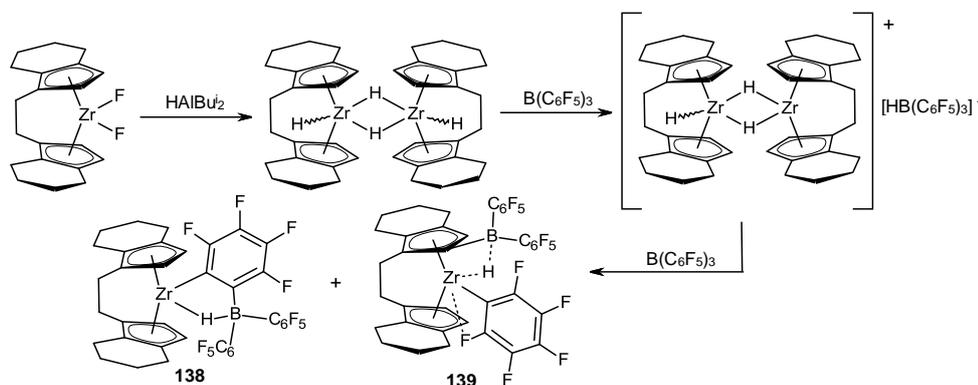


Схема 1.58

Гидридные интермедиаты $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})\text{IndMMe}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) **140a-c** идентифицированы в реакции диалкильных комплексов $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})\text{IndMMe}_2$ с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Схема 1.59) [137]. В случае Zr-боргидридного комплекса $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})\text{IndZrMe}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, полученного при соотношении реагентов $[\text{Zr}]:[\text{B}] = 1:1,2$ при 25°C в d_8 -толуоле, с добавлением 10 экв. пропилена в ЯМР ампуле происходило образование двух изомерных структур **140a** и **140b**, а также продукта олигомеризации. *Анса*-гафноценовый гидридный комплекс **140c** был охарактеризован с помощью РСА и ЯМР спектроскопии (Схема 1.59). Интермедиаты **140a-c** оказались относительно инертны по отношению к пропену и находились в неактивном «спящем» состоянии.

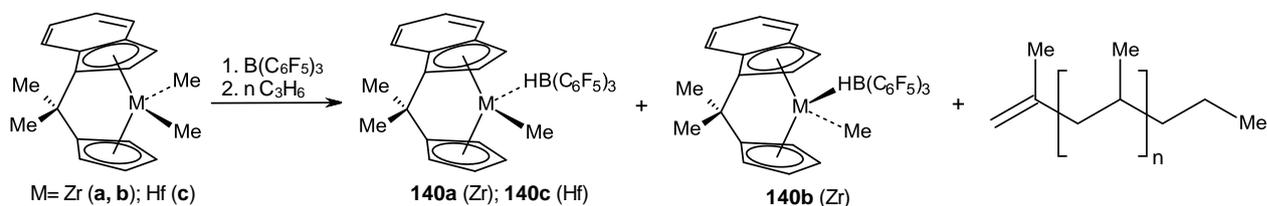


Схема 1.59

С помощью ЯМР спектроскопии в работе [92] охарактеризованы двухъядерные Zr,Al-гидридные комплексы $[\text{L}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2]_2$ (**142a-c**) ($\text{L} = \text{CpMe}_5$ (**a**), Bu^nCp (**b**), Me_3SiCp (**c**)), которые в результате активации с помощью $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при -50°C в смеси d_5 -бромбензола и d_8 -толуола в соотношении 1:1 образовывали металлоценовые ионные пары (ди- или полиядерные) с $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**144a-c**) (Схема 1.60). В результате термического разложения комплекс **144a** трансформировался в $\text{L}_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**143a**) и $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{AlH}_2$ (Схема 1.60). Такие же продукты образуются при реакции **142a** с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в толуоле. Полученный гидридный комплекс **143a** оказался активным в реакции полимеризации этилена (активность $-4 \cdot 10^3 \text{ г}_{\text{PE}} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 25°C и 2,7 атм.).

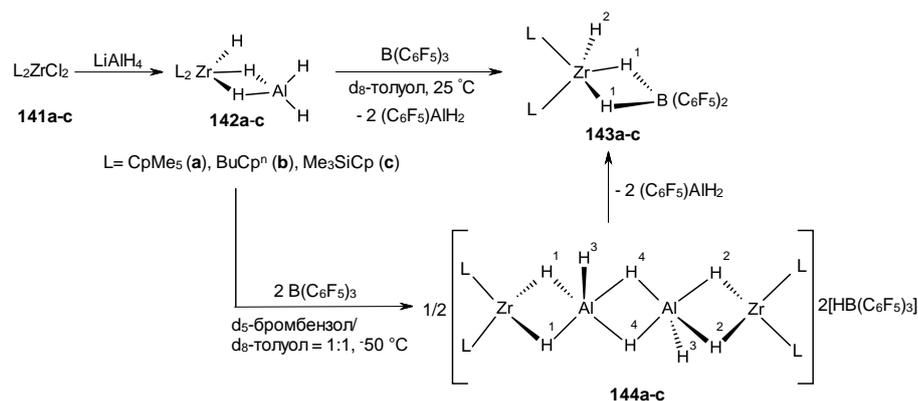
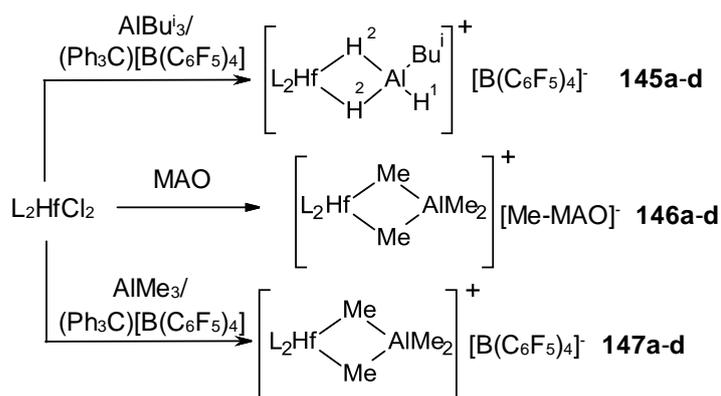


Схема 1.60

Взаимодействие гафноценов – L'HfCl₂ (L = (SBI) (a), Me₂C(C₅H₄)(Flu) (b), Ph₂C(C₅H₄)(Flu) (c), C₂H₄(Flu)(5,6-C₃H₆-2-MeInd) (d)) с AlBuⁱ₃/(Ph₃C)[B(C₆F₅)₄] приводило к образованию катионных интермедиатов типа [LHf(μ-H)₂AlBuⁱ]⁺ или [LHf(μ-H)₂Al(H)Buⁱ]⁺ (145a-d), которые были более активны в полимеризации алкенов, чем гетеробиядерные промежуточные соединения с метильным мостиком 146a-d и 147a-d (Схема 1.61) [138]. Комплекс (SBI)HfCl₂ в реакции AlBuⁱ₃ и (Ph₃C)[B(C₆F₅)₄] при соотношении [Hf]:[Al]:[B] = 1:(10-50):1,1 давал маслянистый продукт 145a, который оседал на дне ЯМР ампулы. Комплексы 145b и 145c оказались нестабильны при 2-5 °С.



L = SBI (a); Me₂C[(fluorenyl)(η⁵-C₅H₄)] (b); Ph₂C[(fluorenyl)(η⁵-C₅H₄)] (c); C₂H₄[(fluorenyl)(5,6-C₃H₆-2-MeInd)] (d)

Схема 1.61

Brintzinger Н. Н. и соавт. в работе [80] показали, что в каталитических системах L₂MC₂-HAIBuⁱ₂-(Ph₃C)[B(C₆F₅)₄] (L = EBI, EBTHI, SBI, Cp, Me₂Si(η⁵-C₅H₄)₂, Me₄C₂(η⁵-C₅H₄)₂, (Me₂Si)₂(C₅H₃)₂, η⁵-C₅H₄Buⁿ, η⁵-C₅H₄SiMe₃, η⁵-1,2-

Me₂C₅H₃; M = Zr, Hf) формируются биметаллические тригидридные Zr,Al-гидридные катионы типа [L₂M(μ-H)₃(Al(Buⁱ)₂)₂]⁺ (**148a-j**, **149d**). В спектрах ЯМР ¹H соединений **148a-j** присутствовали коррелирующие между собой сильнополюсные дублетные и триплетные сигналы трех гидридных атомов ZrH₃-фрагмента с соотношением интенсивностей 2H:1H (Схема 1.62, Таблица 1.2). Структура комплексов **148c,g** была доказана с помощью РСА.

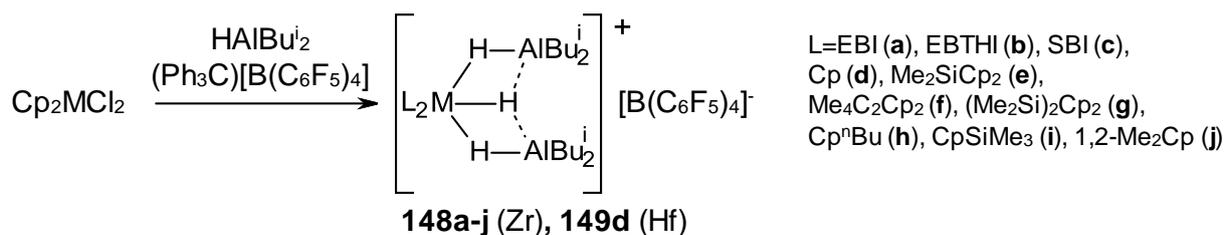


Схема 1.62

Таблица 1.2 – Сигналы ЯМР ¹H гидридных цирконоценовых комплексов катионного типа **148a-j**, **149d** в d₆-бензоле при 25 °С, (δ, м. д., 300 МГц) [80]

Комплекс	Лиганд	ZrH ₃	Al-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Лиганд
148a	EBI	-1,72 (д, 2H, 8 Гц) -0,29 (т, 1H, 8 Гц)	0,19 (дд, 7, 3 Гц) 1,74 (н, 4H, 7 Гц)	5,56 (д, 2H, 3 Гц) 5,74 (д, 2H, 3 Гц)
148b	EBTHI	-1,08 (т, 1H, 7 Гц) -0,46 (д, 2H, 6 Hz)	0,35 (м) 0,96 (дт, 9, 5 Гц) 1,88 (н, 7 Гц)	5,26 (д, 2H, 3 Гц) 5,81 (д, 2H, 3 Гц)
148c	SBI	-2,25 (д, 2H, 8 Гц) 0,34 (т, 1H, 8 Гц)	0,26 (дд, 4H, 14, 7 Гц) 0,15 (дд, 4H, 14, 7 Гц) 0,94 (т, 24H, 7 Гц)	5,57 (д, 2H, 3 Гц) 6,41 (д, 2H, 3 Гц) 0,65 (с, (CH ₃) ₂ Si) 1,77(н, 4H, 7 Гц)
148d	(C ₅ H ₅) ₂	-2,39 (т, 1H, 8 Гц) -2,27 (д, 2H, 8 Гц)	0,28 (д, 8H, 7 Гц) 0,92 (д, 24H, 7 Гц) 1,81 (н, 4H, 7 Гц)	5,59 (с, 10H)
148e	Me ₂ Si(C ₅ H ₄) ₂	-2,04 (д, 2H, 9 Гц) -1,27 (т, 1H, 8 Гц)	0,34 (д, 7 Гц) 0,86 (м) 1,82 (м)	5,24 (уш, 4H) 6,22 (уш, 4H) 0,17 (с, (CH ₃) ₂ Si)
148f	Me ₄ C ₂ (C ₅ H ₄) ₂	-1,60 (т, 1H, 7 Гц) -1,37 (д, 2H, 7 Гц)	0,36 (д, 8H, 7 Гц) 0,95 (д, 24H, 7 Гц) 1,86 (м, 4H, 7 Гц)	5,73 (пт, 4H, 3 Гц) 5,95 (пт, 4H, 3 Гц) 0,88 (с, (CH ₃) ₄ C ₂)
148g	(Me ₂ Si) ₂ (C ₅ H ₃) ₂	-2,03 (д, 2H, 8 Гц) -1,04 (т/с, 1H, 8 Гц)	0,34 (дд, 8H, 28, 7 Гц) 0,92 (м, 36H) 1,82 (м, 4H)	5,94 (т, 2H, 2,7 Гц) 6,49 (д, 4H, 2,7 Гц) -0,08 (с, (CH ₃) ₂ Si)
148h	(ⁿ BuC ₅ H ₄) ₂	-1,97 (т, 1H, 8 Гц) -1,61 (д, 2H, 8 Гц)	0,40 (д, 7 Гц) 0,96 (д, 7 Гц); 1,87 (м)	5,67 (д, 4H, 2 Гц) 5,73 (д, 4H, 3 Гц)

Продолжение таблицы 1.2

Комплекс	Лиганд	ZrH ₃	Al-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Лиганд
148i	(Me ₃ SiC ₅ H ₄) ₂	-2,30 (уш, 1H) -1,84 (д, 2H, 9 Гц)	0,46 0,95 (д, 6 Гц) 1,86 (м, 4H)	6,01 (уш, 4H) 6,11 (уш, 4H)
148j	(1,2-Me ₂ C ₅ H ₃) ₂	-1,79 (уш, 1H) -1,42 (д, 7 Гц, 2H)	0,43 (д, 7 Гц) 0,97 (д, 6 Гц) 1,88 (м, 7 Гц)	5,29 (д, 4H, 3 Гц) 5,86 (т, 2H, 3 Гц) 1,74 (с, 4Cr-Me)
149d	(C ₅ H ₅) ₂	-2,27 (т, 1H, 6 Гц) -1,40 (д, 2H, 6 Гц)	0,26 (д, 12H, 7 Гц) 0,92 (д, 7 Гц) 1,80 (м, 4H, 7 Гц)	5,48 (с, 10H)

В работе [86] показано, что комплекс $[(SBI)Zr(\mu-H)_3(AlBu^i_2)_2]^+$ (**148c**), образующийся в системе $(SBI)ZrCl_2-HAlBu^i_2-(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ (при соотношении $[Zr]:[Al]:[B]:[пропилен] = 1:20:1:20$), в d_8 -толуоле при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ способен полимеризовать пропилен до изотактического продукта (97mmmm%, PDI = 1,90). Полипропилен также был получен в присутствии катиона $[(SBI)Zr-(\mu-Me)_2AlMe_2]^+$ (**150**) в результате реакции комплекса **149** с $(AlMe_3)_2$. Следует отметить, что в составе полученного полимера имелись концевые изопропильные группы, формировавшиеся в результате обрыва цепи за счет ее переноса на Al. После расходования всего гидрида алюминия комплекс с диметильным мостиком $[(SBI)Zr(\mu-Me)_2AlR_2]^+$ (**150**) становился единственным интермедиатом в этих реакционных системах. В реакции $(SBI)ZrCl_2$ с 20 экв. $HAlMe_2$ и 1 экв. $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ в d_8 -толуоле был идентифицирован комплекс $[(SBI)Zr(\mu-H)_3(AlMe_2)_2]^+$ (**149**), добавление к которому пропилена сопровождалось образованием продуктов гидроалюминирования. Таким образом, катион $[(SBI)Zr(\mu-H)_3(AlBu^i_2)_2]^+$ (**148c**) выступал в качестве катализатора полимеризации пропилена, а его аналог $[(SBI)Zr(\mu-H)_3(AlMe_2)_2]^+$ (**149**) являлся прежде всего катализатором гидроалюминирования пропена, превращаясь в ходе этой реакции в катион $[(SBI)Zr(\mu-Me)_2AlR_2]^+$ (**150**), который также был способен катализировать полимеризацию пропилена (Схема 1.63).

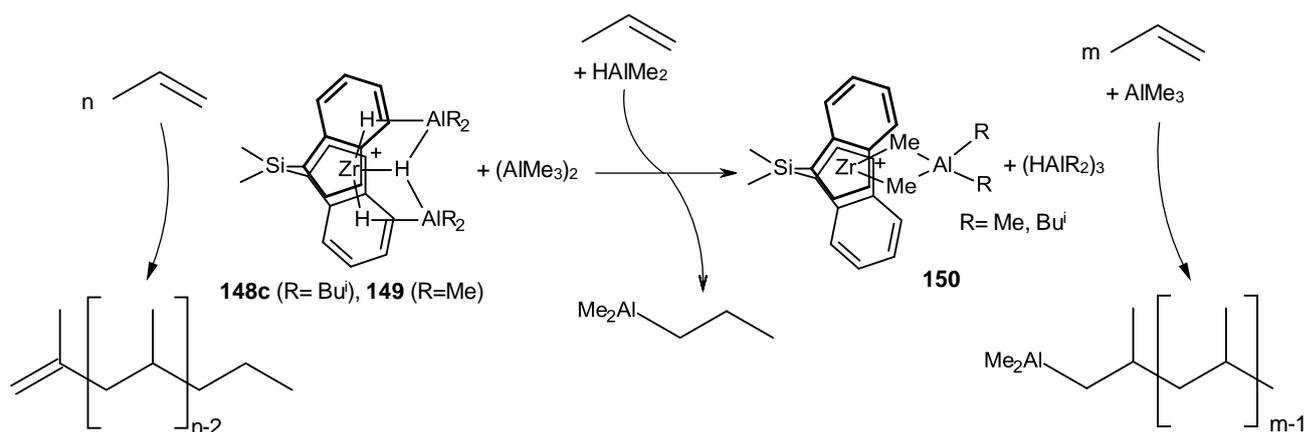


Схема 1.63

Методом ESI-MS были изучены системы $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2\text{-AlMe}_3\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ (растворитель – фторбензол) [84]. В результате выявлено, что основным продуктом является комплекс $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+[\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**151**). При добавлении гексена в систему происходило образование комплексов **154**, **155**, аллильных структур $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{10})(\text{C}_6\text{H}_{12})_n\text{H}]^+$ (**156a,b**) и накопление соединения $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})_2\text{AlMe}_2]^+$ (**152**) с массой $m/z = 279$ по мере расходования гексена (Схема 1.64). Отмечалось, что образование диметилалановых структур **151** и **155** является процессом дезактивации катализатора, так как в присутствии данных комплексов происходит медленное снижение количества мономера по сравнению с первоначальными скоростями реакции.

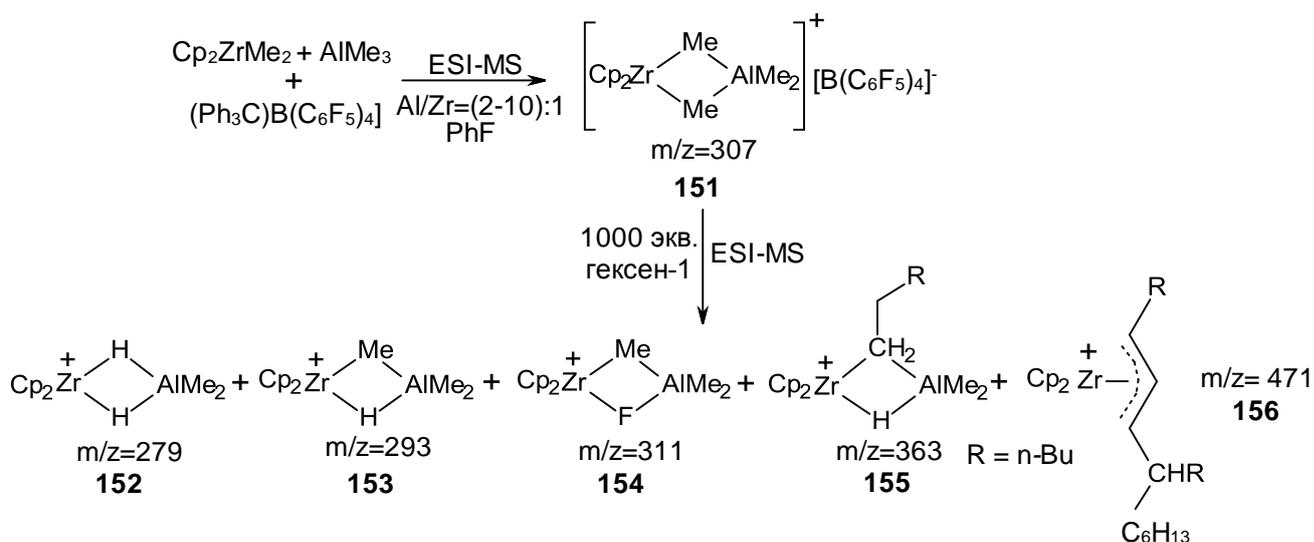


Схема 1.64

В отличие от гидридных комплексов, активированных В-содержащими активаторами, в литературе ограничено представлена информация о структуре Zr,Al- гидридов, полученных в результате взаимодействия с MAO.

Так, например, Collins S. и соавт. [92] показали, что алюминийгидридные интермедиаты $(RCp)_2ZrH_3AlH_2$ **142b,c** ($R = Bu^i$ (**b**), Me_3Si (**c**)) в присутствии MAO обладают более высокой активностью в реакции полимеризации этилена (**142b**: $15,8 \cdot 10^6$ Г_{олигомер}·моль_{кат}⁻¹·ч⁻¹, **142c**: $58,1 \cdot 10^6$ Г_{олигомер}·моль_{кат}⁻¹·ч⁻¹), чем соответствующие дихлоридные комплексы **141b,c** (**141b**: $11,8 \cdot 10^6$ Г_{олигомер}·моль_{кат}⁻¹·ч⁻¹, **141c**: $43,6 \cdot 10^6$ Г_{олигомер}·моль_{кат}⁻¹·ч⁻¹) (Схема 1.60). Молекулярная масса образовавшегося полимера значительно снижалась при использовании нанесенного на SiO₂ или выщелоченного катализатора по сравнению с соответствующим растворимым катализатором в одинаковых условиях [139, 140]. В работе [139, 140] был получен полиэтилен с $M_W = 149500$ в присутствии комплекса **142b** и модифицированного MAO SiO₂ (при условии $[Zr]:[Al] = 1:2600$, активность $5,16 \cdot 10^6$ Г_{пэ}·мол⁻¹·ч⁻¹). Активность хлорсодержащего комплекса **141b** в реакции полимеризации с использованием носителя MAO-SiO₂ составила $2,15 \cdot 10^6$ Г_{пэ}·мол⁻¹·ч⁻¹ ($M_W = 229500$). Активность комплекса **142c** ($Me_3SiCp_2ZrH_3AlH_2$), активированного MAO и нанесенного на SiO₂, с добавлением молекулярного H₂, увеличивалась на 25% при полимеризации этилена. Тем не менее, наблюдалось значительное снижение молекулярной массы продукта с $M_N = 63700$ и $M_W = 175000$ до $M_N = 691$ и $M_W = 1930$ при введении H₂, который использовали в качестве агента переноса цепи в реакциях полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексен-1 [140].

В работе [141] синтез полиэтилена был осуществлен в присутствии системы $Bu^iCp_2ZrH_3AlH_2/MAO/KCl$, показавшей активность на уровне $4,07 \cdot 10^6$ Г_{пэ}·мол⁻¹·ч⁻¹ ($M_W = 16950$).

Нейтральный дигидридный комплекс **157** состава $(SBI)ZrH_2 \cdot \{nAlR_2X\}$ был обнаружен в результате взаимодействия $(SBI)ZrCl_2$ и MAO ($[Al]MAO/[Zr] = 600$), как в растворе, так и на поверхности SiO₂ в присутствии диизобутилалюминий гидрида или триизобутилалюминия [65]. Спектр ЯМР ¹H систем на основе

(SBI)ZrCl₂, 10 экв. Al₂Me₆, 2,5 экв. HAlBuⁱ₂ и MAO содержал уширенные синглетные сигналы Zr-H связи при δ_H -1,39 ((SBI)ZrH₂·{2AlMe₃}), -1,54 ((SBI)ZrH₂·{2AlMe₂Cl}) и -1,95 м.д. ((SBI)ZrH₂·{x(AlMeO)_n}) (Схема 1.65), оказавшихся неактивными в полимеризации олефинов.

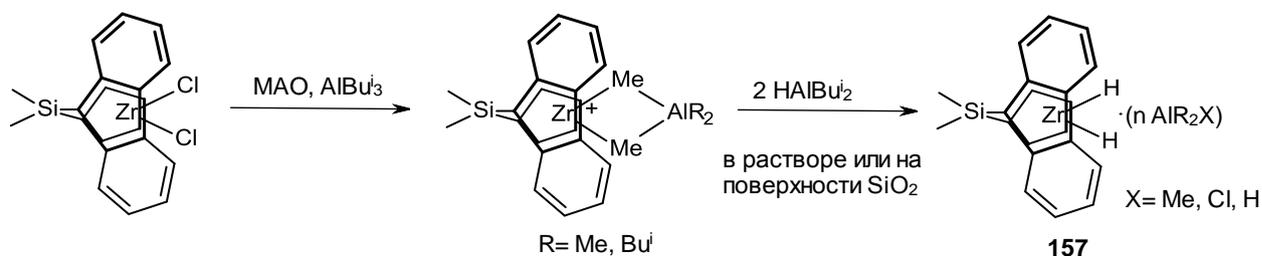


Схема 1.65

1.3 Заключение по главе 1

Реакции димеризации и олигомеризации широко используются в промышленности для преобразования легких олефинов, образующихся в результате различных процессов (термический и каталитический крекинг, синтез Фишера-Тропша и т.д.), в более тяжелые олефины, которые находят применение в области энергетики или нефтехимии. Димеризация и олигомеризация терминальных алкенов осуществляется как при помощи гетерогенного кислотного катализа, который как правило применяется для производства топлива, так и гомогенных каталитических систем, используемых в основном для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Гидриды металлов могут выступать в качестве активных центров данных каталитических систем. Связь металл-Н обладает высокой реакционной способностью и, как следствие, широким спектром каталитических свойств в реакциях восстановления непредельных соединений, ди-, олиго- и полимеризации алкенов различного строения, а также функционализации олефинов и ацетиленов (реакции гидрометаллирования). Процессы димеризации и олигомеризации терминальных алкенов с получением продуктов по типу «голова к хвосту» с винилиденовым фрагментом >C=CH₂, катализируемые цирконоценами в присутствии MAO

активатора или борорганических соединений достаточно хорошо представлены в литературе. Использование комплексов других переходных металлов приводит, прежде всего, к изменению региоселективности реакции. Тем не менее, для разработки новых высокоактивных и селективных катализаторов существует необходимость в систематическом исследовании взаимосвязи между параметрами каталитических систем (природы переходного металла, лиганда, структуры активатора и субстрата, условий реакции) и их свойствами.

Анализ литературных данных показывает, что сведения об участии гидридных комплексов металлов в процессах димеризации и олигомеризации алкенов ограничены. Как правило, исследователи большее внимание уделяют установлению структуры металлгидридных производных, механизм действия которых в реакциях с алкенами исследован недостаточно. Остается нераскрытым вопрос: правомочно ли рассматривать одни и те же каталитически активные центры в качестве инициаторов различных направлений – ди-, олиго- или полимеризации алкенов? В связи с этим изучение каталитических свойств систем Cp_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)- XAlR_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$; $\text{X} = \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$)-активатор (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) в сочетании с исследованием структуры и реакционной способности металлгидридных комплексов является актуальной задачей современной химии.

ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Исследование каталитических свойств систем металлоцен-АОС-активатор в реакциях с терминальными алкенами

С целью исследования закономерностей действия каталитических систем металлоцен-АОС-активатор нами была изучена активность и хемоселективность η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti **5a, 5b, 35-37, 45, 49, 57, 67, 99, 158-160**¹ (M = Ti, Zr, Hf) в присутствии алюминийорганических соединений (HAlBu_2^i , ClAlMe_2 , ClAlEt_2 , ClAlBu^i_2 , AlMe_3 , AlEt_3 и AlBu^i_3) и различных активаторов (ММАО-12, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) в реакциях димеризации и олигомеризации терминальных алкенов (Рисунок 2.1).

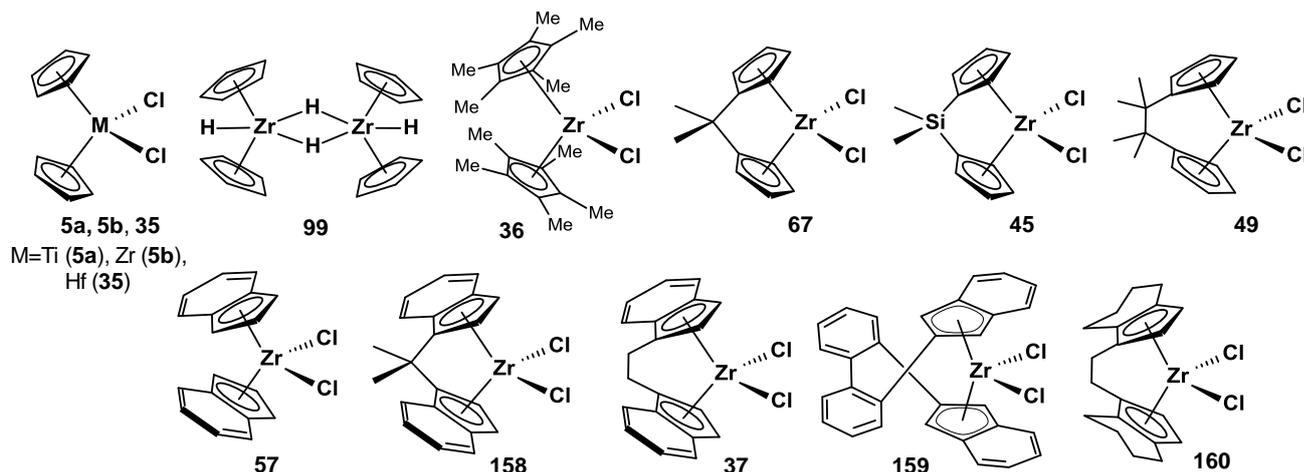


Рисунок 2.1 – Структуры η^5 -комплексов переходных металлов **5a, 5b, 35-37, 45, 49, 57, 67, 99, 158-160**

2.1.1 Трансформации алкенов под действием каталитической системы Cp_2ZrCl_2 -(AlR_3 или HAlBu^i_2)-ММАО-12

На первом этапе нами изучено влияние ММАО-12 на свойства каталитической системы Cp_2ZrCl_2 - XAlBu^i_2 (X= H, Bu^i). Известно, что в отсутствие активаторов в данных системах происходит гидроалюминирование терминальных

¹ Автор благодарит д.х.н., профессора Нифантьева И. Э. и д.х.н. Ивченко П. В. за любезно предоставленные комплексы **45, 49, 67, 158, 159**.

алкенов [12]. Показано, что каталитическая система на основе Cr_2ZrCl_2 и HAlBu^i_2 ($[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:60$) в толуоле проявляет низкую активность в гидроалюминировании алкенов (продукт гидроалюминирования (**161**)) (Схема 2.1, Таблица 2.1, строка 1) [68, 116, 117].

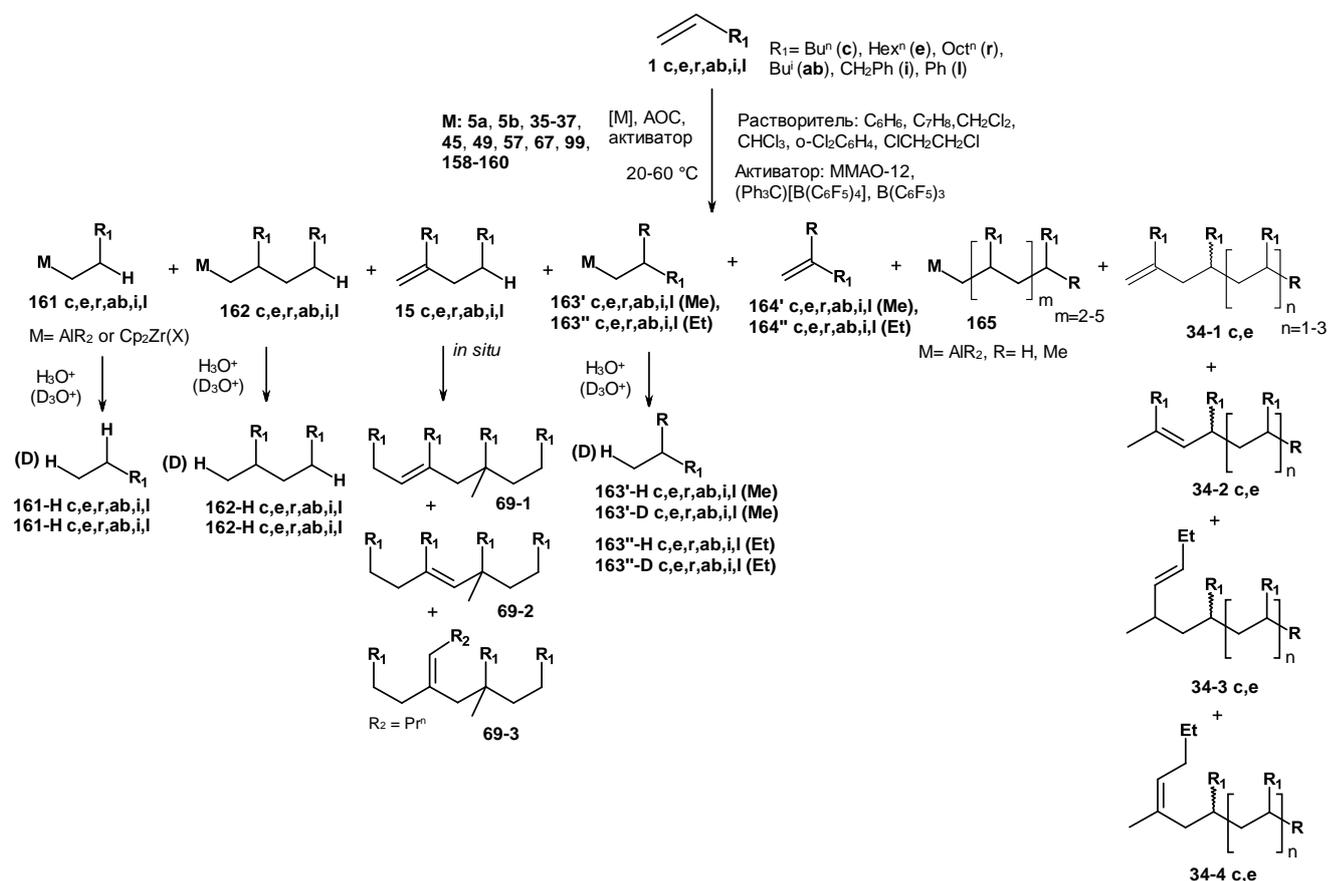


Схема 2.1

Добавление 30-240 экв. MMAO-12 к данной системе не оказывало заметного влияния на конверсию алкена. Так, например, в системе Cr_2ZrCl_2 - HAlBu^i_2 -MMAO-12-октен-1 при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}]:[\text{алкен-1}] = 1:60:240:50$ конверсия октена-1 не превышала 20% за 3 ч реакции (Таблица 2.1, строка 4). Уменьшение количества HAlBu^i_2 до 3 экв. при 20 °C за 60 мин реакции приводило к увеличению конверсии алкена до 99% и выхода димера (**15e**) до 95% (Таблица 2.1, строка 6).

Таблица 2.1 – Каталитическая активность и хемоселективность систем Cp_2ZrCl_2 -АОС-ММАО-12 в реакции с терминальными алкенами в толуоле

№	Алкен-1	АОС	[Zr]:[Al]: [MAO]:[алкен-1]	Т, °С	Время, мин	Конверсия алкена, %	Выход продуктов, ¹ %					
							161-D	162-D	15	34 (n=1)	163-D	164
1	октен-1 (1e)	HAIBu ¹ ₂	1:60:0:50	20	180	11	11	-	-	-	-	-
2		AlBu ¹ ₃				83	83	-	-	-	-	-
3		AlBu ¹ ₃	1:60:30:50	20	180	98	91	2	5	-	-	-
4		HAIBu ¹ ₂	1:60:240:50	20	180	20	20	-	-	-	-	-
5		AlBu ¹ ₃				94	51	3	40	-	-	-
6		HAIBu ¹ ₂	1:3:30:50	20	60	99	-	<1	95	-	-	-
7		AlBu ¹ ₃	1:3:30:50	20	20	99	1	1	97	-	-	-
8			1:3:30:100	20	30	99	-	<1	98	-	-	<1 (164') ³
9		HAIBu ¹ ₂	1:3:30:100	40	10	99	-	3	96	-	-	-
10		AlBu ¹ ₃				99	-	1	98	-	-	-
11	гексен-1 (1c)	HAIBu ¹ ₂	1:3:30:100	40	15	99	5	1	91	-	-	2 (164') ³
12		AlBu ¹ ₃				99	4	1	89	-	-	3 (164') ³
13		AlMe ₃				91	-	-	87	-	2 (163')	2 (164')
14		AlEt ₃				92	2	3	68	-	-	6 (164') ³ ; 12 (164'')
15		HAIBu ¹ ₂	1:3:30:250	60	5	98	1	1	94	-	-	2 (164') ³
16		AlBu ¹ ₃				99	1	1	88	5	-	4 (164') ³
17		AlMe ₃				99	1	1	85	8	-	3 (164')
18		AlEt ₃				96	1	1	85	8	-	1 (164') ³
19		HAIBu ¹ ₂	1:3:30:500	60	5	98	-	-	97	-	-	-
20		AlBu ¹ ₃				98	1	1	93	-	-	1 (164') ³
21	AlMe ₃	99				1	1	87	5	-	5 (164')	
22	AlEt ₃	98				1	1	96	-	-	<1 (164') ³	
23	HAIBu ¹ ₂	1:3:30:1000	60	15	99	-	-	98	-	-	-	
24		1:3:30:2000		30	83	-	-	78	5	-	-	
25		60		86	<1	-	83	1	-	<1 (164') ³		
26	AlBu ¹ ₃	1:3:30:1000	60	15	94	-	-	92	1	-	1 (164') ³	
27	AlMe ₃			10	92	2	-	84	-	-	6 (164') ³	
28	AlEt ₃			60	65 ²	-	-	64	-	-	<1 (164') ³	

¹Выход продуктов определяли с помощью ГХ-МС реакционной массы после гидролиза или дейтероза; ²10 экв. AlEt₃; ³продукт **164'** образовался из-за наличия AlMe₃ в ММАО-12.

В отличие от HAlBu_2^i , при использовании AlBu_3^i в присутствии Cr_2ZrCl_2 в соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:60$ происходило образование продукта гидроалюминирования **161** с выходом 83% (Таблица 2.1, строка 2) [68, 116, 142]. Добавление 30 экв. ММАО-12 вызывало рост конверсии октена-1 до 98% за счет образования продуктов как гидроалюминирования (**161**, 91%), так и димеризации (**15**, 5%) (Таблица 2.1, строка 3). Между тем, насыщенный продукт **162**, предшественник димера **15**, образующийся в этой системе в результате внедрения второй молекулы алкена в продукт гидроцирконирования, присутствовал в минорных количествах (Схема 2.1). Увеличение количества ММАО-12 до 240 экв. приводило к росту содержания димера октена-1 (**15e**) до 40% в составе продуктов реакции (Таблица 2.1, строка 5). Как и в случае с HAlBu_2^i , уменьшение концентрации AlBu_3^i позволяло селективно получать димеры алкена (97%) в течение 20 мин реакции при 20 °С (Таблица 2.1, строка 7). Образованию винилиденовых димеров октена-1 (**15e**) с выходом 96-98% способствовало повышение температуры до 40 °С в системе с HAlBu_2^i или AlBu_3^i при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{ММАО-12}]:[\text{алкен-1}] = 1:3:30:100$ (Таблица 2.1, строки 9, 10). Полученные результаты согласуются с данными по каталитическому действию систем $\text{L}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}_3^i\text{-ClAlR}_2\text{-ММАО-12}$ (1:20:(1-2):10, 0,05 мол.% Zr, 60 °С, 1-4 ч), селективно дающие димеры с высоким выходом, в которых AlBu_3^i и ClAlR_2 (R = Me, Et) активировали катализатор (Глава 1.1) [5, 21, 60].

В дальнейшем, условия, которые оказались эффективными для селективной димеризации октена-1 ($[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{ММАО-12}]:[\text{алкен-1}] = 1:3:30:100$), были применены в реакции с гексеном-1 (Таблица 2.1, строки 11, 12). Эти условия также обеспечивали высокую конверсию субстрата до 99%. При этом распределение продуктов несколько менялось за счет появления продуктов гидрометаллирования (**161**, до 5%) и алкилирования (**164**, до 3%), тогда как выход димера составил 89-91%.

В продолжение этих исследований было изучено влияние природы АОС на каталитические свойства систем. Так, применение AlMe_3 или AlEt_3 при 40 °С снижало конверсию алкена до 91-92% (Таблица 2.1, строки 13, 14). В случае

использования AlEt_3 выход димера **15** снижался до 68% из-за увеличения доли алкилированного мономера **164** в продуктах реакции (Таблица 2.1, строка 14). Образование **164** было возможно через продукт карбометаллирования алкена **163**, который генерировался в результате реакции субстрата с метил- или этилцирконоценами, образующихся на стадии алкилхлоридного обмена между Cp_2ZrCl_2 и AlMe_3 или AlEt_3 , соответственно. Для систем типа $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlMe}_3$, стадии, приводящие к образованию продукта **164**, очень важны, поскольку они обеспечивают формирование цирконоценгидридов, которые являются, по-видимому, источником димеров **15**. Повышение температуры до 60 °C увеличивало конверсию субстрата до 96-99% и снижало селективность реакции в направлении димеризации до 85-94%, независимо от природы АОС (Таблица 2.1, строки 15-22). В случае HAlBu^i_2 при увеличении количества субстрата до 1000 экв. выход димера оставался на прежнем уровне (98%) за 15 мин (Таблица 2.1, строка 23). Таким образом, каталитические системы на основе Cp_2ZrCl_2 , HAlBu^i_2 или AlBu^i_3 в присутствии ММАО-12 при соотношениях $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{ММАО-12}]:[\text{гексен-1}] = 1:3:30:1000$ обеспечивали селективную димеризацию терминальных алкенов (гексена-1 и октена-1) (строки 7-10, 15, 19, 20, 23) в сравнении с AlMe_3 или AlEt_3 .

2.1.2 Активность и хемоселективность систем $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-XAlBu}^i_2$ (X= H, Buⁱ) в реакции с алкенами в присутствии борсодержащих активаторов

Активация каталитической системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-XAlBu}^i_2$ (X = H, Buⁱ) с помощью $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ приводила к образованию винилиденовых димеров (**15**) и олигомеров (**34**) (Схема 2.1, Таблица 2.2). Выход продуктов и направление реакции в значительной степени зависели от соотношения реагентов и температуры.

В системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{алкен}] = (1\text{-}4):(3\text{-}16):(0,3\text{-}2):400$ в толуоле наилучший результат был достигнут при меньшем содержании борсодержащего активатора относительно комплекса Zr. Так, Cp_2ZrCl_2 катализировал реакцию олигомеризации при

соотношении $[Zr]:[B] = 1:(0,3-1)$. При соотношении $[Zr]:[B] = 1:0,3$ каталитическая система более селективно обеспечивала протекание реакции в направлении димеризации (выход димеров – 61%) (Таблица 2.2, строка 1). Повышение содержания $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ до 1 экв. вызывало увеличение доли более тяжелых олигомеров (до 10%) (Таблица 2.2, строка 2). Одновременно с этим снижалась селективность реакции, что следует из ГХ-МС и ЯМР анализа продуктов **34-1** – **34-4**, представляющих собой смесь стереоизомеров и изомеров по положению двойной связи (Схема 2.1, Рисунок 2.2). В спектрах ЯМР ^{13}C олигомеров, полученных в этих условиях, присутствовали сигналы внутренней двойной связи в области δ_C 124-131 м.д. Образование продуктов алкилирования толуола (гексилзамещенные толуолы, более 99%) наблюдалось в ходе проведения реакции при соотношении $[Zr]:[B] = 1:2$. (Таблица 2.2, строка 3).

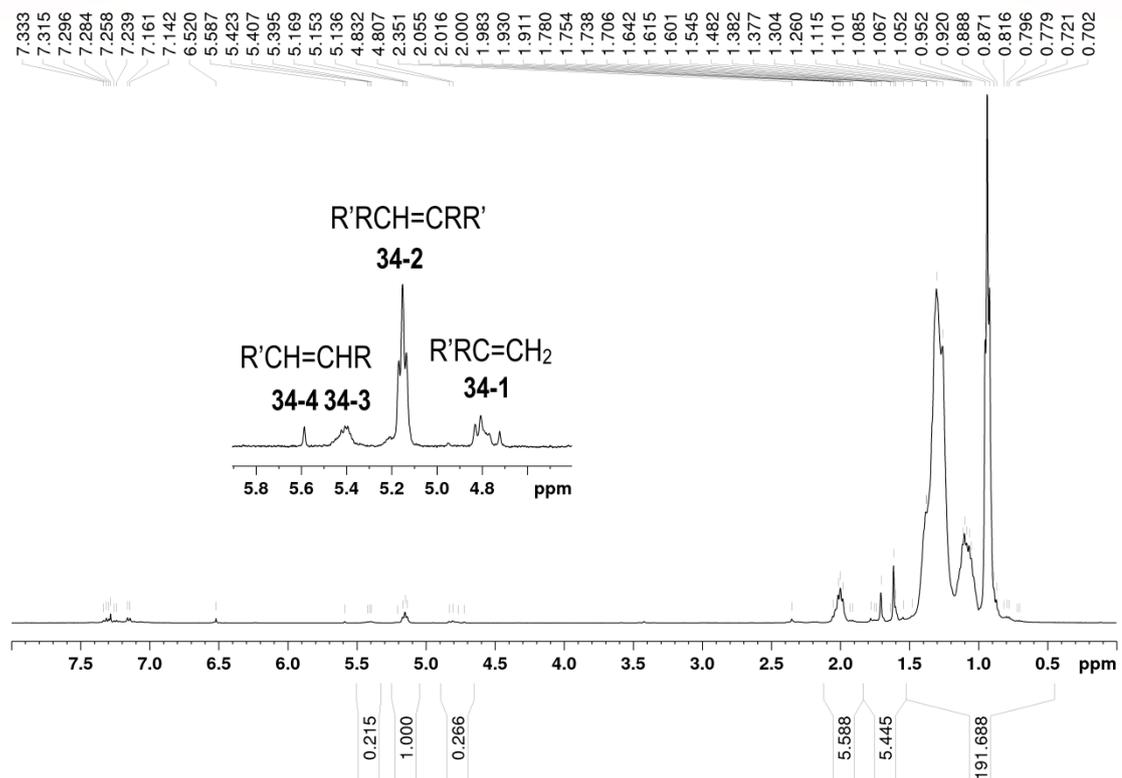


Рисунок 2.2 – Спектр ЯМР 1H олигомеров гексена-1, полученных в системе *rac*- $Me_2CInd_2ZrCl_2$ (**158**)- $HAIBu^i_2$ - $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$

Таблица 2.2 – Каталитическая активность и хемоселективность систем $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-XAlBu}_2^i$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Bu}^i$)-(Ph₃C)[B(C₆F₅)₄] или B(C₆F₅)₃ в реакции с гексеном-1 толуоле

№	АОС	Активатор	[Zr]:[Al]:[B]: [алкен-1]	Т, °С	Время, мин	Конверсия алкена, %	Выход продуктов, ¹ %					
							15	34				
								n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
1	HAlBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	1:3:0,3:400	60	60	95 ²	61	21	10	6	2	-
2			1:3:1:400			>99 ³	30	28	20	10	8	4
3			1:3:2:400			>99 ⁴						
4			4:16:1:400			>99	61	5	12	8	8	5
5	HAlBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	1:16:1:1000	40	90	60	41	10	4	2	2	1
6			60	95		29	16	15	13	12	9	
7	HAlBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:16:1:1000	40	90	90	67	10	5	3	2	2
8	HAlBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]		60	90	97	52	14	13	8	7	3
9	AlBu ⁱ ₃	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]		40	90	95	38	14	16	10	9	7
10	HAlBu ⁱ ₂	B(C ₆ F ₅) ₃		40	60	99	93	3	-	-	-	-
11	HAlBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:25:1:1000	40	90	99	52	17	11	9	6	3
12	HAlBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:16:1:400	40	90	99	59	13	10	7	5	5

¹Выход продуктов определяли с помощью ГХ-МС реакционной массы после гидролиза или дейтероза; ²выход тяжелой фракции по ГПХ – 2%; ³выход тяжелой фракции по ГПХ – 10%; ⁴обнаружены моноалкилзамещенный толуол – 77%, диалкилзамещенный толуол – 19% и триалкилзамещенный толуол – 4%.

Реакция, катализируемая Cp_2ZrCl_2 в присутствии HAlBu_2^i и $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{алкен-1}] = 1:16:1:1000$ и 40°C в течение 90 мин протекала с 60%-ной конверсией гексена-1 (Таблица 2.2, строка 5). В продуктах реакции основную долю составлял димер **15** (выход до 41%). Повышение температуры реакции до 60°C способствовало более полной конверсии мономера (на уровне 95%) и увеличению процентного содержания олигомерного продукта до 65% (Таблица 2.2, строка 6). Увеличение содержания Cp_2ZrCl_2 и HAlBu_2^i до соотношения $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{алкен-1}] = 4:16:1:1000$ позволило повысить конверсию субстрата до 90% с выходами димеров до 52-67% и олигомеров до 22-45% (Таблица 2.2, строки 7,8). Как и в предыдущем случае, с увеличением температуры реакции наблюдался рост доли олигомерных продуктов до 45%, при этом выход димеров составил 52% (Таблица 2.2, строка 8). В результате замены HAlBu_2^i на AlBu_3^i происходило увеличение выхода олигомеров до 56% (Таблица 2.2, строка 9). Следует отметить, что увеличение содержания АОС или уменьшение концентрации исходного алкена в реакционной смеси не приводило к существенному изменению состава продуктов: выход димера составил 52-59%, олигомеров – 40-46% (Таблица 2.2, строка 11, 12).

Во всех экспериментах доля продуктов гидроалюминирования (гексана) не превышала 1% относительно состава реакционной массы. Следует также отметить, что почти во всех случаях продукт димеризации значительно преобладал, что может быть следствием различных путей образования димеров и олигомеров в этих каталитических системах.

Использование нейтрального активатора $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в сочетании с Cp_2ZrCl_2 и HAlBu_2^i при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{алкен-1}] = 4:16:1:1000$ приводило к более селективному образованию продуктов димеризации (**15**) с выходом до 93% (Таблица 2.2, строка 10).

Таким образом, использование каталитических систем на основе Cp_2ZrCl_2 , изобутилаланов и активаторов ММАО-12 или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ обеспечивает получение димеров алкенов с концевой винилиденовой связью (до 98%). В присутствии

активатора ионного типа $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ наблюдалось преимущественное образование олигомеров алкенов.

2.1.3 Влияние структуры лиганда на каталитическую активность и хемоселективность систем $\text{L}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ -активатор

С целью установления влияния структуры лиганда на каталитическую активность и хемоселективность систем $\text{L}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ -активатор изучено каталитическое действие комплексов **5a, 5b, 35-37, 45, 49, 57, 67, 99, 158-160** в реакции олигомеризации алкенов в присутствии HAlBu^i_2 и ММАО-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Как показано в п.2.1.2, при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{алкен-1}] = (1-4):(3-16):(0,3-1):400$ конверсия гексена-1 составляет около 99% за 1-3 ч в большинстве проведенных экспериментов (Таблица 2.3, строки 1, 2). Снижение конверсии алкена до 85% наблюдалось в случае использования комплекса **49** в присутствии ММАО-12. Основными продуктами реакции были димер (**15**) и олигомеры (**34**) гексена-1, что свидетельствовало о преобладании процесса обрыва цепи по механизму β -Н элиминирования [143] (Схема 2.1). Присутствие в составе олигомеров продуктов с различным положением двойной связи может быть связано с миграцией циркониевого катиона в результате образования аллильных комплексов [144, 145]. Небольшое количество олигомеров **165** со связью М-С наблюдалось как правило в системах, содержащих ММАО-12. В этих же системах фиксировались олигомеры со стартовой метильной группой.

Образование более тяжелых продуктов с бимодальным распределением с M_w 5571 и 1578 Da (Таблица 2.3, строка 2) происходило в каталитической системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ (Таблица 2.1, строки 1, 4). Система $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$, активированная ММАО-12, показала большую реакционную способность и селективность в направлении образования димеров (Таблица 2.3, строка 3) [63].

Продолжение таблицы 2.3

№	Каталитическая система		[Zr]: [HAlBu ⁱ ₂]: [активатор]: [алкен-1]	Вре- мя, мин	Кон- версия алкена, %	Выход легкой фрак- ции, ² мас. %	Состав продукта легкой фракции, ¹ % (ГХ-МС)					Выход тяжелой фракции, ² мас. % (ГПХ)	M _w , Da	M _N , Da	M _w / M _N	Тактич- ность, mmmm%	Структур- ный тип олигомера	
	Комплекс	Активатор					15	34										
								n=1	n=2	n=3	n=4							n=5
21	<i>rac</i> - Me ₂ CInd ₂ ZrCl ₂ (158)	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	1:3:0,3:400	60	97	70	22	21	20	19	18		27	6359	6291	1,01	изотакт. (93%)	34-4
22			4:16:1:400	60	>99	72	79	10	5	4	2		24	5585	5144	1,08	изотакт. (76%)	34(1-4)
23		ММАО-12	1:3:30:400	60	>99	55	4	33	33	18	12		44	1081	927	1,17	атакт.	34(1-4) ⁵ , 165
24	<i>rac</i> -H ₄ C ₂ Ind ₂ ZrCl ₂ (37)	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:16:1:400	60	>99							99	6396	6285	1,02	изотакт. (71%)	34(1-4)	
25		ММАО-12	1:3:30:400	60	>99	5	7	22	22	24	25		94	6347	6287	1,01	изотакт. (61%)	34(1-4), 165
26	BIPh(Ind) ₂ ZrCl ₂ (159)	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	1:3:0,3:400	180	47 ³	25	13	49	23	15			22	6037	6125	1,01		
27			4:16:1:400	60	>99 ³	59	7	21	26	14	32		40	1096	1003	1,09	изотакт. (33%)	34-1
28		ММАО-12	1:3:30:400	60	>99 ³	9	3	20	25	23	29		20	5742	5657	1,02	изотакт. (45%)	34-1 ⁵ , 165
												70	2159	1532	1,40			
29	<i>rac</i> - H ₄ C ₂ [THInd] ₂ ZrCl ₂ (160)	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	1:3:0,3:400	180	89 ⁴	69	13	18	20	15	14	12	10	6131	6048	1,02		
30			4:16:1:400	180	>99	11	29	19	18	17	17		10	960	909	1,06		
31		ММАО-12	1:3:30:400	180	95	8	11	24	24	23	18		88	5530	5033	1,10	изотакт. (38%)	34(1-4)
												38	6159	6103	1,01			
												19	3145	3114	1,01	изотакт. (58%)	34(1-4)	
												30	2074	1971	1,06			

¹Состав продукта легкой фракции определяли с помощью ГХ-МС реакционной массы после гидролиза; ²выход легкой и тяжелой фракции определяли с помощью гель-проникающей хроматографии; ³тетрамеры – «димеры димеров» (15%) образовались в присутствии обоих активаторов; ⁴выход олигомеров n= 6 до 7%; ⁵продукты **34(1-4)** образовались из-за наличия AlMe₃ в составе ММАО-12; ⁶реакцию проводили в ЯМР ампуле при 20 °С; ⁷продукт гидрометаллирования (8%), олигомер **34** (m=1: 15%, m=2: 7%, R= H); ⁸продукт гидрометаллирования (4%), олигомер **34** (m=1: 18%, R=H); ⁹продукт гидрометаллирования (22%), олигомер **34** (m = 1: 24%, R = H); ¹⁰продукт гидрометаллирования (4%), олигомер **34** (m=1: 18%, R=H).

В присутствии комплексов **49** и **67** со связанными углеводородными мостиками циклопентадиенильными лигандами происходило образование димера **15** с выходом $>94\%$ (Таблица 2.3, строки 6, 8, 12). Активность и хемоселективность комплекса **49** оказалась выше при использовании борсодержащего активатора (98% димера) по сравнению с ММАО-12 (78% димера) (Таблица 2.3, строка 13).

Существенные отличия в действии активаторов были найдены и при проведении реакции в присутствии комплекса **45** с Me_2Si -связанными лигандами (Таблица 2.3, строки 10, 11). Так, применение ММАО-12 способствовало образованию продукта димеризации **15** с выходом до 80%, тогда как использование $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ приводило к преимущественному образованию олигомеров **34**, в том числе тяжелых с M_w 6130 атактического строения.

При проведении реакции в присутствии стерически нагруженного комплекса **36** были получены в основном олигомеры **34**, распределение которых по массе зависело от типа применяемого активатора (Таблица 2.3, строки 4, 5). В присутствии $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ образовывались короткоцепочечные олигомеры с концевой винилиденовой связью (согласно спектрам ЯМР ^{13}C). Однако тяжелая фракция, полученная в присутствии ММАО-12, содержала олигомеры с бимодальным распределением (M_w 5605 и 861 Da) (Таблица 2.3, строка 5). Кроме того, количество тяжелых олигомеров в данном случае было значительно выше, чем в эксперименте со стерически незатрудненным комплексом Cp_2ZrCl_2 . Это свидетельствовало о значительном превышении скорости роста цепи над ее обрывом в данных условиях, что может быть обусловлено стерическим фактором каталитически активных центров, препятствующих β -H элиминированию или переносу цепи на мономер или АОС. Стерический фактор, по-видимому, в данном случае возникает не только за счет пентаметилзамещенного лиганда на Zr, но и за счет объемного МАО-противоиона.

Появление в составе комплексов инденильных лигандов (**57**), в том числе связанных мостиками (**37**, **158-160**), также приводило к увеличению выхода олигомерных продуктов, как в случае с ММАО-12, так и $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

(Таблица 2.3, строки 14-31). Реакция, катализируемая $\text{Me}_2\text{CInd}_2\text{ZrCl}_2$ (**158**), проходила с преимущественным образованием димеров и легких олигомеров с $n = 1-4$ (Таблица 2.3, строки 21-23). Тяжелые олигомеры были обнаружены в системе на основе *rac*- $\text{H}_4\text{C}_2\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**37**) и $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или ММАО-12 (Таблица 2.3, строки 24, 25). Гидрирование бензольных колец лиганда в составе комплекса **37** и переход в **160** вызывало существенное снижение активности каталитической системы – конверсия алкена на уровне 90-99% наблюдалась за 3 ч проведения реакции (Таблица 2.3, строки 29-31). При этом олигомерные продукты, полученные в этих опытах, имели, как правило, полимодальное распределение.

Для выделенных высших олигомеров гексенов с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C была определена изотактичность в $\text{mmmm}\%$ [144, 146-148] (Рисунок 2.3, Рисунок 2.4).

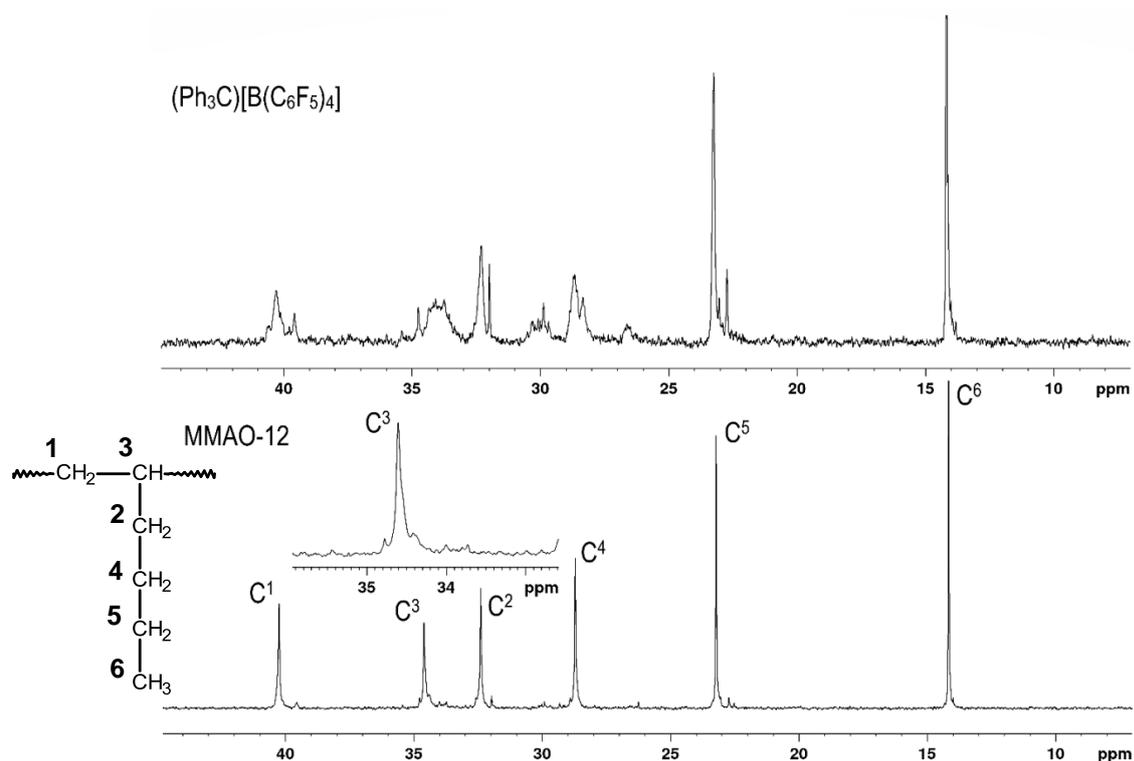


Рисунок 2.3 – Спектр ЯМР ^{13}C олигомеров гексена-1, полученных в системе $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**57**)- HAlBu^i_2 , активированной ММАО-12 и $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

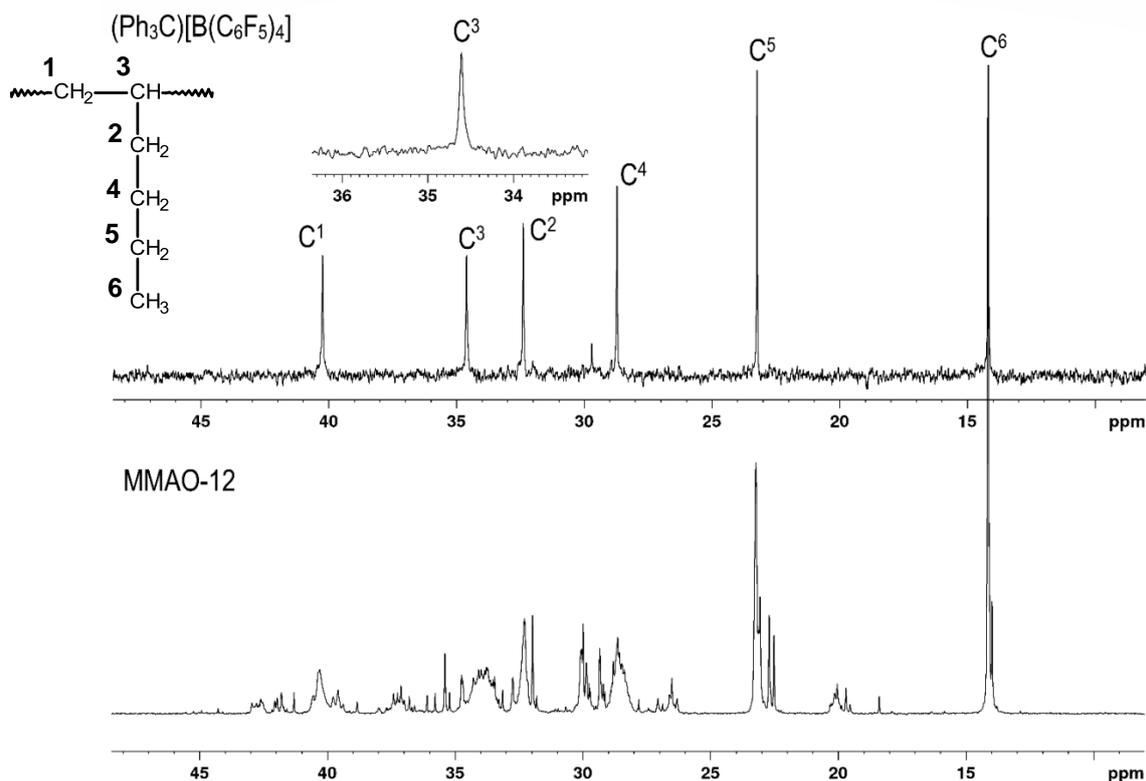


Рисунок 2.4 – Спектр ЯМР ^{13}C олигомеров гексена-1, полученных в системе *rac*- $\text{Me}_2\text{CInd}_2\text{ZrCl}_2$ (**158**)- HAiBu^i_2 , активированной MMAO-12 и $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Наиболее стереоселективными оказались катализаторы на основе инденильных лигандов. Так, комплексы **37**, **57**, **158** показали изотактичность на уровне 71, 67, 93mmmm%, соответственно (Таблица 2.3, строки 18, 21, 24). Стереоселективность каталитических систем на основе цирконоценов **159** и **160** оказалась ниже и составила 58mmmm%. Здесь важно отметить зависимость стереоселективности от природы применяемого активатора. Под действием комплекса **57** в присутствии MMAO-12 был получен олигомер с изотактичностью 67%, тогда как $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ приводил к образованию атактического продукта.

Обратная картина наблюдалась для комплекса **158** со связанными лигандами: наибольшая стереоселективность достигалась в присутствии $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Комплекс $\text{H}_4\text{C}_2[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ (**37**) позволял получать изотактичный олигогексен (61-71mmmm%) независимо от типа активатора. Для комплексов **159** и **160** можно отметить некоторое увеличение стереоселективности в присутствии MMAO-12. Наблюдаемая зависимость свидетельствовала о тонкой настройке

каталитически активных центров гомогенных систем типа Циглера-Натта. Вероятно, стереоконтроль в изучаемых системах осуществляется не только за счет лиганда на атоме переходного металла или растущей цепи, но также за счет активатора, входящего в состав активного центра и определяющего его структуру и динамику наравне с другими факторами. Как отмечалось ранее [149], полное разделение пары катион-анион повышает активность системы, но и приводит к потере стереоселективности. Сильные катион-анионные взаимодействия способны свести к минимуму эпимеризацию последнего вставляемого звена алкена, тем самым увеличивая стереоселективность, но в тоже время вызвать снижение активности в результате затруднения внедрения мономера.

Таким образом, было показано, что направление димеризации реализуется при участии комплексов Zr со стерически ненагруженными циклопентадиенильными лигандами ($L = Cp$, *анса*- $Me_2C Cp_2$, *анса*- $(Me_2C)_2 Cp_2$, *анса*- $Me_2Si Cp_2$), тогда как направление олигомеризации определяется действием комплексов с объемными циклопентадиенильными ($L = C_5Me_5$, *рау*- $H_4C_2[THInd]_2$) или электроноакцепторными инденильными ($L = Ind$, Me_2CInd_2 , $H_4C_2Ind_2$, $VI Ph(Ind)_2$) лигандами.

2.1.4 Каталитическое действие $[Cp_2ZrH_2]_2$ в присутствии $ClAlR_2$ ($R = Me, Et, Bu^i$) и активаторов (ММАО-12, $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$, $B(C_6F_5)_3$)

Образование димеров со стартовой *n*-алкильной группой и с концевой винилиденовой связью в изучаемых системах может происходить за счет наличия металл-гидридных комплексов, образующихся в реакции исходных металлокомплексов с алюминийорганическими соединениями. На первой стадии реакции, по-видимому, происходит гидрометаллирование алкена, затем алкен встраивается в М-С связь. В дальнейшем растущая цепь обрывается в результате β -H элиминирования, что замыкает цикл и формирует активные металл-гидридные интермедиаты *in situ* (Схема 2.2). Таким образом, важно понять, действительно ли гидриды металлов способны выступать в качестве ключевых интермедиатов в изучаемых реакциях.

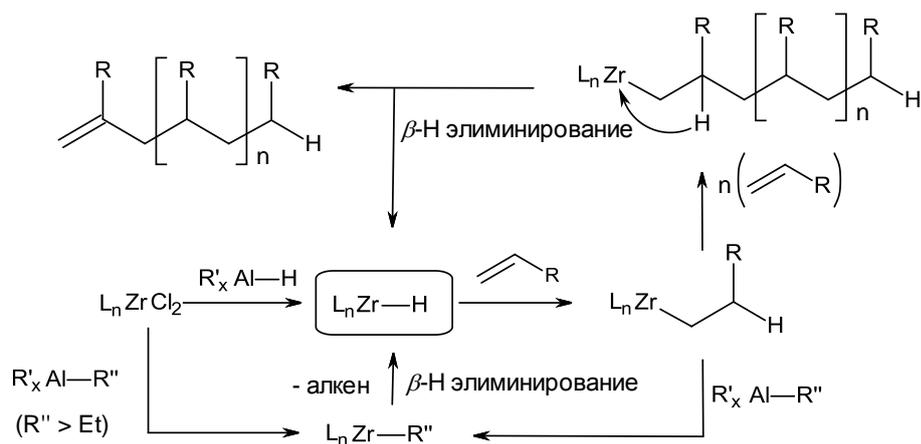


Схема 2.2

С целью выяснения возможности участия гидридных комплексов Zr в процессах димеризации и олигомеризации была изучена каталитическая активность систем $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ (**99**)-ClAlR₂-ММАО-12 (R = Me, Et, Buⁱ) в реакции с алкенами различной структуры (**1c,e,r,ab,i,l**). Во всех экспериментах основным продуктом являлся димер **15** (Схема 2.1, Таблица 2.4). Наблюдение за реакцией в течение 3 ч при начальном соотношении реагентов [Zr]:[Al]:[ММАО-12]:[гексен-1] = 1:3:30:100 при 20 °С показало наличие индукционного периода, продолжительность которого существенно зависила от структуры АОС.

Наиболее продолжительный индукционный период (60 мин) наблюдался при использовании ClAlMe₂ (Рисунок 2.5а). Для ClAlBuⁱ₂ период индукции уменьшился до 15 мин (Рисунок 2.5б), а выход димеров **15** увеличился до 97% (Таблица 2.4, строка 6). Реакции, проводимые в присутствии ClAlMe₂ или ClAlEt₂, кроме продолжительного индукционного периода, сопровождались образованием продуктов гидро- и карбоалюминирования (**161** и **164**) с выходами до 22% и 23%, соответственно (Таблица 2.4, строки 3, 4). В результате, системы на основе ClAlBuⁱ₂ оказались более активными и избирательными по сравнению с другими ClAlR₂. Диизобутилалюминийхлорид также показал свою эффективность при димеризации других линейных субстратов: октена-1 и децена-1. Выход димеров **15e,r**, полученных в течение 3 ч при 20 °С, составил 72-98% (Таблица 2.4, строки 7-18).

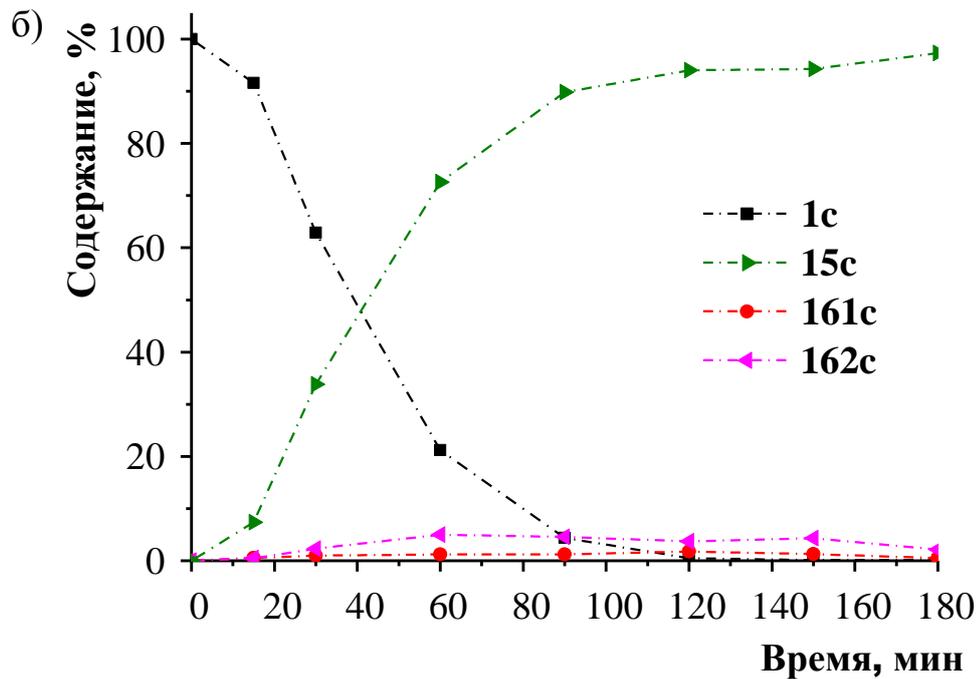
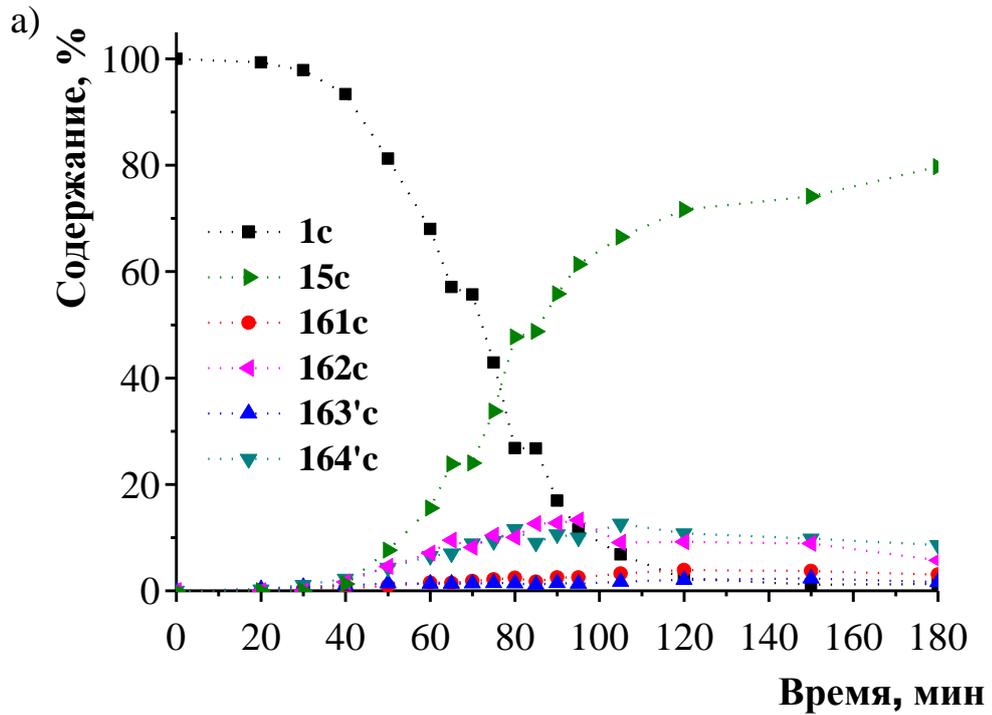


Рисунок 2.5 – Изменение содержания гексена-1 и продуктов реакции в зависимости от времени и структуры АОС в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2\text{-MMAO-12-гексен-1}$ (1:3:30:100, 20 °C): а) ClAlMe_2 ; б) ClAlBu^i_2 (по данным ГХ-МС)

Таблица 2.4 – Каталитическая активность и хемоселективность системы $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ - ClAlR_2 -активатор (ММАО-12, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) в реакции с терминальными алкенами в толуоле

№	Алкен-1	АОС	Активатор	$[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]:[\text{Al}]$: [активатор]: [алкен-1]	Т, °С	Время, мин	Конверсия алкена, %	Выход продуктов, ¹ %				
								161-D	162-D	15	163-D	164
1	гексен-1 (1c)	ClAlMe_2	ММАО-12	1:3:30:100	20	60	32	2	7	15	1 (163')	7 (164')
2						180	99	2	6	80	2 (163')	9 (164')
3		ClAlEt_2				60	75	2	4	47	-	22 (164'')
4						180	99	2	5	69	-	23 (164'')
5		ClAlBu^i_2				60	79	1	5	73	-	-
6						180	99	1	2	97	-	-
7	октен-1 (1e)	ClAlMe_2	ММАО-12			60	25 ²	1	4	15	-	4 (164')
8						180	>99 ²	4	10	72	3	9 (164')
9		ClAlEt_2				60	73 ²	2	13	46	-	11 (164')
10						180	>99 ²	3	9	76	2 (163') ⁴	9 (164')
11		ClAlBu^i_2				60	85	2	12	60	-	10 (164')
12						180	>99 ²	3	9	77	2 (163')	8 (164')
13	децен-1 (1r)	ClAlMe_2	ММАО-12		60	<5	-	2	3	-	-	
14					180	>99	3	6	81	1 (163')	8 (164')	
15		ClAlEt_2			60	68	4	10	28	5 (163'')	21 (164'')	
16					180	>99	6	4	76	2 (163')	12 (164')	
17		ClAlBu^i_2			60	73	4	7	59	-	2 (164')	
18					180	>99	4	7	87	-	2 (164')	
19	гексен-1 (1c)	ClAlMe_2	ММАО-12	40	15	96	4	3	82	-	10 (164')	
20		ClAlEt_2			15	98	2	3	83	-	11 (164') ⁴	
21		ClAlBu^i_2			15	>99	4	2	86	-	9 (164') ⁴	
22	октен-1 (1e)	ClAlMe_2	ММАО-12		15	83	4	3	73	-	4 (164')	
23		ClAlEt_2			15	89	4	3	79	-	1 (164') ⁴ 2 (164'')	
24		ClAlBu^i_2			15	98	5	-	91	-	2 (164') ⁴	

Продолжение таблицы 2.4

№	Алкен-1	АОС	Активатор	[Cr ₂ ZrH ₂]:[Al]: [активатор]: [алкен-1]	Т, °С	Время, мин	Конверсия алкена, %	Выход продуктов, ¹ %						
								161-D	162-D	15	163-D	164		
25	4-метил-1-пентен (1ab)	ClAlBu ⁱ ₂	ММАО-12	1:3:30:100	40	30	>99	1	1	95	-	2 (164') ⁴		
26	гексен-1 (1c)	ClAlMe ₂	ММАО-12	1:3:30:100	60	5	99	1	1	91	-	6 (164')		
27		ClAlEt ₂				5	99	1	2	92	-	5 (164') ⁴		
28		ClAlBu ⁱ ₂				5	99	-	2	94	-	3 (164') ⁴		
29		ClAlMe ₂		1:3:30:250	60	5	94	1	1	85	-	6 (164')		
30		ClAlEt ₂				5	98 ³	1	2	90	-	5 (164'')		
31		ClAlBu ⁱ ₂				5	98	1	2	87	-	3 (164') ⁴		
32		ClAlBu ⁱ ₂		1:3:30:500	60	30	95	1	2	87	-	5 (164') ⁴		
33		ClAlBu ⁱ ₂		1:3:30:1000	60	360	65 ²	1	2	57	-	3 (164') ⁴		
34		ClAlBu ⁱ ₂		1:3:3:100	20	240	41	2	3	35	-	-		
35		ClAlBu ⁱ ₂		1:3:12:100	20	240	99	-	13	86	-	-		
36		ClAlBu ⁱ ₂		1:3:60:100	20	15	>99	2	<1	81	2 (163') ⁴	14 (164') ⁴		
37		ClAlBu ⁱ ₂		1:3:120:100	20	15	>99	1	2	80	1 (163') ⁴	15 (164') ⁴		
38		аллилбензол (1i)		ClAlBu ⁱ ₂	ММАО-12	1:3:30:100	100	60	94	6	2	52+9 ⁵	-	25 (164') ⁴
39		стирол (1l)		ClAlBu ⁱ ₂	ММАО-12			60	79 ³	8	-	32+26 ⁶	-	6 (164') ⁴
40	гексен-1 (1c)	ClAlEt ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	1:3:1:400	60	150	30	-	-	28	-	-		
41		ClAlEt ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:8:1:400	40	150	81	-	-	81	-	-		
42		ClAlEt ₂	B(C ₆ F ₅) ₃		40	90	91	-	-	86	-	-		

¹Выход продуктов определяли с помощью ГХ-МС реакционной массы после гидролиза и дейтеролиза; ²наблюдалось образование до 1%-2% тримеров; ³тримеры – 8%; ⁴продукты **163'** или **164'** образовались из-за наличия AlMe₃ в ММАО-12; ⁵происходило образование двух региоизомеров «голова к хвосту» и «хвост к хвосту»; ⁶происходило образование двух региоизомеров «голова к голове» и «хвост к хвосту».

Повышение температуры реакционной среды до 40 °С приводило к ускорению реакции и к исчезновению индукционного периода. Выход димеров гексена-1 (**15c**) и октена-1 (**15e**) составил 73-91% за 15 мин реакции (Таблица 2.4, строки 19-24) при соотношении $[Zr]:[Al]:[MMAO-12]:[алкен-1] = 1:3:30:100$. Следует отметить, что в этом случае зависимость активности системы от природы АОС практически исчезала. В этих условиях конверсия 4-метил-1-пентена (**1ab**) составила более 99%, а выход продуктов димеризации (**15ab**) оказался на уровне 95% (Таблица 2.4, строка 25). Димеры гексена-1 (**15c**) с выходом 91-94% были получены в течение 5 мин при повышении температуры до 60 °С (Таблица 2.4, строки 26-28). Увеличение начальной концентрации алкена-1 до 500 экв. не влияло на степень его превращения при 60 °С в каталитической системе $[Cr_2ZrH_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2\text{-MMAO-12}$, а выход продуктов димеризации остался достаточно высоким (85-90%) (Таблица 2.4, строка 32). Значительное снижение конверсии субстрата и выхода димера (65 и 57%) наблюдалось только при введении в реакционную смесь 1000 эквивалентов алкена (Таблица 2.4, строка 33).

Следует отметить, что относительное количество MMAO-12 влияло на активность каталитической системы только до определенного уровня (Таблица 2.4, строки 34-36). Увеличение содержания MMAO-12 до 60 экв. (при 20 °С) ускоряло реакцию и давало димеры (**15c**) с выходом 81% (Таблица 2.4, строки 36) при соотношении $[Zr]:[Al]:[MMAO-12]:[гексен-1] = 1:3:60:100$. Дальнейшее увеличение концентрации MMAO-12 до 120 экв. не изменяло ни каталитическую активность системы (>99%), ни выход продукта димеризации (80%) (Таблица 2.4, строка 37).

Было установлено, что арилзамещенные алкены **1i** и **1l** могут подвергаться димеризации при 100 °С в каталитической системе $[Cr_2ZrH_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-MMAO-12}$. В течение 60 мин при соотношении $[Zr]:[Al]:[MMAO-12]:[алкен-1] = 1:3:1:400$ были получены димеры (**15i**, **15l**) с выходом 61 и 58%, соответственно. Однако близость арильной группы к двойной связи приводила к потере региоселективности реакции. Соотношение региоизомеров димеров аллилбензола

«голова к хвосту»: «хвост к хвосту» составило 5,8:1 (Таблица 2.4, строка 38). В случае стирола соотношение димеров «голова к голове»: «хвост к хвосту» находилось на уровне 1,23:1 (Таблица 2.4, строка 39).

В каталитической системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{алкен-1}] = 1:3:1:400$ и $60\text{ }^\circ\text{C}$ степень превращения гексена-1 составила 30% за 150 мин реакции (Таблица 2.4, строка 40). Увеличение содержания комплекса Zr и алкилхлоралана до соотношения $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{алкен-1}] = 4:8:1:400$ и проведение реакции при $40\text{ }^\circ\text{C}$ за 150 мин привело к росту конверсии субстрата и выхода димера гексена-1 (**15c**) до 81% (Таблица 2.4, строка 41).

Замена $(\text{Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ на $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{алкен}] = 4:8:1:400$ вызывала увеличение конверсии алкена и выхода продукта димеризации до 91% и 86%, соответственно (Таблица 2.4, строка 42).

Таким образом, каталитические свойства систем, состоящих из цирконоцендихлорида или цирконоцендигидрида, алюминийорганического соединения и активаторов, оказались сопоставимы между собой. Существенное влияние на направление реакции оказывает природа активатора: в направлении димеризации лучше показал себя метилалюмоксан (выход до 95%) и $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ (выход до 86%), тогда как в присутствии активатора ионного типа $(\text{Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ увеличивалась доля олигомеров.

2.1.5 Влияние растворителя и природы переходного металла на каталитические свойства систем $\text{Cp}_2\text{MY}_2\text{-YAlR}_2$ ($\text{Y} = \text{H, Cl}$; $\text{R} = \text{Et, Bu}^i$)-активатор

На следующем этапе исследований было изучено влияние растворителя и природы переходного металла на каталитические свойства систем Cp_2MY_2 ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{Y} = \text{H, Cl}$)- YAlR_2 ($\text{R} = \text{Et, Bu}^i$) [79, 150, 151].

Как показано выше, гексен-1 в толуоле или бензоле под действием каталитических систем $\text{Cp}_2\text{ZrY}_2\text{-YAlBu}^i_2$ ($\text{Y} = \text{H, Cl}$) при $20\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15-90 мин трансформировался в димер **15** с выходом до 98% (Таблица 2.5, строки 1, 15,

21, 27, 43). Использование в этих системах хлорсодержащих растворителей, как правило, приводило к ускорению реакции (Таблица 2.5, строки 2, 4, 28, 44). Например, система $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2\text{-ММАО-12}$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{ММАО-12}]:[\text{гексен-1}] = 1:3:30:400$ и при $40\text{ }^\circ\text{C}$ в CH_2Cl_2 катализировала образование димера гексена-1 с выходом на уровне 98% за 15 мин реакции (Таблица 2.5, строка 2). При проведении реакции в хлороформе относительное содержание димеров уменьшилось до 92% (Таблица 2.5, строка 4). В тех же условиях с течением времени димеры **15**, полученные в первые минуты реакции, являлись субстратами для последующей димеризации и образования тетрамеров **69** с выходами 75 и 79% за 180 и 960 мин (Таблица 2.5, строки 7, 8), структуры которых, согласно спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C соответствовали ранее предложенным [52, 62, 88, 152, 153]. Димеризация димера **15** происходила, вероятно, за счет участия катионных частиц, образующихся в результате взаимодействия CHCl_3 с ClAlR_2 или ММАО-12 .

Замена ММАО-12 на $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2\text{-активатор}$ вызывала значительное снижение конверсии субстрата. Реакция протекала только в хлороформе, а конверсия гексена-1 за 16 ч составила 75% при содержании димеров **15** в смеси продуктов на уровне 71% (Таблица 2.5, строки 18, 19). В отличие от $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, сокатализатор ионного типа $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ активировал систему $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2$ в хлорсодержащих растворителях. В этих условиях конверсия гексена-1 за 3 ч была выше в CH_2Cl_2 (99%, Таблица 2.5, строка 26), и в ходе реакции преимущественно образовывались тетрамеры **69** с выходом 69%. В хлороформе конверсия гексена-1 составила 81% за 16 ч реакции, при этом в смеси преобладали олигомерные продукты **34-1**, включая тетрамеры **69** (Таблица 2.5, строки 24, 25).

Использование системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ММАО-12}$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{ММАО-12}]:[\text{гексен-1}] = 1:30:400$ в присутствии хлорсодержащих растворителей CH_2Cl_2 и CHCl_3 позволяло проводить реакцию в отсутствие ClAlR_2 с конверсией гексена-1 $>99\%$ и выходом димера **15** до 89-91% (Таблица 2.5, строки 9, 10). В *o*-дихлорбензоле и 1,2-дихлорэтаноле реакция проходила с

Таблица 2.5 – Влияние природы растворителя на каталитическую активность и хемоселективность систем $\text{Cp}_2\text{ZrY}_2\text{-YAlBu}^i_2$
(Y = H, Cl)-активатор (MMAO-12, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$)

№	Комплекс	АОС	Активатор	[Zr]: [Al]: [активатор]: [гексен-1]	Раствори- тель	Т, °С	Время, мин	Конверсия алкена, %	Выход продуктов, ¹ %					
									162	15	34-1			69
											n=1	n=2	n=3	
1	(99)	ClAlBu^i_2	MMAO-12	1:3:30:100	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	40	15	>99 ²		86				
2		ClAlBu^i_2	MMAO-12	1:3:30:400	CH_2Cl_2	40	15	>99		98	1,3			
3							180			98	2			
4							15		92		92			
5		ClAlBu^i_2	MMAO-12	1:3:30:400	CHCl_3	40	60	>99		98				
6							105			97	1,3	1,6		
7							180		9	13	1	2		75
8							960		17	-	1,4	2,6		79
9														
10		-	MMAO-12	1:30:400	CHCl_3	40	30	96	1	91	1			
11					CH_2Cl_2			>99	<1	89	8			
12					$o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$			86	1	73	10	<1		
13					960			93	<1	74	13	3	1	
14					$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$			60	90		83	5		
15		ClAlBu^i_2	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	4:8:1:400	C_6H_6	40	90	81		81				
16		-	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	4:1:400	CHCl_3	40	960	0						
17					CH_2Cl_2			0						
18		ClAlBu^i_2	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	4:16:1:400	CHCl_3	40	180	42		40	2			
19					960			75		71	4			
20					CH_2Cl_2			960	0					
21		ClAlEt_2	$(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	4:8:1:400	C_6H_6	40	90	91 ³		86				

Продолжение таблицы 2.5

№	Комплекс	АОС	Активатор	[Zr]: [Al]: [активатор]: [гексен-1]	Раствори- тель	Т, °С	Время, мин	Конверсия алкена, %	Выход продуктов, ¹ %					
									162	15	34-1			69
											n=1	n=2	n=3	
22	[Cp ₂ ZrH ₂] ₂ (99)	-	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:1:400	CHCl ₃	40	960	0						
23					CH ₂ Cl ₂		960	0						
24		ClAlBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:16:1:400	CHCl ₃	40	180	44		9	20	-		15
25					CH ₂ Cl ₂		960	81		17	36	13		15
26					CH ₂ Cl ₂		180	>99		13	18			
27	Cp ₂ ZrCl ₂ (5b)	HAIBu ⁱ ₂	MMAO-12	1:3:30:400	C ₆ H ₅ CH ₃	40	15	>99 ⁴		98				
28		HAIBu ⁱ ₂	MMAO-12	1:3:30:400	CH ₂ Cl ₂	40	30	98		97	1			
29				60	99			98	1					
30		-		1:30:400	CH ₂ Cl ₂	40	180	98		96	-	-		
31			960	99			92	4	<1					
32		HAIBu ⁱ ₂	MMAO-12	1:3:30:1000	CH ₂ Cl ₂	40	30	82		80	2			
33					60		88		77	2			9	
34		HAIBu ⁱ ₂	MMAO-12	1:3:30:400	CHCl ₃	40	30	>99		98	2			
35			MMAO-12	1:3:30:1000	CHCl ₃	40	30	>99		90	7			3
36			MMAO-12	1:3:30:400	CHCl ₃	20	180	>99		97	2			
37		-	MMAO-12	1:30:400	CHCl ₃	40	180	>99	5	3	2			89
38		-	MMAO-12	1:10:400	CHCl ₃	40	960	91		91	<1			
39		-	MMAO-12	1:30:400	o-C ₂ H ₄	40	30	99		93	4	-		
40							960	99		91	5	1		
41		-	MMAO-12	1:30:400	(CH ₂ Cl) ₂	40	30	99		95	2			
42							960	>99		96	2			
43		HAIBu ⁱ ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	4:16:1:1000	C ₆ H ₆	40	60	>99 ⁵		93				
44		HAIBu ⁱ ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	4:16:1:1000	CH ₂ Cl ₂	40	60	>99		99	1			
45					CHCl ₃		60	83		82	1			

Продолжение таблицы 2.5

№	Комплекс	АОС	Активатор	[Zr]: [Al]: [активатор]: [гексен-1]	Раствори- тель	Т, °С	Время, мин	Конверсия алкена, %	Выход продуктов, ¹ %					
									162	15	34-1			69
											n=1	n=2	n=3	
46	Cp ₂ ZrCl ₂ (5b)	-	B(C ₆ F ₅) ₃	4:1:1000	CH ₂ Cl ₂	40	960	0						
47					CHCl ₃	40	960	0						
48		HAIBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:16:1:1000	C ₆ H ₆	60	90	97 ⁶		67				
49		HAIBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:16:1:1000	CH ₂ Cl ₂	20	180	>99		92	6			2
50							960		1	55	8	3		33
51		HAIBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:16:1:1000	CH ₂ Cl ₂	40	30	>99 ⁷	3	60	6	1		27
52							960			1	2	1	24	43
53		HAIBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:16:1:1000	CHCl ₃	20	180	>99		76	8	2		13
54						40	180			15	8	11		65
55						960			8	8	12		72	
56		-	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:1:1000	CH ₂ Cl ₂	40	960	0						
57					CHCl ₃	40	960	0						

¹Выход продуктов определяли с помощью ГХ-МС реакционной массы после гидролиза; ²продукт гидрометаллирования – 4 %, насыщенный димер – 2 %, продукт ненасыщенного метилалюминирования – 8 %; ³продукт гидрометаллирования – 5%; ⁴продукт гидрометаллирования – 5%, насыщенный димер – 1%, продукт ненасыщенного метилалюминирования – 2%; ⁵продукт гидрометаллирования – 3%, тримеры – 3%; ⁶олигомеры – 23%; ⁷гексамеры – 29%.

меньшей конверсией субстрата и выходом димера (Таблица 2.5, строки 11-14). Состав продуктов реакции, образующихся в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ -ММАО-12-гексен-1 за 16 ч во всех исследуемых растворителях (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) существенно не изменялся. Попытки активировать $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ борсодержащими активаторами в отсутствие ClAlR_2 оказались безуспешными (Таблица 2.5, строки 16, 17, 22, 23).

Таким образом, винилиденовый димер **15** был получен с высоким выходом и селективностью в каталитических системах $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2$ -ММАО-12 или $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ -ММАО-12 в CH_2Cl_2 . Проведение реакции в хлороформе способствовало образованию тетрамеров гексена-1 (**69**), представляющих интерес в качестве компонентов смазок [62, 88, 152, 153].

Система на основе Cp_2ZrCl_2 , HAlBu^i_2 и ММАО-12 также катализировала образование винилиденовых димеров **15** в хлорсодержащих растворителях. В CH_2Cl_2 и CHCl_3 реакция проходила в течение 30 мин с конверсией гексена-1 выше 99% и выходом димеров 98% (Таблица 2.5, строки 28, 34). Увеличение начальной концентрации гексена-1 до 1000 эквивалентов сопровождалось снижением конверсии алкена до 82% и выхода димерного продукта до 80% в CH_2Cl_2 . В этих условиях конверсия и выход димеров в CHCl_3 за 30 мин реакции составили >99% и 90-98%, соответственно, что оказалась выше, чем в CH_2Cl_2 (Таблица 2.5, строки 32, 35).

Реакция, проведенная в присутствии Cp_2ZrCl_2 и ММАО-12 при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{ММАО-12}]:[\text{гексен-1}] = 1:30:400$ в хлорсодержащих растворителях (CH_2Cl_2 , $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) при 40 °С, давала димеры с выходом на уровне 91-96% (Таблица 2.5, строки 30, 31, 39-42). Проведение реакции в хлороформе приводило к образованию тетрамера **69** с выходом до 89% (Таблица 2.5, строка 37). Уменьшение относительного количества ММАО-12 в системе до соотношения $[\text{Zr}]:[\text{ММАО-12}]:[\text{гексен-1}] = 1:10:400$ обеспечивало селективный выход продуктов димеризации (91%) за 16 ч.

Наибольший выход димера **15** (99%) был получен при использовании $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{гексен-1}] =$

4:16:1:1000 в CH_2Cl_2 (Таблица 2.5, строка 44). Активация системы $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-NAlBu}^i_2$ с помощью $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{гексен-1}]=4:16:1:1000$ и при 40°C приводила к олигомерам **34-1** и тетрамерам **69** как в CH_2Cl_2 , так и в CHCl_3 (Таблица 2.5, строки 50-52, 54, 55). Селективное образование димера (92%, Таблица 2.5, строка 49) происходило в CH_2Cl_2 при 20°C и времени реакции до 180 мин. Затем, содержание димеров снижалось до 55%, а количество тетрамера **69** увеличивалось до 33% (Таблица 2.5, строка 50). Использование хлороформа в качестве растворителя увеличивало выход тетрамеров **69** до 65-72% (Таблица 2.5, строки 54, 55).

В ходе изучения зависимости каталитических свойств систем от природы металла в составе катализатора было показано, что в результате замены Zr (**5b**) на Ti (**5a**) или Hf (**35**) происходит снижение конверсии алкена и хемоселективности реакции. В присутствии Cr_2TiCl_2 (**5a**) преимущественно образовались олигомеры **34-1**, тогда как в случае использования комплекса Cr_2HfCl_2 (**35**) в реакционной смеси преобладал димер **15**. Так, конверсия гексена-1 в CH_2Cl_2 при 40°C составила 80% за 60 мин реакции в случае использования комплекса Ti (Таблица 2.6, строка 1) и 84% за 120 мин для комплекса Hf (Таблица 2.6, строка 5).

При проведении реакции в хлороформе конверсия субстрата увеличивалась до 93% для Cr_2TiCl_2 и уменьшалась до 60% в случае Cr_2HfCl_2 (Таблица 2.6, строки 3, 8). Кроме того, данные катализаторы значительно уступали по хемо- и региоселективности дихлориду цирконоцена. Так, в присутствии Cr_2TiCl_2 выход олигомерных продуктов **34-1** и тетрамеров **69**, представляющих собой смесь региоизомеров, в сумме увеличивался до 89% (Таблица 2.6, строка 4). Использование Cr_2HfCl_2 в CH_2Cl_2 также приводило к увеличению доли винилиденовых олигомеров до 28-37% (Таблица 2.6, строки 5-7). При проведении реакции в хлороформе наблюдался рост содержания олигомеров в первые 60 мин реакции (Таблица 2.6, строка 8). При увеличении времени реакции до 960 мин в реакционной смеси происходило образование продуктов моно-, ди- и триалкилирования толуола гексеном-1 (Таблица 2.6, строки 9, 10).

Таблица 2.6 – Каталитическая активность и хемоселективность систем $\text{Cp}_2\text{MCl}_2\text{-HAlBu}_2^i$ -активатор ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$) в реакции с гексен-1

№	Каталитическая система			[Zr]: [Al]: [активатор] :[алкен-1]	Раствори- тель	Т, °С	Время, мин	Конверсия алкена, %	Выход продуктов, ¹ %							
	Комплекс	АОС	Активатор						162	15	34-1			69		
											n=1	n=2	n=3			
1	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2^2$ (5a)	HAlBu_2^i	ММАО-12	1:3:30:400	CH_2Cl_2	40	60	80		20	34	4		15		
2							180	91		17	44	5		20		
3					CHCl_3		60	93		16	36	6	5	28		
4							960	>99	5	4	41	11	7	30		
5	Cp_2HfCl_2 (35)	HAlBu_2^i	ММАО-12	1:3:30:400	CH_2Cl_2	40	120	84	2	53	20	6	2			
6							180	94	2	54	21	8	2			
7							960	96	-	59	22	8	3	4		
8			CHCl_3		ММАО-12		1:3:30:400	40	60	60	-	42	15	3		1
9									120	74 ³	-	30	16	4		5
10									960	>99 ⁴	6	17	17	15		9
11	Cp_2TiCl_2 (5a)	HAlBu_2^i	$(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	4:16:1:400	CH_2Cl_2	40		960	0							
12					CHCl_3			960	0							
13	Cp_2HfCl_2 (35)	HAlBu_2^i	$(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$		CH_2Cl_2	40		960	0							
14					CHCl_3		960	0								

¹Выход продуктов определяли с помощью ГХ-МС реакционной массы после гидролиза; ²в продуктах реакции происходило изменение региоселективности и миграция двойной связи; ³образовались побочные продукты моно- (13%), ди- (4%) и три- (2%) алкилирования толуола гексен-1; ⁴образовались побочные продукты моно- (22%), ди- (7%) и три- (4%) алкилирования толуола гексен-1.

При замене ММАО-12 на борсодержащие активаторы в системе на основе Cp_2TiCl_2 и Cp_2HfCl_2 в присутствии HAlBu^i_2 в CH_2Cl_2 и CHCl_3 происходила полная потеря активности каталитической системы (Таблица 2.6, строки 11-14).

Таким образом, использование хлорсодержащих растворителей CH_2Cl_2 или CHCl_3 в каталитических системах на основе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ или Cp_2ZrCl_2 , изобутилаланов и активаторов (ММАО-12, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) обеспечивало высокую конверсию алкена (до 99%) и селективное образование димеров с выходом до 99%. Кроме того, проведение процесса в CH_2Cl_2 или CHCl_3 и увеличение времени реакции до 180-960 мин позволило *in situ* получить тетрамеры гексена-1 с выходом до 89%. Применение Cp_2TiCl_2 (**5a**) и Cp_2HfCl_2 (**35**) в качестве катализаторов в исследуемых системах сопровождалось снижением конверсии алкена и увеличением доли олигомерных продуктов.

2.2 ЯМР-исследование структуры промежуточных комплексов в системах $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2$ (R = Et, Me, Buⁱ)

С целью установления структуры гидридных интермедиатов, образующихся в системах цирконоцен-АОС-активатор, с помощью ЯМР спектроскопии были изучены реакции $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ с ClAlR_2 (R = Me (**a**), Et (**b**), Buⁱ (**c**)).

Реакция $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ с ClAlMe_2 в соотношении 1:3 приводила к образованию смеси комплексов: **121a**, **123a**, **166a**, **167a** и Cp_2ZrCl_2 (Схема 2.3, Рисунок 2.6а, Таблица 2.7). Комплекс **167a** был идентифицирован на основе сигналов в спектре ЯМР ^1H при δ_{H} -0,60 м.д. (Zr-H-Al) и 5,75 м.д. (Cp) с соотношением интенсивностей $\text{H}^{\text{Zr-H-Al}}:\text{H}^{\text{Cp}} = 1:5$ [66]. Уширенный характер сигналов, принадлежащих гидридному атому и циклопентадиенильным кольцам, указывал на участие комплекса **167a** в межмолекулярном обмене. В спектре ЯМР ^1H комплекса **166a** присутствовал отчетливый триплетный сигнал при δ_{H} -6,64 м.д., который был отнесен гидридному атому Zr-H-Zr связи. Этот сигнал в спектре COSY НН коррелировал с дублетом при δ_{H} -1,19 м.д (Таблица 2.7). Для этих гидридов значения геминальных констант спин-спинового взаимодействия $^2J = 17,6$ Гц комплекса **166a** оказались больше, чем у аналогичных атомов в

структурах **121a** или **123a** (Таблица 2.7). Соотношение интенсивностей $1(\text{Zr-H-Zr}):2(\text{Zr-H-Al}):20(\text{Cp})$ свидетельствовало о содержании двух фрагментов ZrCp_2 в молекуле, т.е. образовании комплекса с $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$ -каркасом. Вероятно, этот комплекс являлся результатом замены одного атома гидрида на хлор в димере цирконоцендигидрида. Гидрид диалкилалюминия, формировавшийся в результате этого хлор-гидридного обмена, далее реагировал с Cp_2ZrH_2 и ClAlR_2 , приводя к тригидриднему комплексу **121a**. Для комплекса **121a** в спектре ЯМР ^1H сигналы гидридного атома Zr-H-Al фрагмента проявлялись в виде дублета при $\delta_{\text{H}} -2,43$ м.д. ($J = 8,6$ Гц, 2H) и триплета при $\delta_{\text{H}} -1,19$ м.д. ($J = 8,6$ Гц, 1H) (Таблица 2.7, Рисунок 2.6a). Для комплекса **123a** были характерны уширенные синглетные сигналы: при $\delta_{\text{H}} -2,55$ м.д. (1H, Zr-H-Zr) и при $\delta_{\text{H}} -1,6$ м.д. (1H, Zr-H-Al) (Таблица 2.7, Рисунок 2.6a).

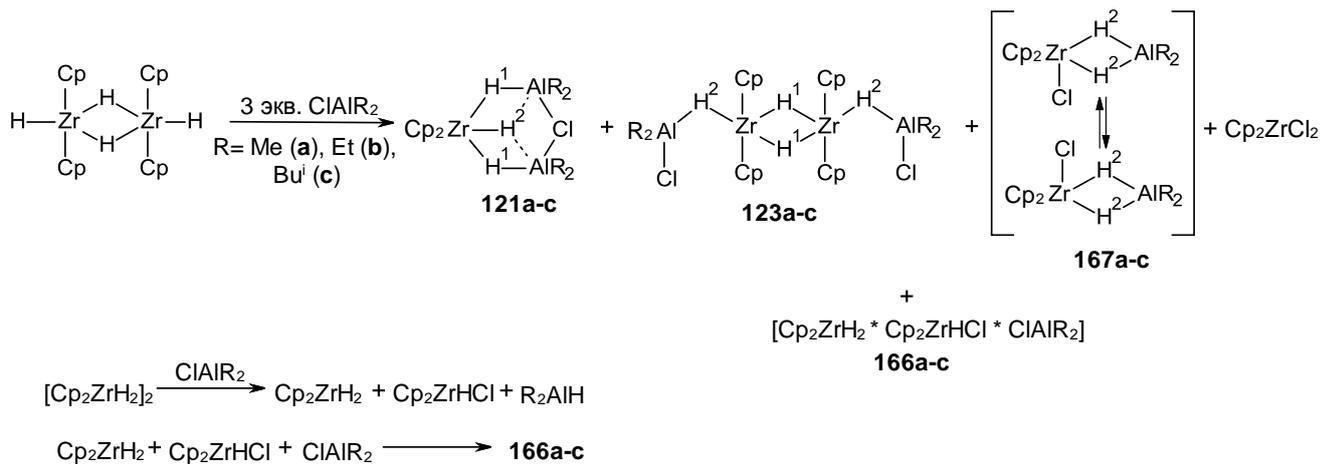


Схема 2.3

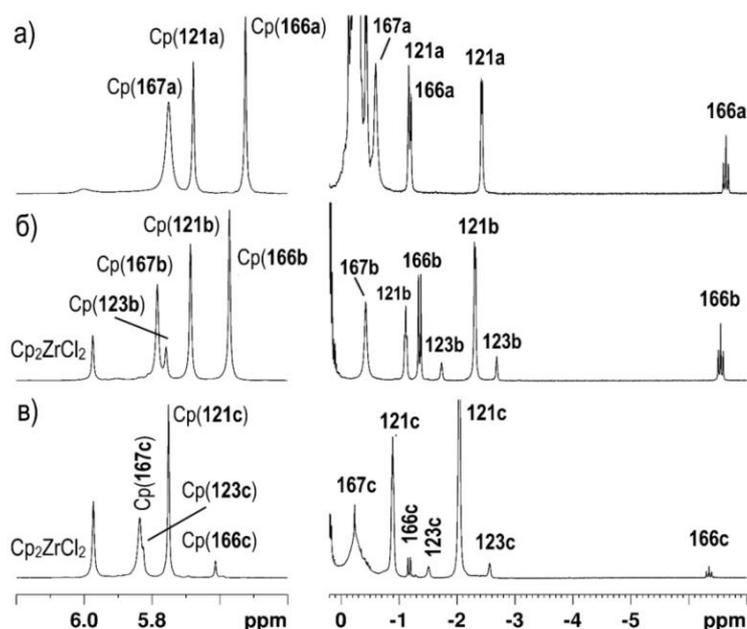


Рисунок 2.6 – ЯМР ^1H системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2$ в C_7D_8 ($T = 299,2$ К, интенсивность сильнополюных сигналов увеличена): а) ClAlMe_2 ; б) ClAlEt_2 ; в) ClAlBu^1_2

Таблица 2.7 – ЯМР ^1H и ^{13}C (δ , м.д., 400,13 МГц (^1H), 100,62 (^{13}C), $T = 298$ К), $T = 300$ К) комплексов **121a-c**, **123a-c**, **166a-c**, **167b** в C_7D_8 , CD_2Cl_2

Комп-лекс	Растворитель	$\delta_{\text{H}} \text{Cp}$	$\delta_{\text{C}} \text{Cp}$	$\delta_{\text{H}} \text{H}^1$	$\delta_{\text{H}} \text{H}^2$	$\delta_{\text{H}} \text{AlR}$
121a	C_7D_8	5,68 (с, 10H)	104,7	-2,43 (д, 8,6 Гц, 2H)	-1,19 (т, 8,6 Гц, 1H)	
121b	C_7D_8	5,61 (с, 10H)	104,7	-2,28 (уш.д, 6,3 Гц, 2H)	-1,09 (уш.т, 6,3 Гц, 1H)	0,32 (м) 1,25 (м)
121c	C_7D_8	5,74 (с, 10H)	104,8	-2,05 (д, 5,8 Гц, 2H)	-0,90 (т, 6,5 Гц, 1H)	
121c	CD_2Cl_2	6,16 (с, 10H)	104,9	-1,91 (уш.с, 2H)	-0,86 (уш.с, 1H)	
123a	C_7D_8	5,72 (с, 20H)	107,9	-2,55 (уш.с, 1H)	-1,60 (уш.с, 1H)	
123b	C_7D_8	5,73 (с, 20H)	107,2	-2,63 (уш.с, 1H)	-1,66 (уш.с, 1H)	0,32 (м) 1,25 (м)
123c	C_7D_8	5,82 (с, 20H)	106,9	-2,57 (уш.с, 1H)	-1,52 (уш.с, 1H)	
123c	CD_2Cl_2	6,25 (с, 20H)	106,8	-2,38 (уш.с, 1H)	-1,42 (уш.с, 1H)	
166a	C_7D_8	5,52 (с, 20H)	108,0	-6,64 (т, 17,6 Гц, 1H)	-1,19 (д, 17,6 Гц, 2H)	
166b	C_7D_8	5,48 (с, 20H)	107,6	-6,53 (т, 17,0 Гц, 1H)	-1,39 (д, 17,0 Гц, 2H)	1,35 (т, 8,1 Гц, 4H) 0,17 (кв., 8,1 Гц, 4H)
166c	C_7D_8	5,61 (с, 20H)	108,5	-6,35 (т, 17,6 Гц, 1H)	-1,18 (д, 17,6 Гц, 2H)	
166c	CD_2Cl_2	6,14 (с, 20H)	108,5	-5,87 (т, 17,0 Гц, 1H)	-0,70 (д, 17,0 Гц, 2H)	
167b	C_7D_8	5,75 (уш.с, 10H)	108,3		-0,60 (уш.с, 2H)	

В реакции $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ с 3 экв. ClAlEt_2 происходило образование аналогичных гидридных комплексов **121b** [68, 116-118], **123b** [116-118] и **166b** (Схема 2.3, Рисунок 2.6б). В спектре ЯМР ^1H комплекс **166b** характеризовался триплетным и дублетными сигналами при δ_{H} -6,53 м.д. и -1,39 м.д., соответственно с $^2J = 17,0$ Гц (Таблица 2.7, Рисунок 2.6б) [68, 116, 117, 119]. Узкие мультиплетные сигналы гидридных атомов и отсутствие их обмена в EXSY-спектрах в случае **166b** являлись следствием большей стабильности структуры, тогда как комплексы **121b** и **123b** участвовали в динамических процессах [68]. Для комплексов **121b**, **123b** сигналы гидридных атомов оказались аналогичны соединениям **121a**, **123a** [118] (Таблица 2.7, Рисунок 2.6б).

Информация, полученная из спектров NOESY для **166b**, позволила уточнить структуру комплексов **166a,с**. Так, спектр **166b** содержал кросс-пики между сигналами протонов Cp-кольца, гидридных атомов и квартетным сигналом протонов метиленового фрагмента этильной группы при δ_{H} 0,17 м.д. (Рисунок 2.7). Относительная интенсивность сигналов свидетельствовала о наличии не более одного фрагмента AlEt_2 в структуре **166b**.

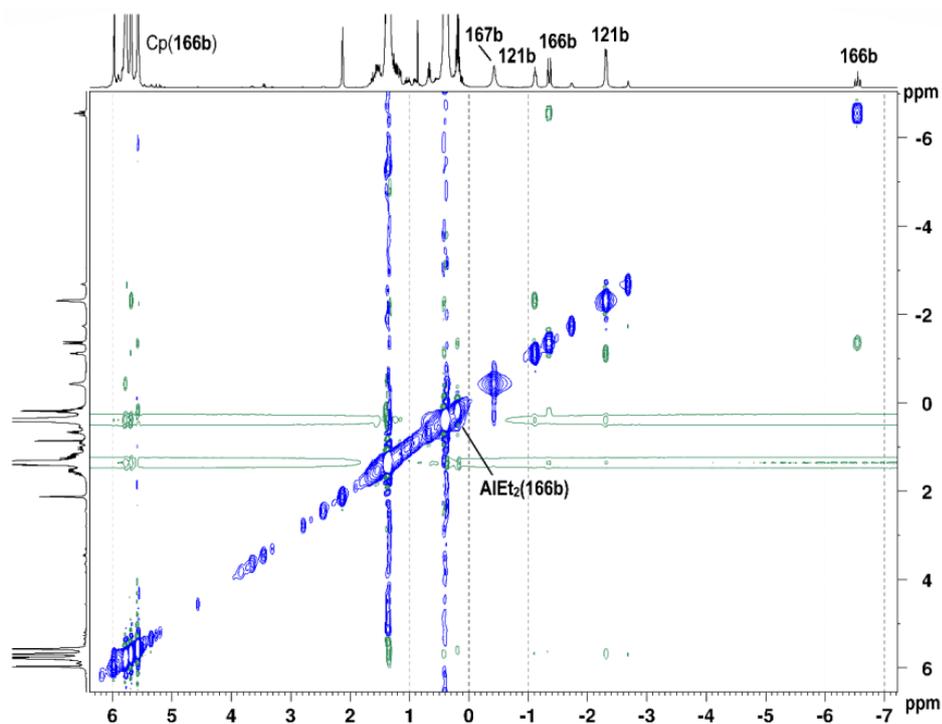


Рисунок 2.7 – Спектр NOESY системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2$ (1:3) в C_7D_8 ($T = 298$ K)

В системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2$ наблюдалось образование комплексов **121с**, **123с**, **166с**, подобных выше представленным (Таблица 2.7, Схема 2.3, Рисунок 2.6в). Так, сигналы гидридных атомов комплекса **121с** проявлялись в виде дублета при $\delta_{\text{H}} -2,05$ м.д. ($^2J = 5,8$ Гц, 2H) и триплета при $\delta_{\text{H}} -0,90$ м.д. ($^2J = 6,5$ Гц, 1H) в C_7D_8 . В спектре в ЯМР ^1H димерного комплекса **123с** присутствовали уширенные синглетные сигналы водородных атомов при $\delta_{\text{H}} -2,57$ м.д. (Zr-H-Zr) и $-1,52$ м.д. (Zr-H-Al). Для структуры **166с** характерны были сильнополюсные сигналы гидридных атомов: триплета при $\delta_{\text{H}} -6,35$ м.д. ($J = 17,6$ Гц, 1H), дублета при $\delta_{\text{H}} -1,18$ м.д. ($J = 17,6$ Гц, 2H).

При замене растворителя C_7D_8 на CD_2Cl_2 состав гидридных комплексов (**121с**, **123с**, **166с**), полученных в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2$, практически не изменился (Таблица 2.7, Рисунок 2.8а).

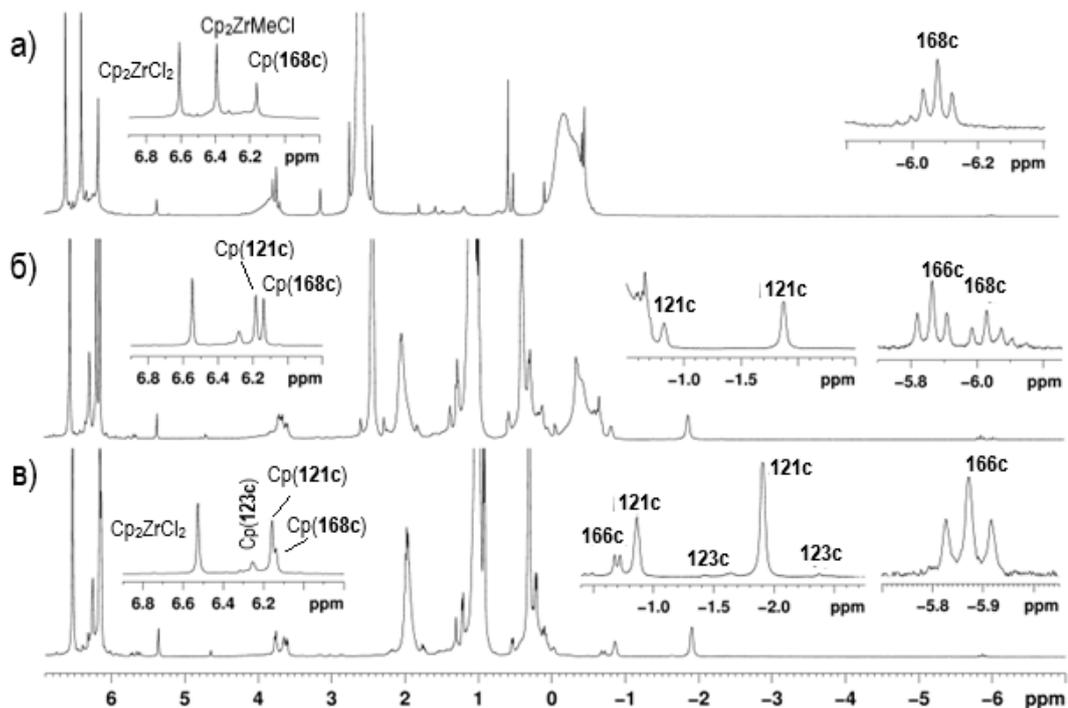


Рисунок 2.8 – ЯМР ^1H систем $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2\text{-MMAO-12}$ в CD_2Cl_2 ($T = 298$ K):
 а) $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2:[\text{ClAlBu}^i_2]:[\text{MMAO-12}] = 1:2:0$; б) $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2:[\text{ClAlBu}^i_2]:[\text{MMAO-12}] = 1:2:5$; в) $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2:[\text{ClAlBu}^i_2]:[\text{MMAO-12}] = 1:0:7$

С помощью спектроскопии DOSY были определены коэффициенты диффузии (D_t), гидродинамические радиусы (R_h) и объемы (V_h) комплексов **121а**-

с, 123а-с, 166а-с. Коэффициенты диффузии комплексов уменьшались в ряду **121с** ($11,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$) > **123с** ($9,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$) > **166с** ($7,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$), что соответствовало росту R_h до 3,2; 3,8; 4,7 Å, соответственно, и коррелировало с изменением теоретических значений их молекулярных масс.

2.3 DFT-исследование структуры ключевого Zr,Zr-гидридного интермедиата²

Для уточнения структуры комплекса **166b** вероятные структуры изомеров **166b(1-5)** были оптимизированы квантово-химическим методом PBE/3 ζ [154, 155]. Выбранные возможные варианты структур **166b** удовлетворяли полученным спектральным данным ЯМР по соотношению интенсивностей сигналов составляющих фрагментов и симметрии комплекса (Рисунок 2.9).

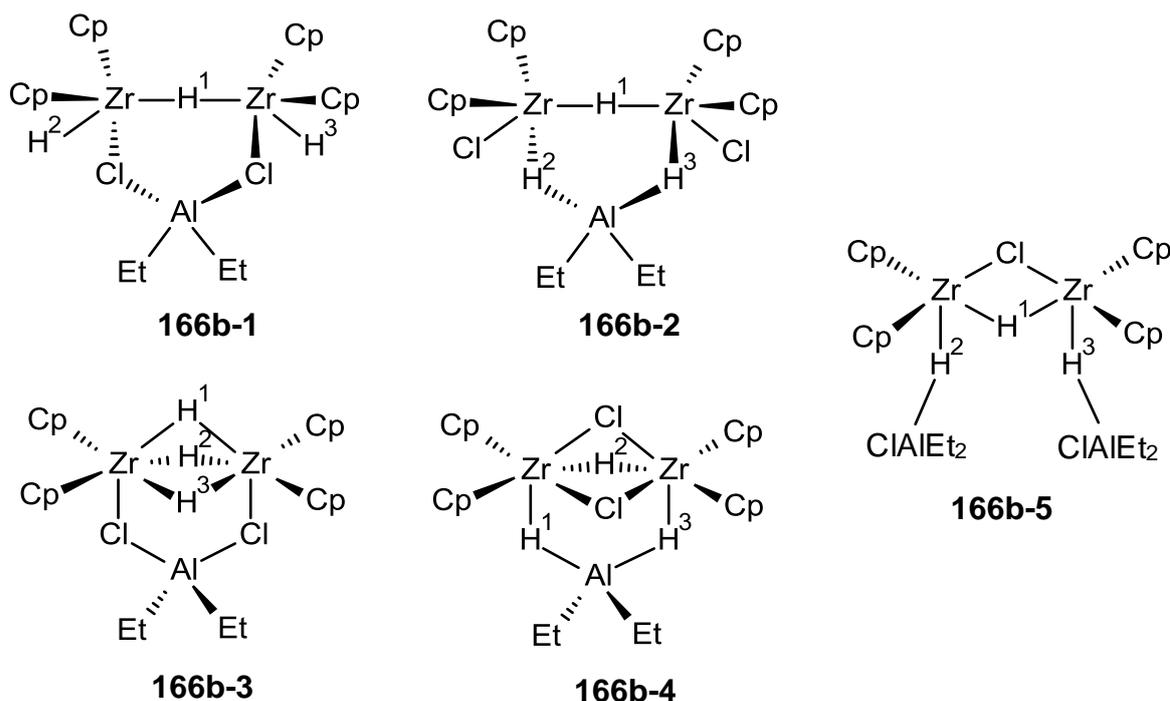


Рисунок 2.9 – Возможные структуры изомеров комплекса **166b (1-5)**

Строение комплексов существенно отличалось друг от друга. Например, в комплексе **166b-3** все три гидрида были расположены между атомами циркония и образовывали тригидридный мостик, а в молекуле **166b-1** содержался только один

² Автор выражает благодарность к.х.н. Тюмкиной Т.В. и к.х.н. Исламову Д.Н. за помощь в проведении квантово-химических исследований.

мостиковый атом Н (Рисунок 2.9). При этом длины терминальных и мостиковых связей Zr-H и Zr-H-Zr отличались, что могло вызвать разницу в реакционной способности исследуемых комплексов (Рисунок 2.10). В случае комплекса **166b-1** длины обеих связей Zr-H в Zr-H-Zr фрагменте составили 2,09 Å, а длины двух концевых связей Zr-H оказались равны $d_{Zr1-H2} = d_{Zr2-H3} = 1,83$ Å, что было сопоставимо с длиной связи Zr-H в Cp_2ZrHCl ($d_{Zr-H} = 1,84$ Å), рассчитанной по той же методике.

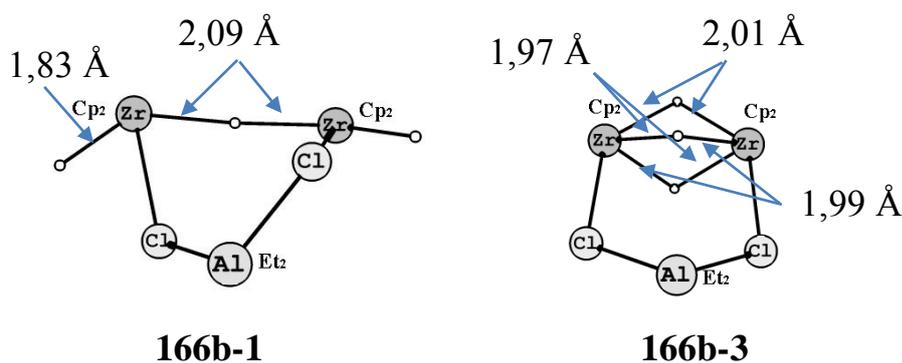


Рисунок 2.10 – Оптимизированные структуры изомеров **166b-1** и **166b-3**

В изомере **166b-3** все три атома водорода находились внутри бициркониевого каркаса. Между тем, длины мостиковых связей Zr-H также были увеличены по сравнению с Cp_2ZrHCl , но не эквивалентны друг другу: $d_{Zr1-H1} = d_{Zr2-H1} = 2,01$ Å, $d_{Zr1-H2} = d_{Zr2-H3} = 1,97$ Å, $d_{Zr1-H3} = d_{Zr2-H2} = 1,99$ Å. Таким образом, один атом водорода был равноудален от обоих атомов циркония, а два других, образующих «внутренний» мостик, характеризовались некоторым смещением в сторону одного или второго атома циркония (Таблица 2.8).

В результате расчета энергетических параметров наиболее термодинамически стабильным комплексом оказался **166b-1**. Изомер **166b-3** по энергии был выше на 3,3 ккал/моль. Комплекс **166b-4** представлял собой наименее термодинамически устойчивую структуру по сравнению с другими соединениями, возможно из-за наличия атомов Cl во внутреннем мостике бициркониевого каркаса.

Таблица 2.8 – Относительные термодинамические параметры изомерных комплексов **166b(1-4)**

Комплекс	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	ΔS , кал/моль·К
166b-1	0,0	0,0	8,3
166b-2	8,2	9,6	3,8
166b-3	2,3	3,3	5,1
166b-4	2,3	16,9	0,0

Для идентификации структуры комплекса **166b**, наблюдаемого методом ЯМР-спектроскопии, мы сравнили теоретические и экспериментальные ЯМР-химические сдвиги гидридных атомов в каждой из возможных структур (Таблица 2.9). Для сравнения расчеты абсолютного химического экранирования для соединения **166b(1-4)** были выполнены с помощью Gaussian 09 [156] с использованием функционала PBE0 [157] и базисного набора def2-TZVP [158, 159], который ранее рекомендовался для расчета химических сдвигов гидридов Au [160]. Расчетные химические сдвиги для **166-1**, полученные методом PBE0 и PBE/3 ζ , оказались сопоставимы между собой. (Таблица 2.9).

Таблица 2.9 – Сравнение химических сдвигов гидридных атомов изомерных комплексов **166b(1-5)**, рассчитанных с помощью метода PBE/3 ζ , с экспериментальными значениями

Комплекс	$\delta(H^1)$, м.д.	$\delta(H^2)$, м.д.	$\delta(H^3)$, м.д.	$\delta(Cp)$, м.д.	$\Delta\delta(H^1-H^2)$
166b-1¹	-3,5	3,1	3,1	5,8	6,6
166b-1	-4,2	2,9	2,9	5,9	7,1
166b-2	-2,3	1,8	1,8	6,2	4,1
166b-3	-3,6	3,7	3,7	6,2	7,3
166b-4	0,7	0,8	0,8	6,0	0,1
166b-5	-1,6	-0,4	-0,4	6,1	1,2
166b экспер	-6,53	-1,39	-1,39	5,5	5,14

¹Метод PBE0/def2-TZVP

Было обнаружено, что в комплексе **166b-1** атом водорода во фрагменте Zr-H-Zr значительно экранирован ($\delta H^1 = -4,2$ м.д.), в то время как два других атома гидрида испытывали дезэкранирующий эффект ($\delta H^2 = \delta H^3 = 2,9$ м.д.). Таким

образом, разница химических сдвигов между рассматриваемыми атомами водорода составляла $\Delta\delta = 7,1$ м.д., что хорошо согласовывалось с экспериментальными данными (Таблица 2.9). Аналогичная тенденция наблюдалась и для комплекса **166b-3**, в котором один из гидридных атомов внутреннего мостика Zr-H-Zr должен находиться в сильнополюсной области спектра ЯМР ^1H . Как следует из таблицы 2.9, расчетные данные ЯМР для комплексов **166b-2** и **166b-4** плохо коррелировали с наблюдаемыми спектральными параметрами ЯМР. Для сравнения следует отметить, что рассчитанные химические сдвиги гидридных атомов открытой структуры **166b-5**, предложенные ранее [118], также не соответствовали эксперименту ЯМР. В результате всестороннего анализа химических сдвигов и относительной энергии Гиббса комплекс **166b-1** был предложен как наиболее вероятная структура.

2.4 Влияние активатора MMAO-12 на состав и свойства систем $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2$

После добавления MMAO-12 в систему $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlMe}_2$ в соотношении $[\text{Zr}]:[\text{ClAlR}_2]:[\text{MMAO-12}] = 1:3:(6-12)$ в спектрах ЯМР ^1H появились новые сильнополюсные сигналы гидридных атомов и протонов циклопентадиенильного кольца, которые были отнесены к комплексу **168a** (Схема 2.4, Рисунок 2.11a).

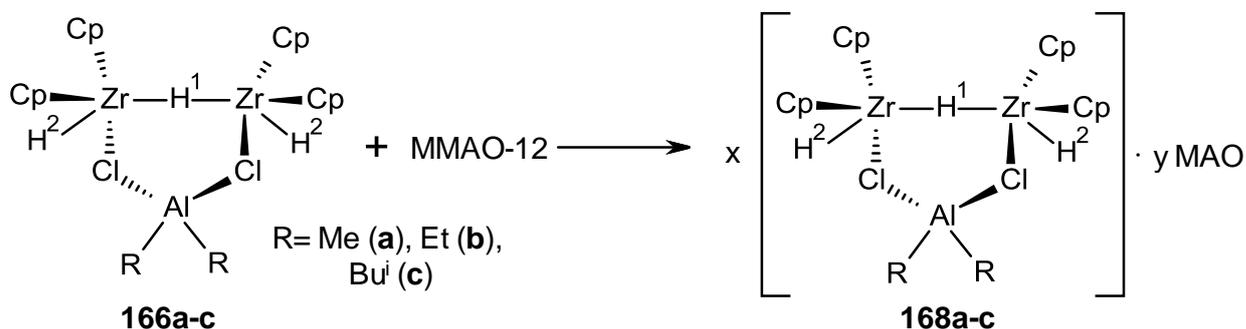


Схема 2.4

Так, в спектре ЯМР ^1H были обнаружены как триплетные, так и дублетные сигналы при $\delta_{\text{H}} -6,56$ и $-1,08$ м.д., соответственно, а также уширенные сигналы при $\delta_{\text{H}} -6,94$ и $-1,43$ м.д. (Таблица 2.10). Эти сигналы коррелировали с широким

пиком циклопентадиенильных колец при δ_{H} 5,11-5,33 м.д. в спектре NOESY (Рисунок 2.12). В ходе эксперимента происходило разделение раствора на легкую и тяжелую фазы. Как следует из эксперимента NOESY, для аддукта **168a** был характерен отрицательный эффект NOE, свойственный макромолекулам [161, 162]. Уширение сигнала также можно было объяснить высокой молекулярной массой частиц. Существенная разница в коэффициентах диффузии между производными ММАО-12 указывало на значительное увеличение молекулярной массы и объема частиц в процессе образования тяжелой фракции (Рисунок 2.13). Последнее возможно в случае межмолекулярного связывания олигомеров ММАО-12 с Zr,Al-комплексами.

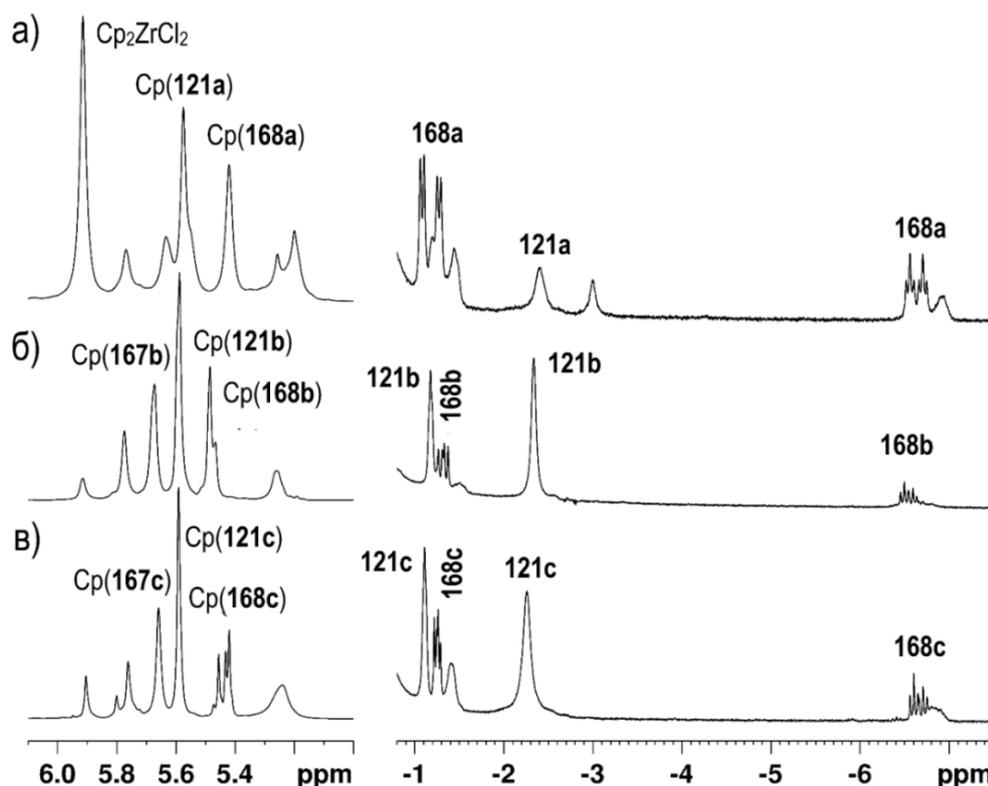


Рисунок 2.11 – ЯМР ^1H системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2\text{-MMAO-12}$ в C_7D_8 ($T = 299,2 \text{ K}$, интенсивность сильнополюсных сигналов увеличена): а) ClAlMe_2 , $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:1,5:3$; б) ClAlEt_2 , $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:3:6$; в) ClAlBu^i_2 , $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:3:8$

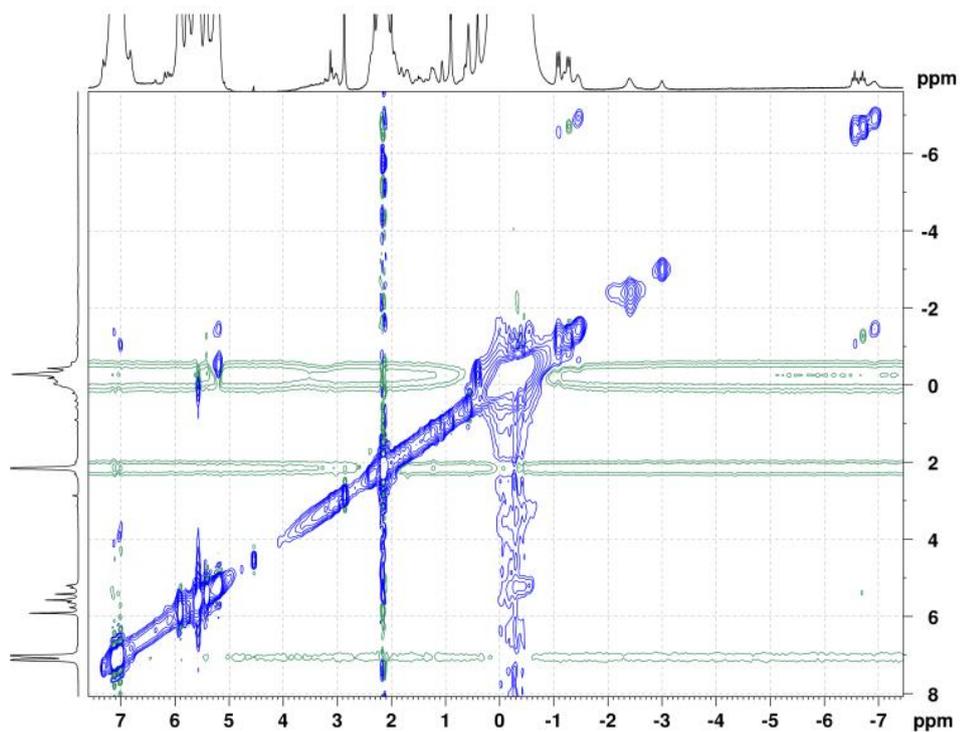


Рисунок 2.12 – Спектр NOESY системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlMe}_2\text{-MMAO-12}$ (1:3:6) в C_7D_8 ($T=299,3$ К)

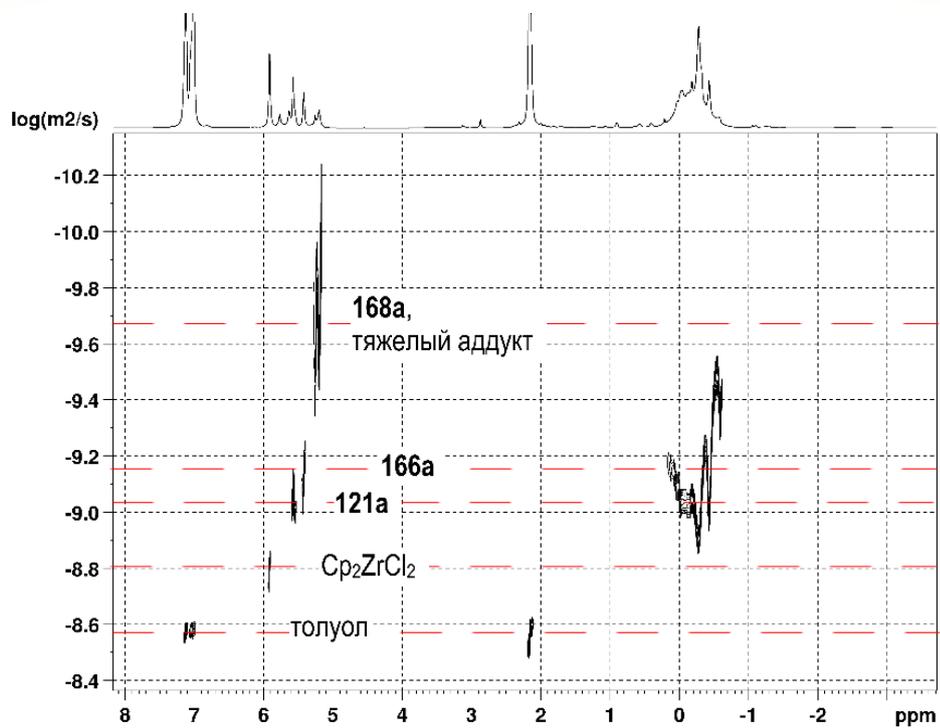


Рисунок 2.13 – Спектр DOSY системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlMe}_2\text{-MMAO-12}$ (1:3:6) в C_7D_8 ($T=299,3$ К)

Таблица 2.10 – ЯМР ^1H и ^{13}C (δ , м.д., 400,13 МГц (^1H), 100,62 (^{13}C), T= 300 K)КОМПЛЕКСОВ **168a-c**

Комплекс	Растворитель	$\delta_{\text{H}} \text{ Cp}$	$\delta_{\text{C}} \text{ Cp}$	$\delta_{\text{H}} \text{ H}^1$	$\delta_{\text{H}} \text{ H}^2$	$\delta_{\text{H}} \text{ MAO}$
168a	C_7D_8	5,42	107,9	-6,56 (т, 17,2 Гц, 1H) -6,71 (т, 17,6 Гц, 1H)	-1,08 (д, 17,2 Гц, 2H) -1,27 (д, 17,6 Гц, 2H)	
168a (тяжелая фракция)	C_7D_8	5,11– 5,33	107,6 (уш.с.)	-6,92 (уш.т, 1H)	-1,44 (уш.д, 2H)	-0,63 – -0,08
168b	C_7D_8	5,49	107,8	-6,50 (т, 17,0 Гц, 1H)	-1,35 (д, 17,0 Гц, 2H)	-0,18 –0,11 ¹
168b (тяжелая фракция)	C_7D_8	4,94– 5,44	107,8	-7,10 – -6,28	-1,74 – -1,28	-0,49; -0,03; 1,01; 1,85 ²
168c	C_7D_8	5,47	108,1	-6,44 (т, 17,6 Гц, 1H)	-1,27 (д, 17,6 Гц, 2H)	-0,17 –0,14 ¹
168c (тяжелая фракция)	C_7D_8	5,47	107,9	-6,54 (уш.т, 17,3 Гц, 1H)	-1,22 (д, 17,3 Гц, 2H)	
168c	CD_2Cl_2	6,21	108,4	-6,54 (т, 17,6 Гц, 1H)	-0,65	-0,72 – 0,13

¹Результаты приведены для ММАО-12. Интервал, полученный из экспериментов DOSY и NOESY;
²результаты представлены для ММАО-12. Приведены центры уширенных сигналов (NOESY). Сигналы с $\delta_{\text{H}} > 1$, вероятно, принадлежат MAO(R) с замещенной Me-группой

Таким образом, показано, что способность комплексов связываться с активатором зависит от динамической стабильности структур и от возможности замены алюминийорганического фрагмента в составе молекул. Более того, наблюдение за аддуктами, образующимися в результате ковалентного связывания с метилалюмоксаном, предполагает наличие в активаторе значительного числа доступных атомов алюминия в виде трехкоординированных кислотных центров Льюиса. Поскольку ММАО-12 действует аналогично триметилалюминию или ClAlR_2 , который может замещать АОС в комплексах **166a-c**, можно предположить, что в структуре метилалюмоксана имеется достаточное количество групп OAlMe_2 [163-166] или OAl(Me)O .

Введение ММАО-12 в систему $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{ММАО-12}] = 1:3:6$ приводило также к разделению реакционной смеси на легкую и тяжелую фракции. В спектре ЯМР ^1H легкой фракции присутствовали сигналы гидридных атомов бициркониевого комплекса с MAO

(**168b**): триплет при δ_{H} -6,50 м.д. (Zr-H-Zr) и дублет при δ_{H} -1,35 м.д. (Zr-H-Al) (Таблица 2.10, Рисунок 2.11б). Кроме того, согласно экспериментам NOESY и DOSY (Рисунок 2.14, Рисунок 2.15) комплекс **166b** химически связывался с MAO, образуя комплекс **168b**, в диапазоне химических сдвигов δ_{H} MAO от -0,18 до 0,11 м.д. При этом спектры NOESY структуры **168b** демонстрировали отрицательный эффект NOE, свойственный высокомолекулярным соединениям. Следует отметить, что в спектре ЯМР ^1H тяжелого аддукта **168b** наблюдались уширенные сигналы протонов в области δ_{H} -7,10 – -6,28 м.д. Zr-H-Zr связи и Zr-H-Al-фрагмента в диапазоне δ_{H} -1,74 – -1,28 м.д. (Таблица 2.10). Уширение сигнала связано либо с разнообразием образующихся структур (различные способы связывания с MAO), либо с увеличением молекулярной массы частиц, что также подтверждается уменьшением коэффициента диффузии. Последнее возможно в случае межмолекулярного связывания олигомеров MAO комплексами или координации MAO с несколькими молекулами биметаллических комплексов.

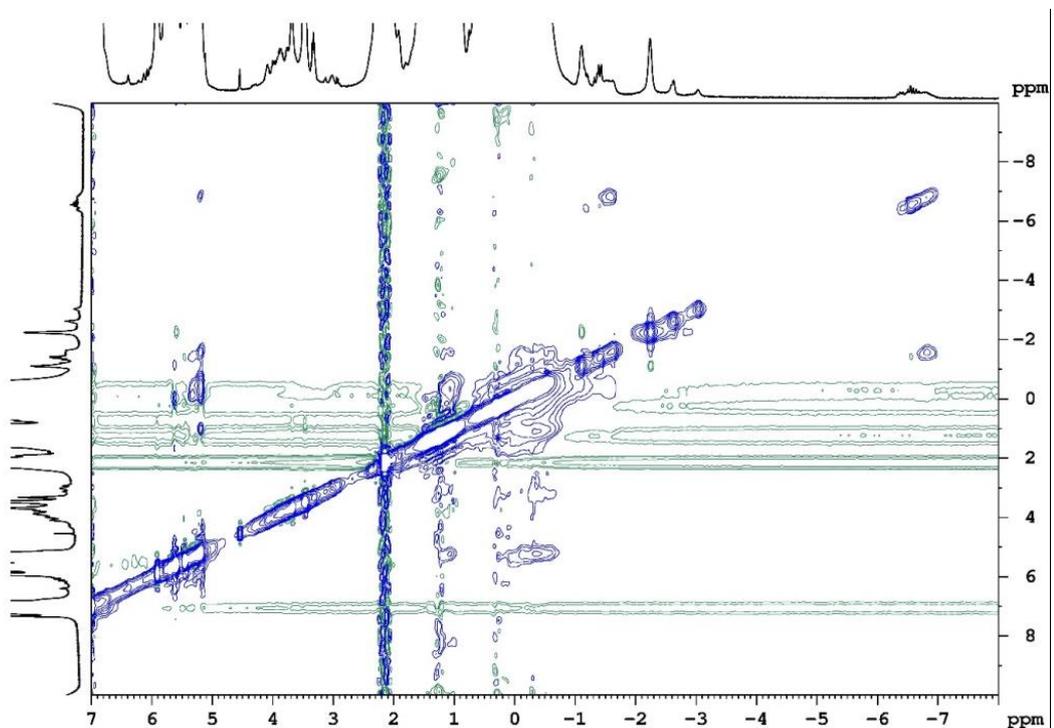


Рисунок 2.14 – Спектр NOESY системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-MMAO-12}$ (1:3:6) в C_7D_8 ($T=298,6$ K)

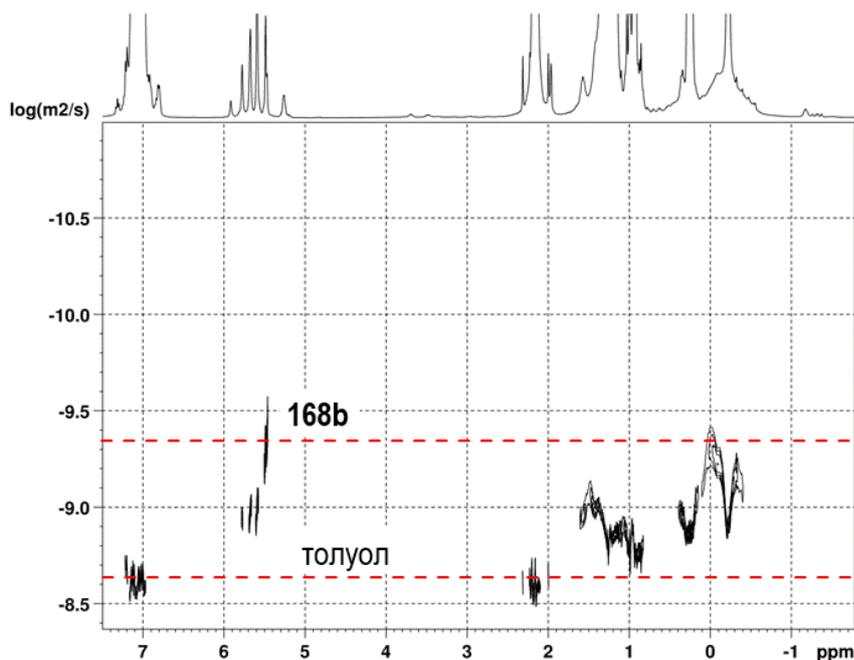


Рисунок 2.15 – Спектр DOSY системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-MMAO-12}$ (1:3:6) в C_7D_8 ($T=298,6$ К)

Образование комплекса **168c** наблюдали в реакции $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ с ClAlBu^i_2 в присутствии MMAO-12 в d_8 -толуоле при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:3:8$ (Рисунок 2.11в, Таблица 2.10). Спектр ЯМР ^1H **168c** содержал аналогичные сигналы гидридных атомов при δ_{H} -6,44 м.д. (триплет) и -1,27 м.д. (дублет). Коэффициент диффузии MAO-ассоциированного комплекса **168c** (D_t $1,9 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$; R_h 19,5 Å) оказался меньше, чем у структуры **166c** (D_t $7,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$; R_h 4,7 Å) (Таблица 2.7), что свидетельствует об увеличении гидродинамического радиуса частиц комплекса **168c** (R_h 19,5 Å) по сравнению с **166c** (R_h 4,7 Å).

Состав комплексов, наблюдаемых в системах $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2\text{-MMAO-12}$ в CD_2Cl_2 , оставался аналогичным, как и в случае использования C_7D_8 (Таблица 2.10).

С целью определения реакционной способности наблюдаемых аддуктов **121a-c**, **123a-c**, **166a-c**, **168a-c** по отношению к алкену непосредственно в ампулу ЯМР добавляли гексен-1. При добавлении гексена-1 в систему $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlMe}_2\text{-MMAO-12}$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:3:6$ вначале в реакцию вступал тригидридный комплекс **121a**, давая продукты гидрометаллирования **161**. Образование димеров **15** сопровождалось

исчезновением MAO-аддуктов **168a**, особенно расходовалась тяжелая фракция (Схема 2.5, Рисунок 2.16).

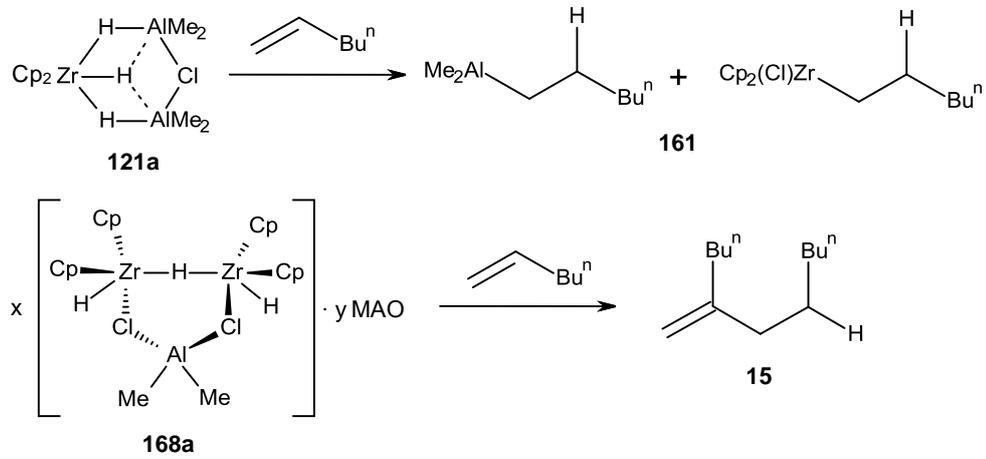


Схема 2.5

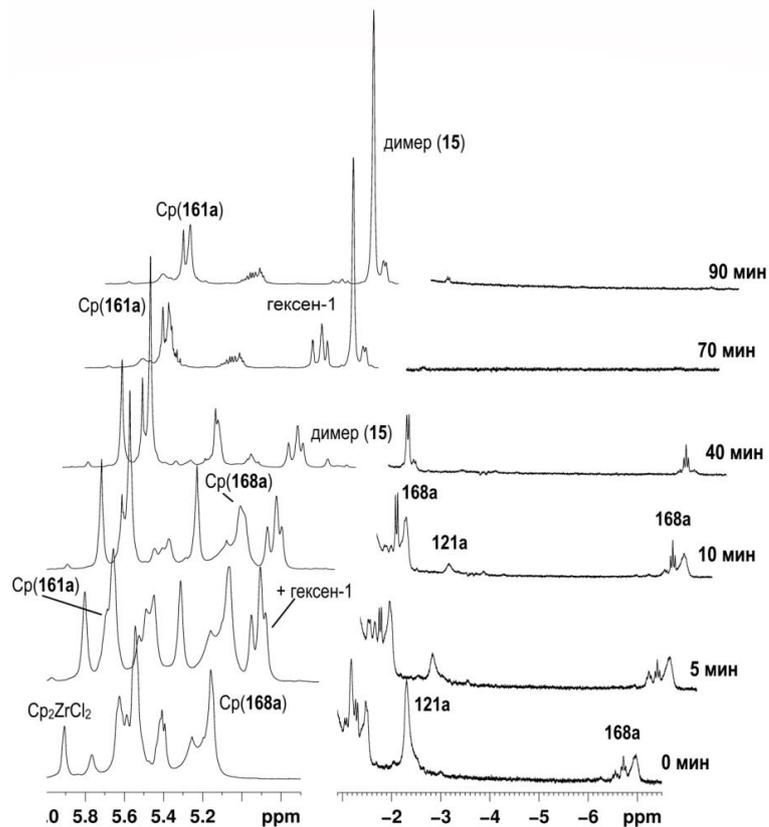


Рисунок 2.16 – ЯМР исследование трансформации гексена-1 в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlMe}_2\text{-MMAO-12}$ в C_7D_8 ($T = 299 \text{ K}$, интенсивность сильнополюных сигналов увеличена)

Для комплексов **121b** и **166b** первой стадией реакции с алкеном является стадия гидрометаллирования (Схема 2.5). Дальнейшее протекание процесса возможно было в двух направлениях: либо трансметаллирование с переносом алкильного фрагмента на алюминий, либо введение второй молекулы алкена в продукт гидроцирконирования с образованием димера. По-видимому, в случае биметаллических Zr,Al-гидридных комплексов **121a-c** стадия гидрометаллирования алкенов и последующая трансметаллирования протекала наиболее быстро. Действительно, как показало ранее квантово-химическое моделирование реакции гидрометаллирования [167], лимитирующими стадиями реакции являлась либо стадия внедрения алкена в гидрохлорид цирконоцена ($\Delta G^\ddagger = 10,4$ ккал/моль), либо стадии разрыва мостиковых связей Zr-Cl и Zr-H в Zr,Al-биметаллических комплексах (17,8 ккал/моль и 19,8 ккал/моль) до координации алкена. Стадии трансметаллирования имеют незначительные барьеры или не имеют активационных барьеров [167]. Комплекс **166b**, по-видимому, также, как и **121b**, способен гидрометаллировать алкены; однако его активация метилалюмоксаном (образование комплекса **168b**) приводит к формированию активных частиц, которые селективно дают димеры **15**. В частности, стадии последовательного включения двух молекул алкена и обрыва цепи посредством β -H элиминирования проходят быстро и без непосредственного участия алюминийорганического фрагмента, который, будучи расположен вблизи гидридных атомов, мог бы обеспечивать перенос цепи на алюминий (Схема 2.2, п.2.1.4). Таким образом, представленный случай можно рассматривать как пример бициркониевого катализа, аналогичного полимеризации алкенов в присутствии биметаллических комплексов IV группы [168-170].

2.5 Влияние активаторов ((Ph₃C)[B(C₆F₅)₄] или B(C₆F₅)₃) на состав и динамические свойства систем [Cp₂ZrH₂]₂-ClAlEt₂

Добавление (Ph₃C)[B(C₆F₅)₄] или B(C₆F₅)₃ в систему [Cp₂ZrH₂]₂-ClAlEt₂ (при соотношении [Zr]:[Al]:[B] = 1:(3-4):(0,15-0,5), содержащую комплексы **121b**, **123b**, **166b**, приводило к значительным изменениям в спектрах ЯМР (Рисунок 2.17б-д).

Во-первых, исчезали сигналы димерного комплекса **123b**. Во-вторых, сигналы гидридных атомов комплекса **121b** начинали расщепляться, что, вероятно, являлось результатом образования катионных частиц, подобных тем, которые описаны в работах [80, 92, 131, 171]. В-третьих, наряду с сигналами комплекса **166b** в реакционной системе фиксировались дополнительные дублетные и триплетные сильнополюсные сигналы протонов (комплексы **169b**, **170b**), что может быть следствием образования ассоциатов с борсодержащим активатором. Так, в спектрах ЯМР ^1H аддукта **169b** содержались сигналы Zr-H связи: триплет при δ_{H} -6,62 м.д. ($^2J = 16,8$ Гц, 1H) и дублет при δ_{H} -1,51 м.д. ($^2J = 16,8$ Гц, 2H), которые в случае комплекса **170b** были смещены в более сильное поле до δ_{H} -6,87 м.д. (уш.т, $^2J = 16,8$ Гц, 1H) и δ_{H} -1,72 м.д. (уш.д, $^2J = 16,8$ Гц, 2H) (Таблица 2.11).

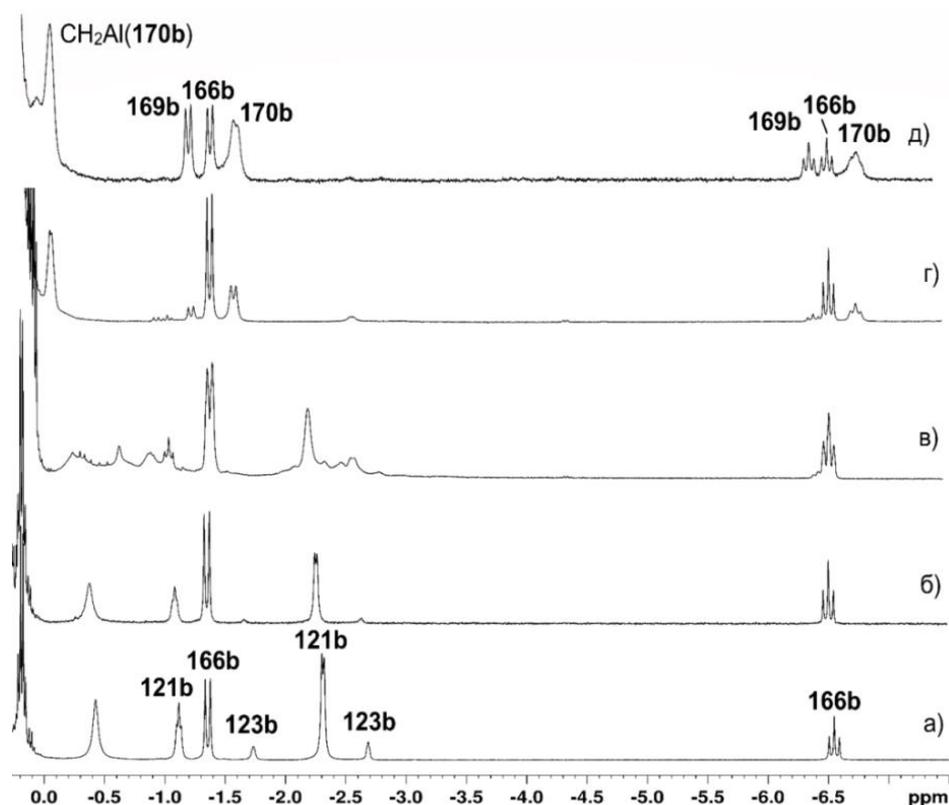


Рисунок 2.17 – ЯМР ^1H системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ в C_6D_6 ($T = 299$ К): а) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:4:0$; б) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:4:0,15$; в) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:4:0,2$, верхний слой; г) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:4:0,2$, тяжелая фракция; д) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:3:0,5$.

Порядок смешивания реагентов: $(\text{Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]\text{-ClAlEt}_2\text{-[Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$

Следует отметить, что коэффициенты диффузии аддуктов **169b** (D_t $5,0 \cdot 10^{-10}$ $\text{м}^2\text{с}^{-1}$) и **170b** (D_t $1,8 \cdot 10^{-10}$ $\text{м}^2\text{с}^{-1}$) были намного меньше, чем у комплекса **166b** ($7,5 \cdot 10^{-10}$ $\text{м}^2\text{с}^{-1}$) (Таблица 2.11, Рисунок 2.18). Для комплексов **166b**, **169b**, **170b** значения гидродинамических радиусов R_h составили 4,9; 6,8; 17,2 Å, соответственно. В ходе реакции, как и в случае с метилалюмоксаном [118, 151] (Рисунок 2.11б), происходило оседание тяжелой фракции на дне ампулы ЯМР (Рисунок 2.17г). Спектры NOESY аддукта **170b** (Рисунок 2.19) также показывали отрицательный эффект NOE, свойственный макромолекулам [161, 162]. Поскольку форма линии сигналов гидридных атомов в комплексах **166b**, **169b** и **170b** не изменялась, можно сделать вывод, что Zr,Zr-гидридное ядро комплекса **166b** сохраняется после добавления борсодержащего активатора.

Таблица 2.11 – ЯМР ^1H и ^{13}C (δ , м.д., 400,13 МГц (^1H), 100,62 (^{13}C), $T = 298$ К), коэффициенты диффузии, гидродинамические радиусы и объемы комплексов

166b, 169b, 170b

Комп-лекс	Растворитель	$\delta_{\text{H}} \text{Cp}$	$\delta_{\text{C}} \text{Cp}$	$\delta_{\text{H}} \text{H}^1$	$\delta_{\text{H}} \text{H}^2$	$\delta_{\text{H}} \text{AIR}$	D_t , 10^{-10} $\text{м}^2\text{с}^{-1}$	R_h , Å	V_h , Å ³
166b ¹	C_7D_8	5,48 (с, 20H)	107,6	-6,53 (т, 17,0 Гц, 1H)	-1,39 (д, 17,0 Гц, 2H)	0,17 (кв., 8,1 Гц, 4H) 1,35 (т, 8,1 Гц, 4H)	7,5	4,9	505
169b ²	C_6D_6	5,30 (с, 20H)	107,7	-6,62 (т, 16,8 Гц, 1H)	-1,51 (д, 16,8 Гц, 2H)	0,14 (кв., 8,1 Гц, 4H) 1,33 (т, 8,1 Гц, 4H)	5,0	6,8	1344
170b ²	C_6D_6	5,06 (с, 20H)	107,5	-6,87 (уш.т, 16,8 Гц, 1H)	-1,72 (уш.д, 16,8 Гц, 2H)	-0,11 (уш.кварт, 7,2 Гц, 4H) 0,88-1,01 (м)	1,8	17,2	21236

¹ Комплексы получены в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}$; ² комплексы получены в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$

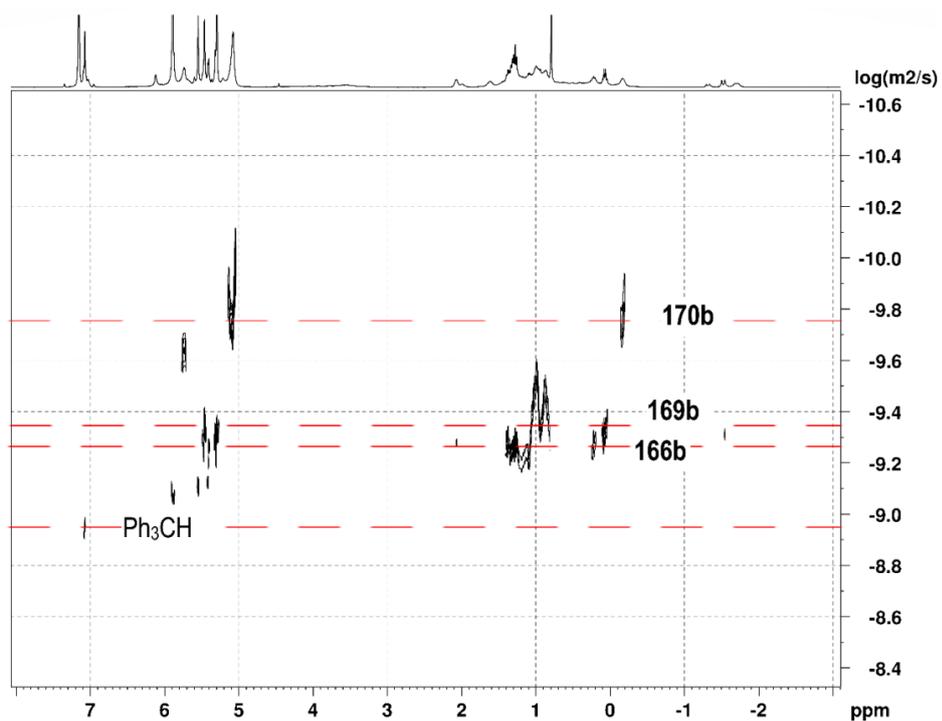


Рисунок 2.18 – Спектр DOSY системы $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1:3:0,5) в C_6D_6 ($T = 297,1 \text{ K}$), тяжелая фракция

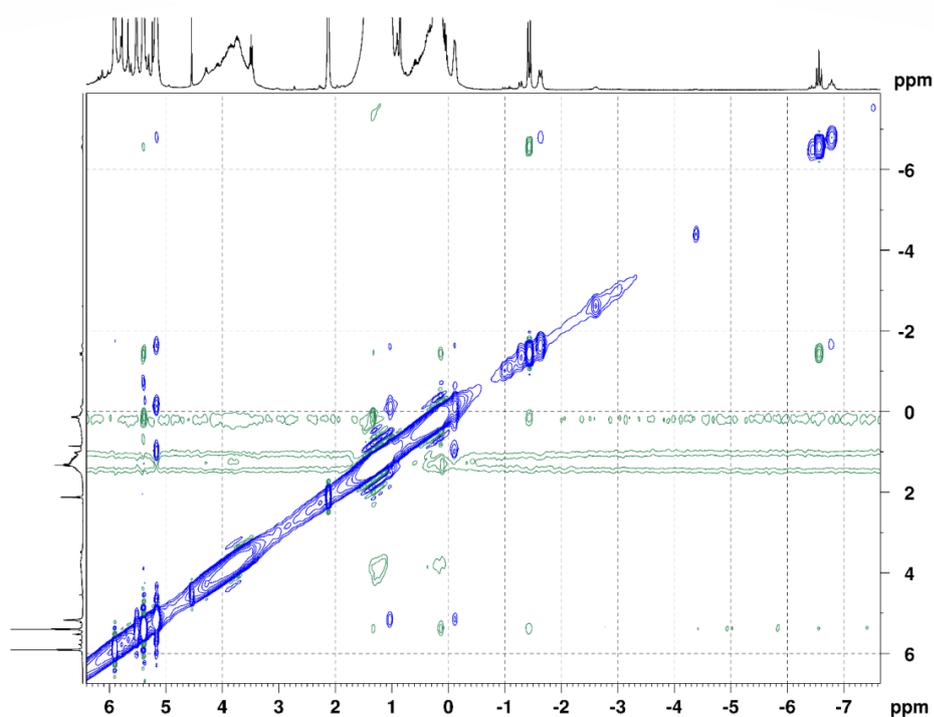


Рисунок 2.19 – Спектр NOESY системы $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1:4:0,2) в C_6D_6 ($T = 298,8 \text{ K}$), тяжелая фракция

Исследование реакции комплекса **166b** с $V(C_6F_5)_3$ показало, что образующиеся аддукты **169b**, **170b** содержат одну молекулу диэтилалюминийхлорида. Действительно, в спектре ЯМР 1H наблюдались квартетные сигналы CH_2 -групп этильных заместителей при Al в диапазоне δ_H -0,2 до -0,3 м.д., интенсивность которых соответствовала одному фрагменту $AlEt_2$ (Рисунок 2.20). Эти сигналы коррелировали как с сильнопольными сигналами гидридов, так и со слабопольным сигналом циклопентадиенильной группы в спектрах NOESY. Кроме того, спектры HMBC содержали кросс-пики между дублетом гидридов при δ_H -1,39 м.д. и сигналом α -атома углерода $AlCH_2$ группы при δ_C 3,3 м.д (Рисунок 2.21). Таким образом, установлено, что комплексы **166b**, **169b** и **170b** содержали по одному фрагменту AlR_2 на бициркониевое ядро, что согласуется со структурой аддуктов, образующихся в присутствии метилалюмоксана (MAO) [151].

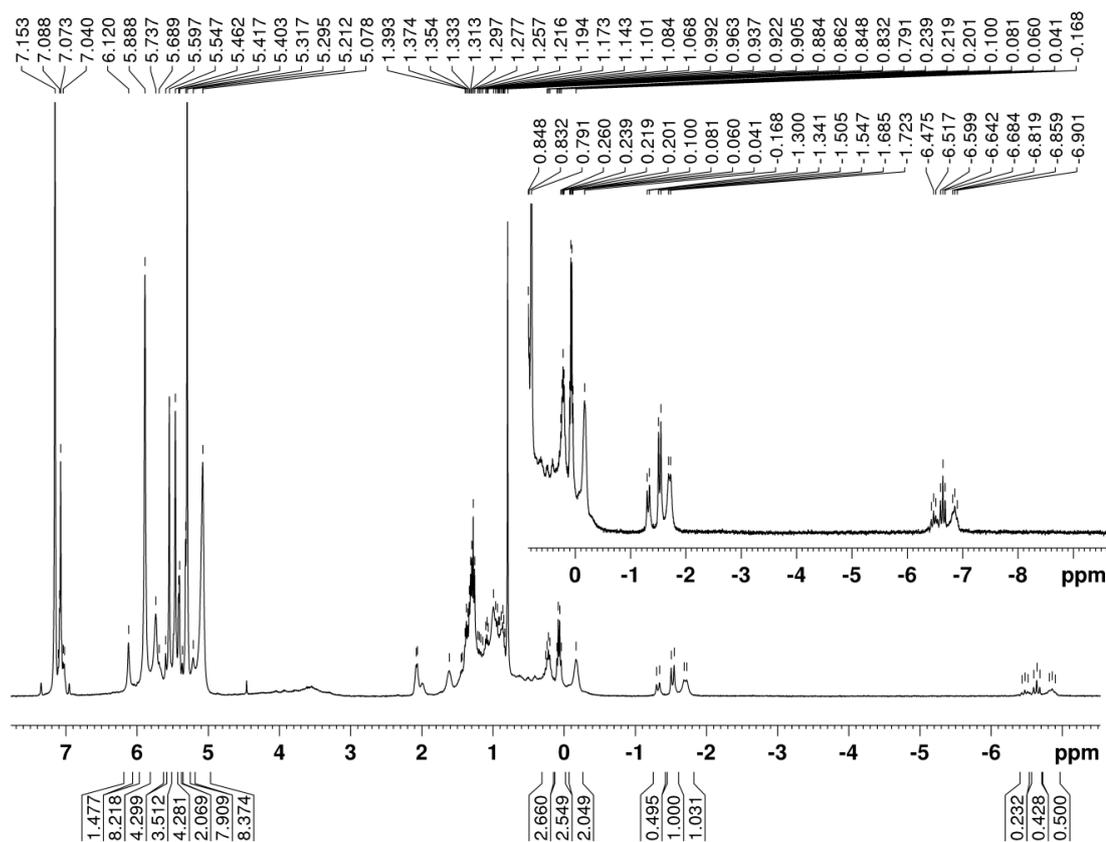


Рисунок 2.20 – ЯМР 1H системы $[Cp_2ZrH_2]_2-ClAlEt_2-V(C_6F_5)_3$ (1:3:0,5) в C_6D_6 (T= 297,1 K), тяжелая фракция

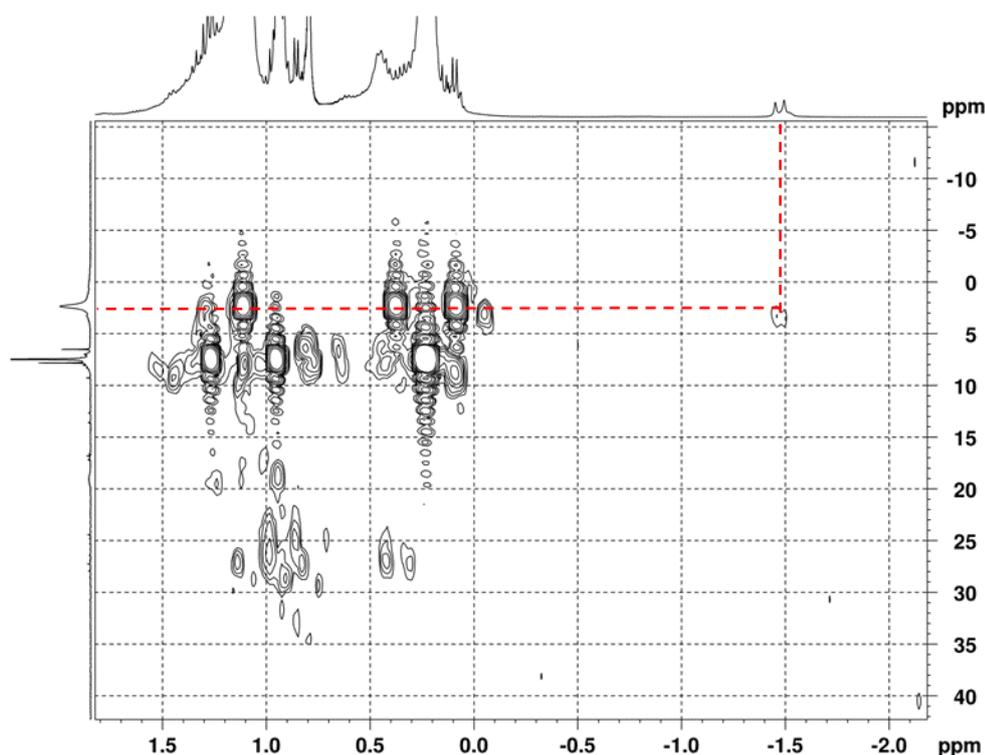


Рисунок 2.21 – ^1H - ^{13}C HMBC системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в C_6D_6 ($T = 298,8 \text{ K}$)

Вероятно, комплекс **166b** взаимодействовал с перфторфенилалюминием (Схема 2.6), образование которого было возможно за счет реакции $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ с HAlEt_2 , формирующимся в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2$ (Схема 2.3). Действительно, ЯМР-мониторинг реакции HAlBu^i_2 с $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ показал появление наряду с Ph_3CH ($\delta_{\text{H}} 5,40$ м.д) соединений $\text{Bu}^i_n\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_{3-n}$ и $\text{Bu}^i_n\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_{3-n}$, имеющих характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ^{19}F [104, 106] (п.1.2.1), в течение первых 5 мин реакции (Рисунок 2.22). Последующее разложение $[\text{AlR}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ давало $(\text{Bu}^i_n\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_{3-n})$ и $(\text{Bu}^i_n\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_{3-n})$ согласно схеме 2.6. Кросс-корреляция дублетного сигнала гидридного атома при $\delta_{\text{H}} -1,51$ м.д. с сигналом атомов *o*-F перфторфенильной группы в АОС $\text{R}_n\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_{3-n}$ при $\delta_{\text{F}} -120,78$ м.д. в спектрах ^1H - ^{19}F HMBC (Рисунок 2.23) свидетельствовала об образовании аддуктов **169b** и **170b** при координации комплекса **166b** с $\text{R}_n\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_{3-n}$.

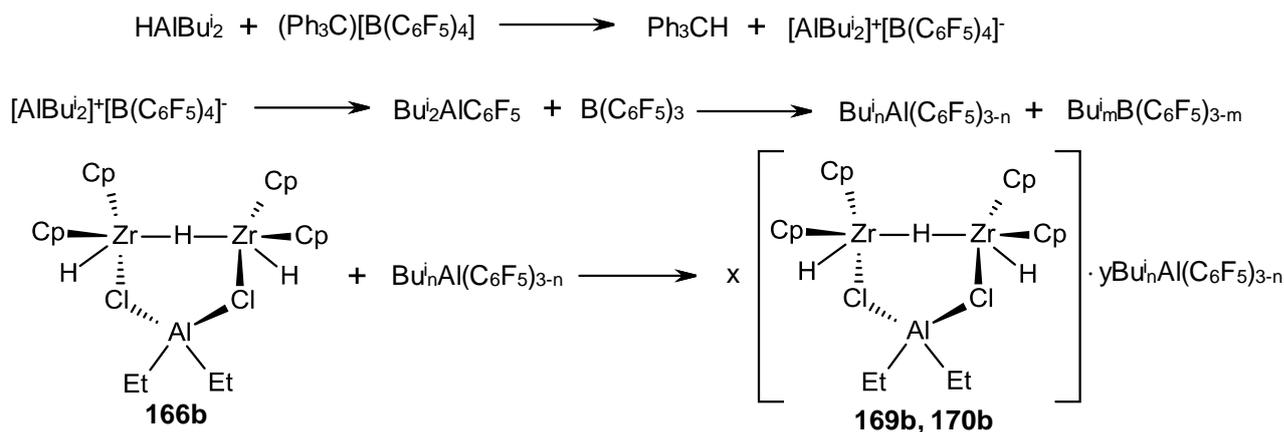


Схема 2.6

При изменении порядка смешивания, а именно при добавлении к В-содержащему активатору сначала ClAlEt_2 , а затем $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$, происходило увеличение выхода Zr,Zr-гидридных кластеров **169b** и **170b**. Этот факт можно объяснить следующим образом. Соединение $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, которое изначально присутствовало в смеси, быстро реагирует с HAlR_2 , генерирующимся в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2$ (Схема 2.3), с образованием $\text{R}_n\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_{3-n}$ (Схема 2.6). Последний, в свою очередь, координируется с комплексом **166b**, продуктом реакции Cp_2ZrH_2 с Cp_2ZrHCl и ClAlEt_2 . Низкая концентрация HAlR_2 не позволяет таким образом образоваться комплексу **121a**.

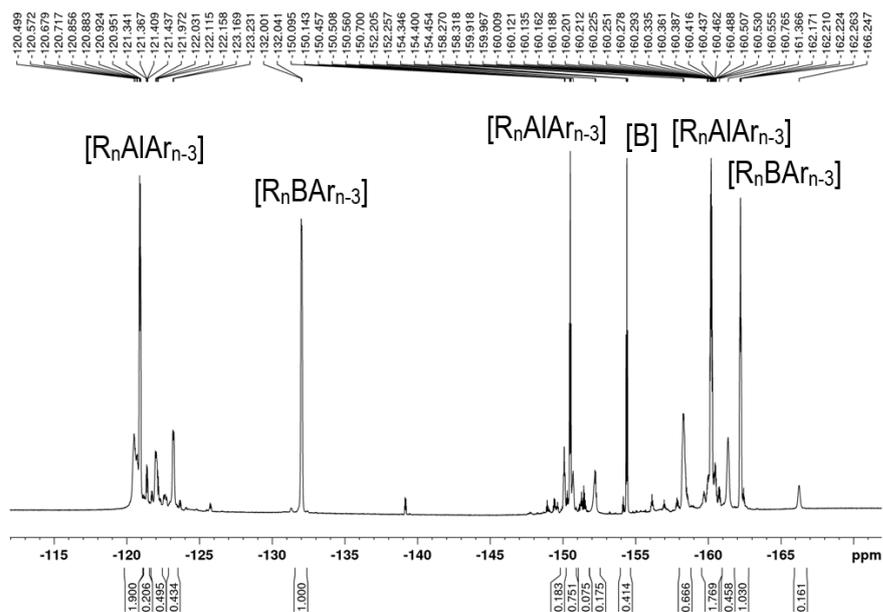


Рисунок 2.22 – ЯМР ^{19}F системы $\text{HAlBu}_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ (1:1) в C_6D_6 (T= 298,8 K)

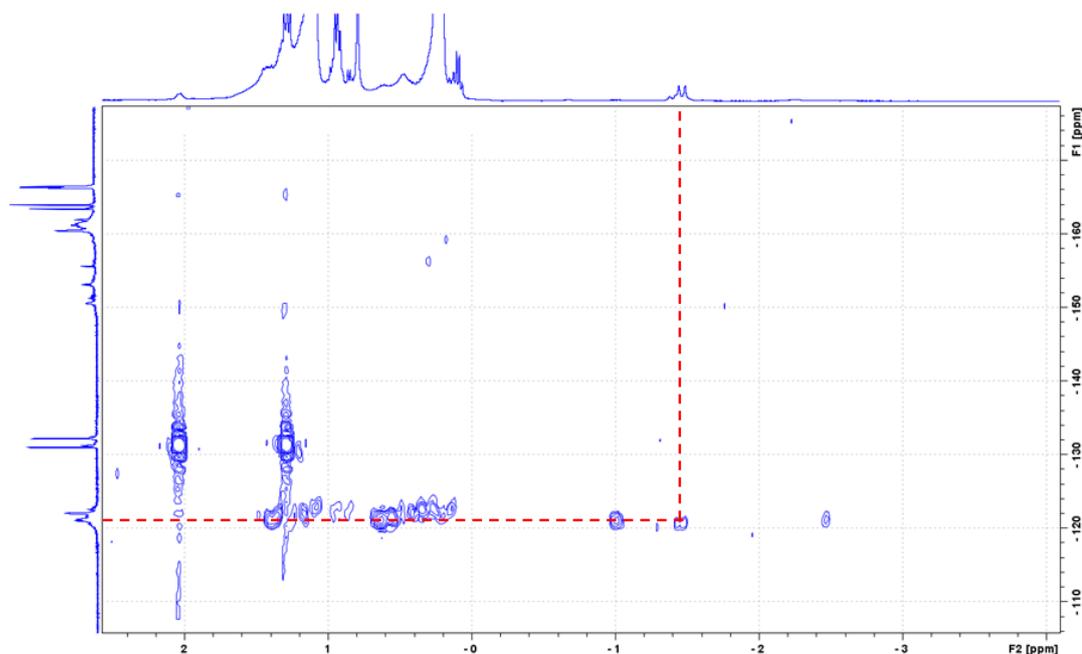


Рисунок 2.23 – ^1H - ^{19}F HMQC системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в C_6D_6
($T = 298,8 \text{ K}$)

Тяжелый аддукт **170b** вступает в реакцию с гексен-1 с образованием димера **15** (Схема 2.7, Рисунок 2.24). Следует отметить, что низкомолекулярные комплексы **166b** и **169b** оказались неактивны по отношению к алкену. Таким образом, комплекс **166b**, активированный борорганическим соединением, является предшественником каталитически активных центров, приводящих к образованию димеров в исследуемых системах. Такая же активность по отношению к алкену и хемоселективность в направлении димеризации наблюдалась для аддуктов комплекса **166b** с MAO [151]. В реакции $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ с избытком ClAlEt_2 ($[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:5$) в присутствии активатора ионного типа $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ происходило преимущественное образование комплексов, характеризующихся сильнополюсными сигналами гидридных атомов в области $\delta_{\text{H}} - 5 - 0$ м.д., которые, по-видимому, являются частицами катионного типа $[\text{Cp}_2\text{ZrH}]^+$ (**171b**) [80] (Схема 2.7). При добавлении гексена-1 в данную систему в спектрах ЯМР ^{13}C наблюдалось появление сигналов олигомерных продуктов уже на 5-ой минуте проведения эксперимента (Рисунок 2.25).

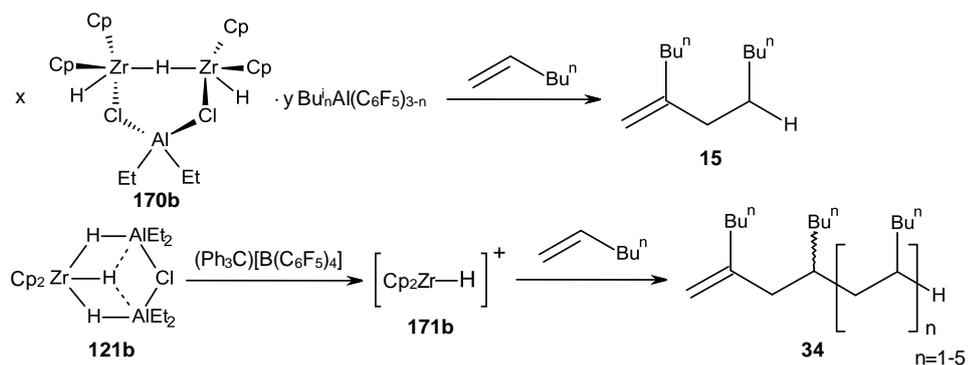


Схема 2.7

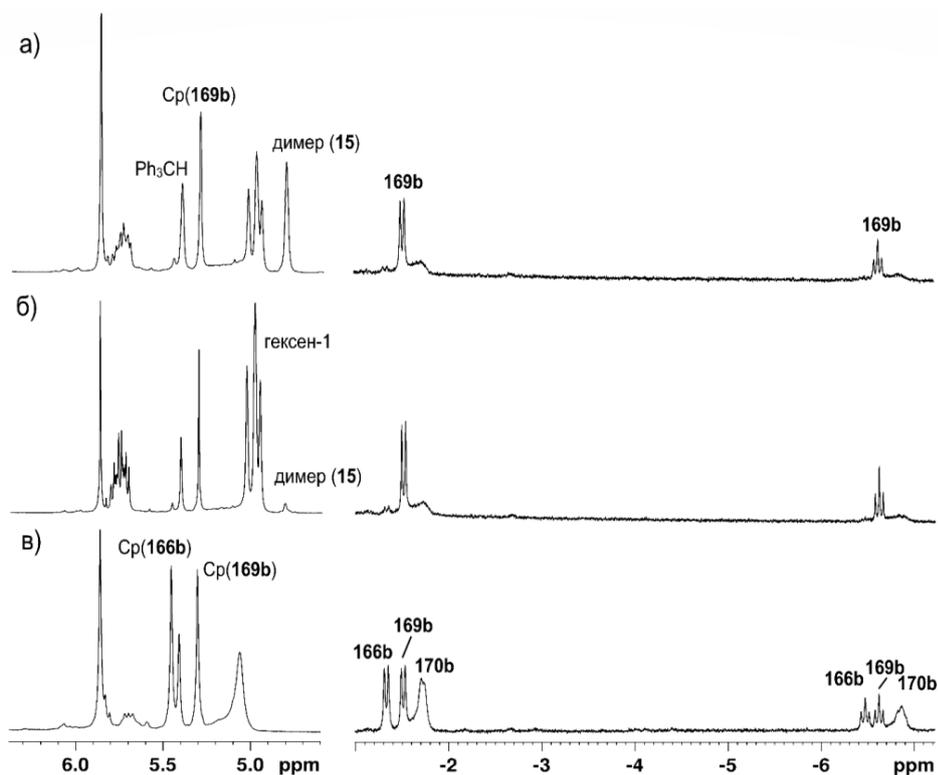


Рисунок 2.24 – ЯМР-мониторинг реакции комплексов **166b**, **169b**, **170b** с гексеном-1 в C_6D_6 (интенсивность сильнополюсных сигналов увеличена):

а) система $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:3:0,5$;

б) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{алкен-1}] = 1:3:0,5:3,5$, 5 мин;

в) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{алкен-1}] = 1:3:0,5:3,5$, 10 мин

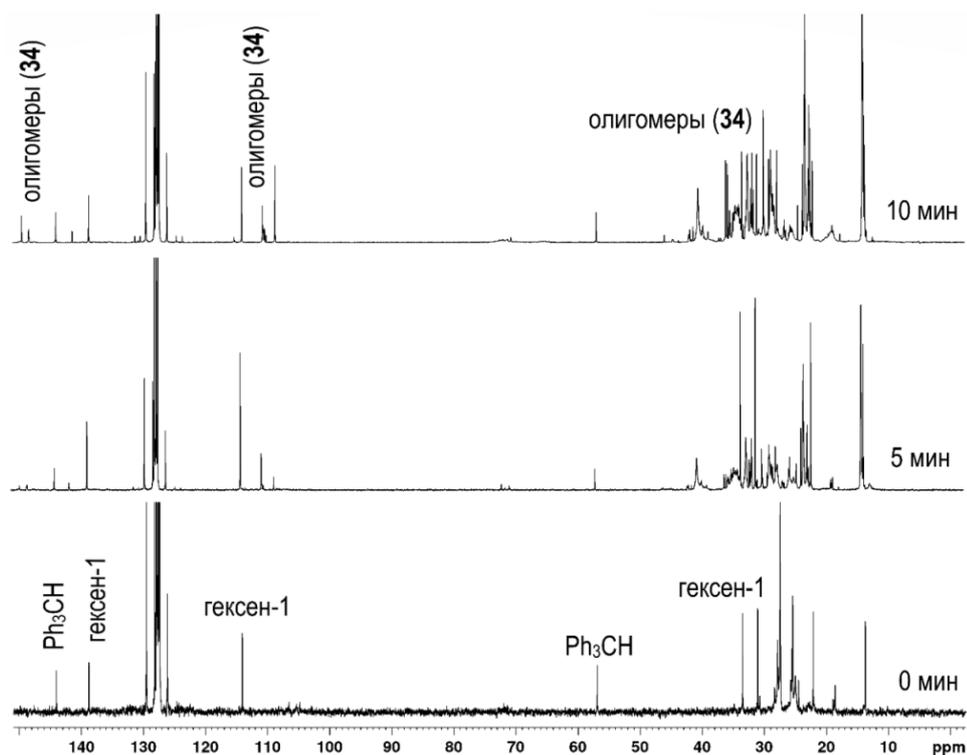


Рисунок 2.25 – ЯМР ^{13}C системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4\text{]-гексен-1}$
 $([\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{гексен-1}]= 1:5:0,5:40)$ в C_6D_6 ($T= 298,8 \text{ K}$)

Таким образом, добавление борсодержащих активаторов к системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2$ приводит к образованию интермедиатов с бициркониевым гидридным остовом типа $[(\text{L}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$, ассоциированных с $\text{Bu}_n^i\text{Al(C}_6\text{F}_5)_3\text{-п}$, которые в реакции с алкеном позволяют селективно получать продукты димеризации α -олефинов, аналогично системам на основе комплексов Zr и MAO.

2.6 ЯМР-исследование структуры промежуточных комплексов в системах $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}_2^i$ (AlBu_3^i)-активатор (МMAO-12, $(\text{Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$)

Исследование систем $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}_2^i$ (AlBu_3^i)-активатор с помощью ЯМР-спектроскопии показало, что в реакции Cp_2ZrCl_2 с HAlBu_2^i образуются известные комплексы **121c** [68, 116, 118, 119] и **123c** [68, 116-118] (при соотношении 1:(3-5)). При добавлении 2-3 экв. HAlBu_2^i наблюдалось образование комплексов **121c**, **166c** (Схема 2.8а). Кроме того, комплекс **166c** образовывался в этой системе даже в отсутствие MMAO-12 (Рисунок 2.26а). Добавление MMAO-12 в систему $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}_2^i$ увеличивало относительное количество комплекса **166c** в системе и

вызывало образование тяжелого аддукта **168с** (как и в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2$) (Схема 2.8а, Рисунок 2.26б, в).

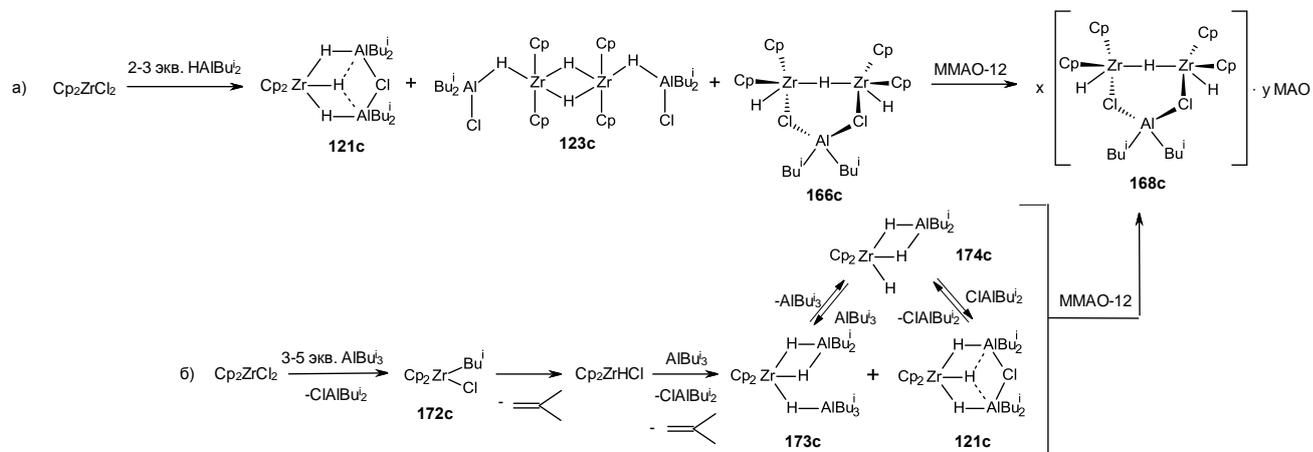


Схема 2.8

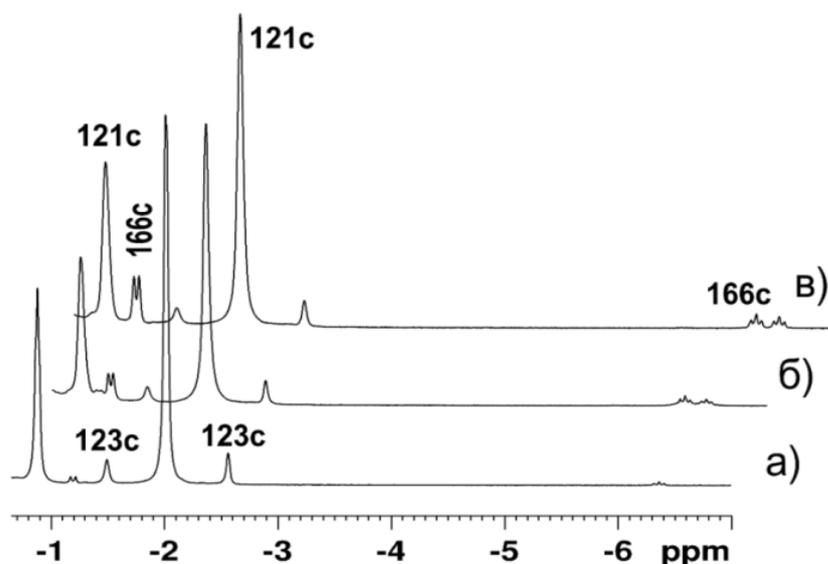


Рисунок 2.26 – ЯМР ^1H системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlEtBu}_2\text{-MMAO-12}$ в C_7D_8 ($T = 298 \text{ K}$):

а) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:1,5:0$; б) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:1,5:1,5$;

в) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:1,5:3$

В реакции Cp_2ZrCl_2 с AlEtBu_3 (1:5) формировался алкилхлоридный комплекс **172с**, который затем трансформировался в комплексы **173с** и **121с**, находящиеся в межмолекулярном обмене через промежуточное соединение **174с** [68] (Схема 2.8 б, Рисунок 2.27а). Введение MMAO-12 в каталитическую систему $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlEtBu}_3$ вызывало появление дублетного и триплетного сигналов в спектрах ЯМР ^1H при

δ_{H} -1,22 м.д. ($J = 17,6$ Гц) и -6,40 м.д. ($J = 17,6$ Гц), которые коррелировали между собой в спектре COSY НН (Схема 2.8, Рисунок 2.27, Рисунок 2.28). Кроме того, эти сигналы давали кросс-пики с синглетом Ср-колец при 5,50 м.д. в спектре NOESY. Соотношение интенсивностей сигналов составило 2(Zr-H):1(Zr-H):20(Ср). С увеличением концентрации ММАО-12 наблюдалось появление дополнительного дублета при δ_{H} -1,23 м.д. и триплета при δ_{H} -6,59 м.д. В слабополюной части спектра появлялись сигналы Ср-колец при δ_{H} 5,46 и 5,48 м.д. С учетом этих данных, а также результатов, полученных в п.2.2 и п.2.4, структура этих комплексов была отнесена как **168с** (Схема 2.8).

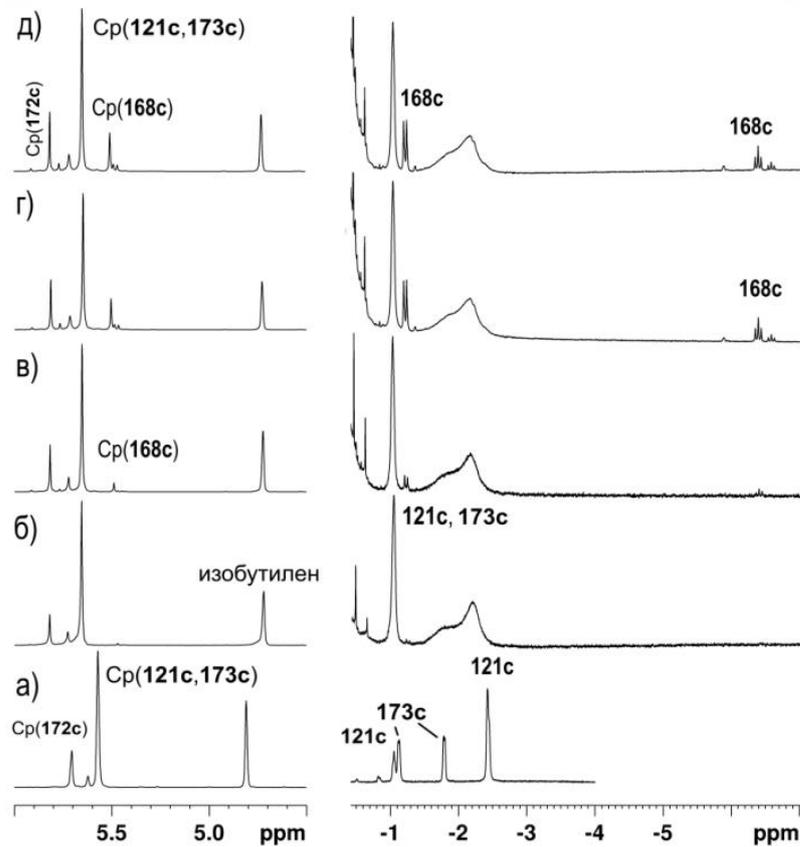


Рисунок 2.27 – ЯМР ^1H системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}_3^i\text{-MMAO-12}$ в C_7D_8 ($T = 298$ К) интенсивность сильнополюных сигналов увеличена): а) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:5:0$, $T = 240$ К; б) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:5:0$; в) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MAO}] = 1:5:1,5$; г) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:5:5$; д) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:5:12$

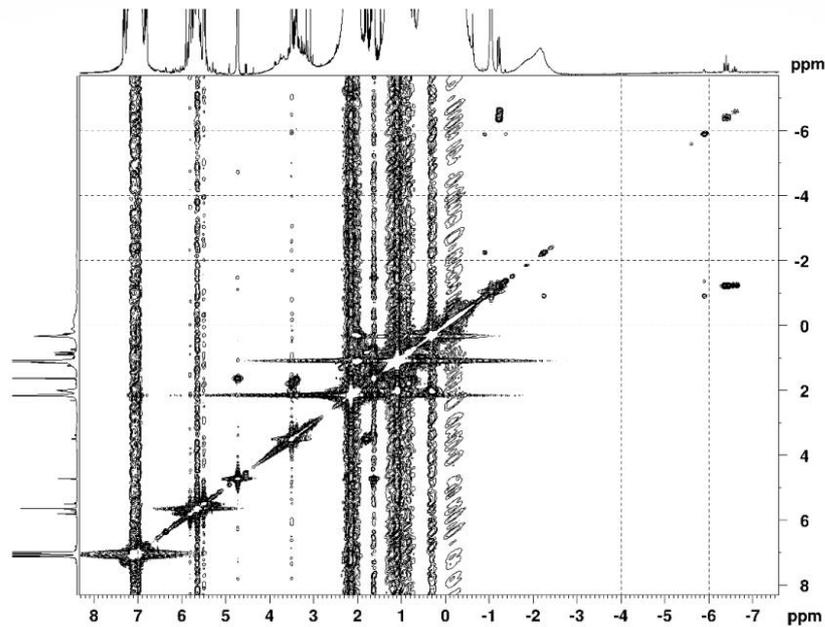


Рисунок 2.28 – COSY НН системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}_3\text{-MMAO-12}$ (1:5:12) в C_7D_8 (298 К)

Аналогичная картина наблюдалась в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}_2$ в CD_2Cl_2 (Рисунок 2.29). При добавлении в систему MMAO-12 сигналы димерного комплекса **123c** исчезали, интенсивность сигналов соединения **121c** снижалась и появлялись дополнительные триплеты комплексов **168c** в сильнополюной области при δ_{H} -6,21– -5,92 м.д. (Рисунок 2.30).

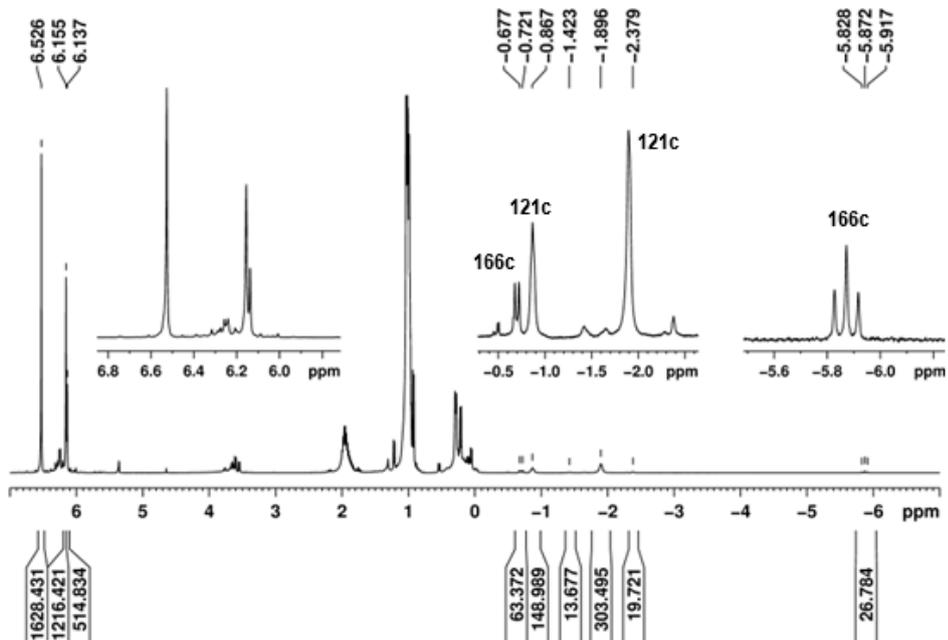


Рисунок 2.29 – ЯМР ^1H системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}_2$ (1:2) в CD_2Cl_2 (Т= 298,6 К)

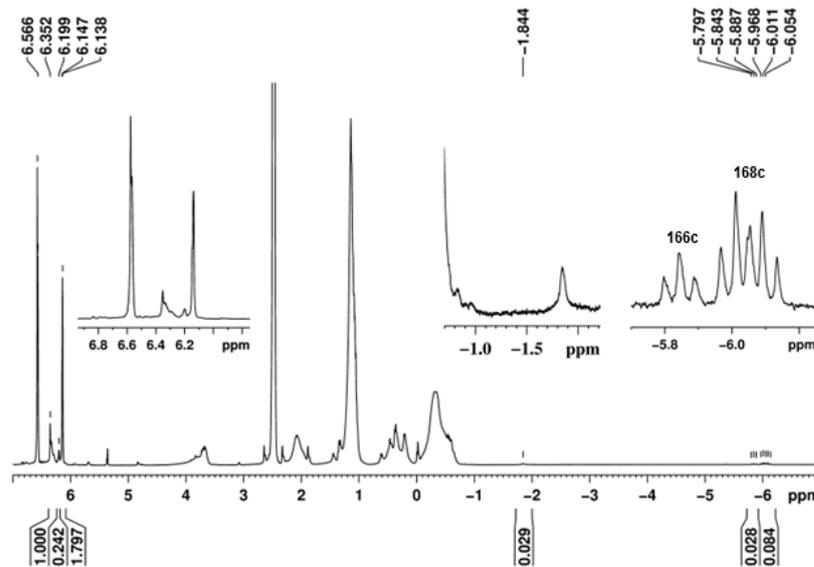


Рисунок 2.30 – ЯМР ^1H системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-NAIBu}_2\text{-MMAO-12}$ (1:2:5) в CD_2Cl_2 (T= 298,6 K)

В условиях избытка NAIBu_2 (соотношение $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:4$) в спектре ЯМР в CDCl_3 был идентифицирован только Zr,Al -тригидридный комплекс **121c** (Рисунок 2.31а). Сигналы комплексов **166c** и **168c** появились в спектрах ЯМР ^1H после добавления MMAO-12 (Рисунок 2.31б).

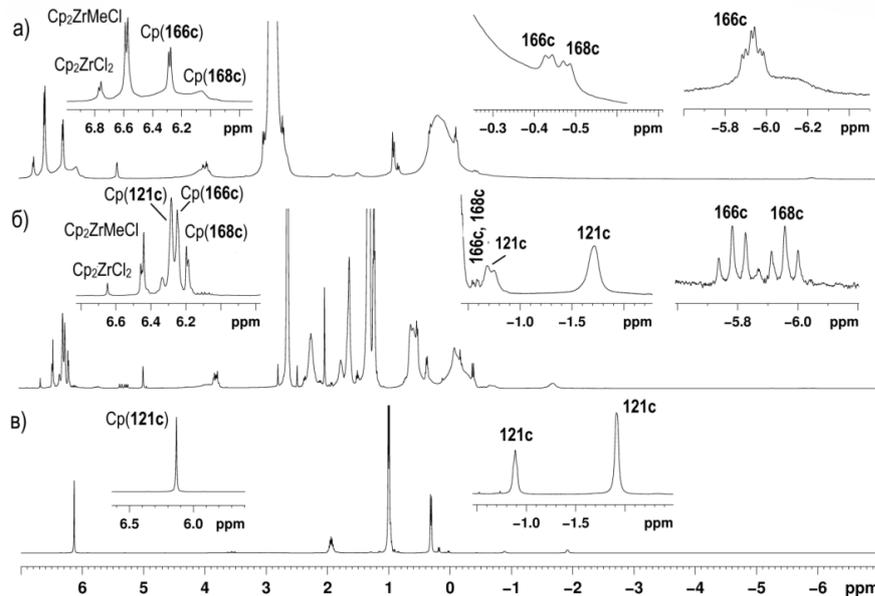


Рисунок 2.31 – ЯМР ^1H систем $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-NAIBu}_2\text{-MMAO-12}$ и $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-MMAO-12}$ в CDCl_3 (T = 298 K): а) $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]:[\text{NAIBu}_2]:[\text{MMAO-12}] = 1:4:0$;
 б) $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]:[\text{NAIBu}_2]:[\text{MMAO-12}]:[\text{гексен-1}] = 1:2:11:0,1$;
 в) $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]:[\text{MMAO-12}] = 1:12$

Замена активатора ММАО-12 на $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:3:0,5$ вызывала исчезновение сигналов гидридных атомов комплексов **121c** и **123c** в спектрах ЯМР и к появлению наряду с интермедиатом **166c** аддуктов **169c** и **170c** (легкая и тяжелая фракция) (Рисунок 2.32). В каталитической системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:5:0,5$ происходило образование комплекса **171c** [80], вероятно, катионного типа $[\text{Cp}_2\text{ZrH}]^+$, сигналы протонов которого находились в диапазоне от -6,6 до -0,1 м.д.

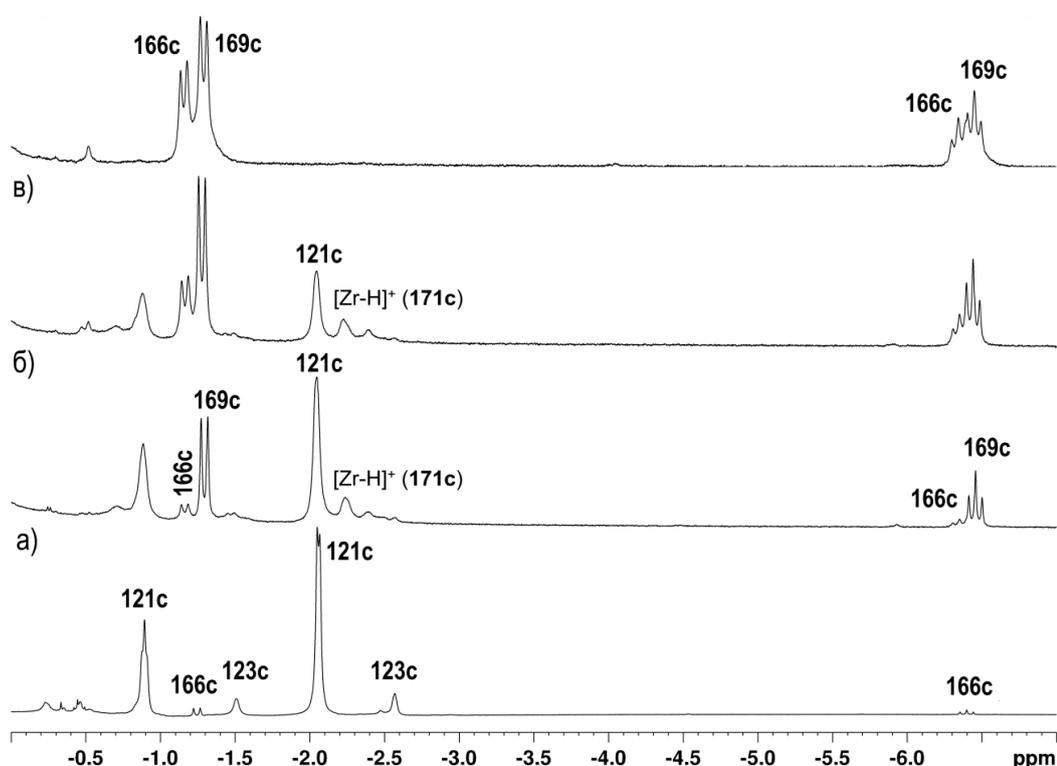


Рисунок 2.32 – ЯМР ^1H системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ в C_6D_6 ($T = 299 \text{ K}$): а) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:5:0$; б) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:3:0,25$; в) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:3:0,45$; г) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:3:0,5$. Порядок смешивания реагентов в экспериментах (б-г):



Следует отметить, что добавление алкена к системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$, содержащей бициркониевый гидридный интермедиат **166c**, вызывало образование димерных продуктов, как и в системе с метилалюмоксаном. При добавлении гексена-1 к $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$

$(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, содержащей, вероятно, катионные частицы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}]^+$ (**171c**), как и в случае системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-}(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (как показано в п.2.5), происходило образование олигомерных продуктов (Рисунок 2.33, Схема 2.7).

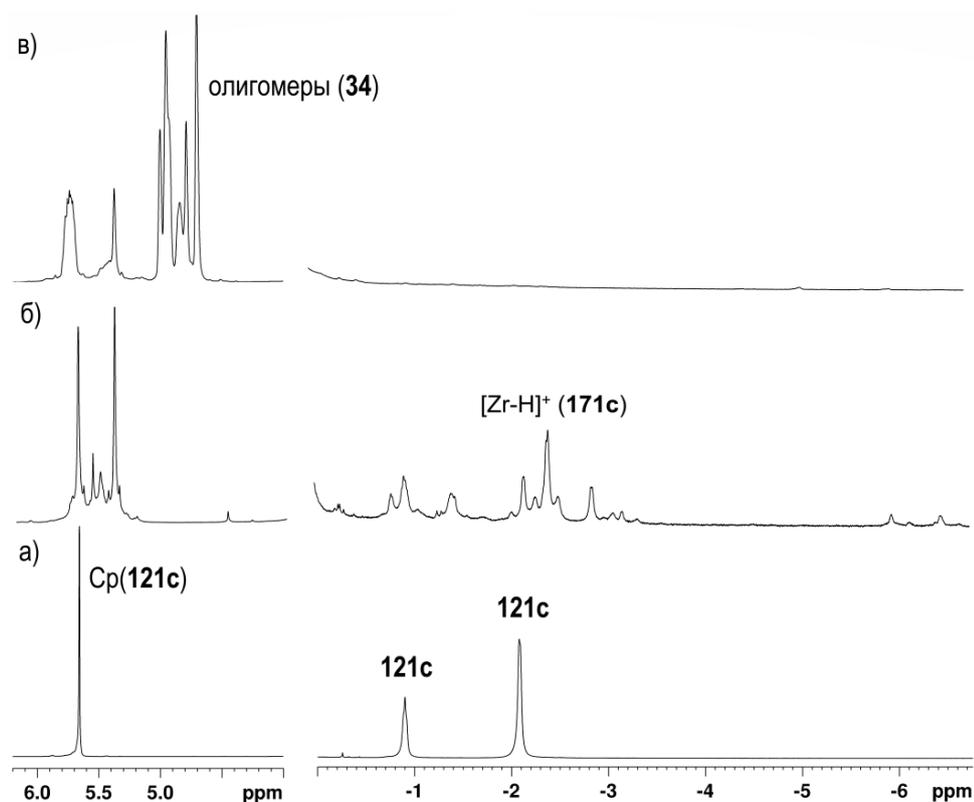


Рисунок 2.33 – ЯМР ^1H системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-}(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\text{-гексен-1}$ (интенсивность сильнополюных сигналов увеличена): а) $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$, $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:5$; б) $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-}(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:5:0,5$; в) $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-}(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\text{-гексен-1}$, $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{гексен-1}] = 1:5:0,5:8$

Таким образом, в каталитических системах Cp_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{H}$)-АОС-активатор (ММАО-12, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) формируются бициркониевые комплексы **166a-c** с каркасом $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$, которые являются предшественниками каталитически активных центров, определяющих направление реакции димеризации алкенов, тогда как, по-видимому, катионные частицы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}]^+$ определяют направление олигомеризации.

2.7 ЯМР-исследование структуры промежуточных комплексов в системах L_2ZrCl_2 - $HAIBu^i_2$ -активатор

С целью установления влияния лигандного окружения атома переходного металла на структуру и реакционную способность гидридных интермедиатов, были изучены системы, состоящие из цирконоценов с инденильным (**57**) и *ansa*-связанным циклопентаденильным (**67**) лигандами, $HAIBu^i_2$, ММАО-12 или активатора ионного типа $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$.

Установлено, что состав реакционной смеси, образующейся при взаимодействии цирконоценов с $HAIBu^i_2$, в значительной степени зависит от соотношения исходных реагентов. Так, в реакции $Me_2CCp_2ZrCl_2$ (**67**) с $HAIBu^i_2$ при соотношении $[Zr]:[Al] = 1:1,7$, наблюдались сильнополюсные сигналы при $\delta_H - 1,10$ (H^1) и $-0,81$ (H^2) м.д., которые коррелировали друг с другом в спектре COSY НН (Рисунок 2.34). Слабополюсная область спектра содержала сигналы четырех неэквивалентных протонов циклопентаденильного лиганда при $\delta_H 6,28, 6,23, 5,66$ и $5,37$ м.д. Наблюдаемое понижение симметрии структуры, соотношение интенсивностей сигналов $H^1:H^2:H^{Cp}:H^{Cp}:H^{Cp}:H^{Cp}$ равное $1:1:2:2:2:2$, и литературные данные [117, 119] позволили идентифицировать структуру как **177с**. Кроме сигналов комплекса **177с** в спектре ЯМР 1H присутствовали триплетный сигнал при $\delta_H -3,58$ м.д. с низкой интенсивностью, коррелировавший в спектрах COSY НН с дублетным сигналом при $\delta_H -1,34$ м.д. Константы спин-спинового взаимодействия принимали значения $^2J = 17,9$ Гц, что характерно для бициркониевых структур с $[(L_2Zr)_2H_3]$ -фрагментом. Таким образом, эти сигналы были отнесены к комплексу **178с** (Схема 2.9).

При увеличении относительного количества $HAIBu^i_2$ до соотношения $[Zr]:[Al] = 1:3$, в спектре ЯМР 1H регистрировались сигналы гидридных атомов при $\delta_H -1,44$ (H^1) и $1,29-1,43$ м.д. (H^2), коррелировавших между собой в COSY НН эксперименте (при температуре 250 К) (Рисунок 2.35, Таблица 2.12). Соотношение интенсивностей $H^1:H^{Cp}:H^{Cp}$ составило $1:2:2$. В спектре NOESY содержались кросс-пики обратной фазы данных протонов с сигналами Cp-колец

при δ_{H} 6,11 и 5,19 м.д., а также сигналом метильной группы изопропилиденового мостика при δ_{H} 1,03 м.д. При температуре 298 К сигналы гидридных атомов значительно уширились, а в спектрах NOESY регистрировались пики, соответствующие химическому обмену между H^1 , H^2 , мономером и олигомерами $[\text{HAlBu}^i_2]_n$. На основании полученных и литературных данных для аналогичных молекул с другими π -лигандами [68, 116, 117, 119] наблюдаемую структуру идентифицировали как тригидридный комплекс **175с** (Схема 2.9, Таблица 2.12).

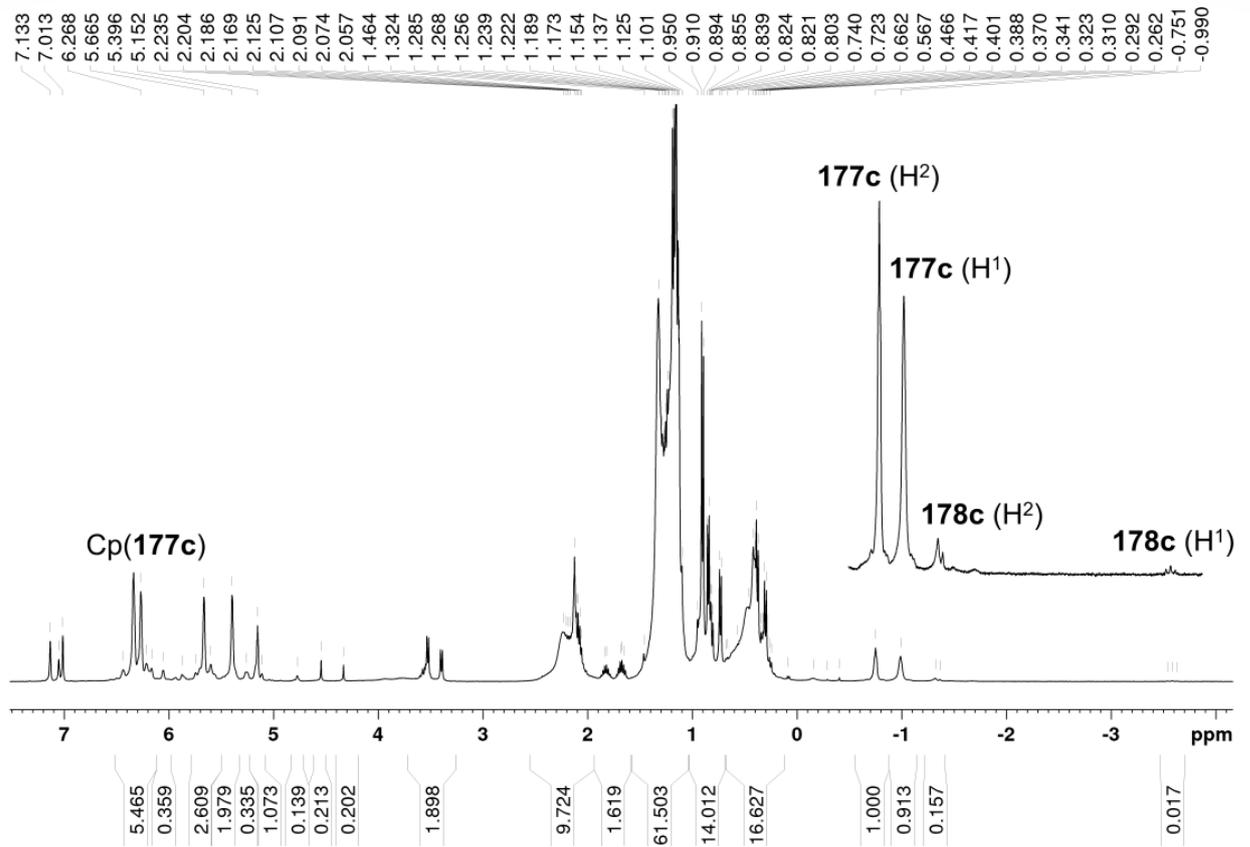


Рисунок 2.34 – ЯМР ^1H системы $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ (**67**)- HAlBu^i_2 (1:1,7) в C_7D_8 (298 К)

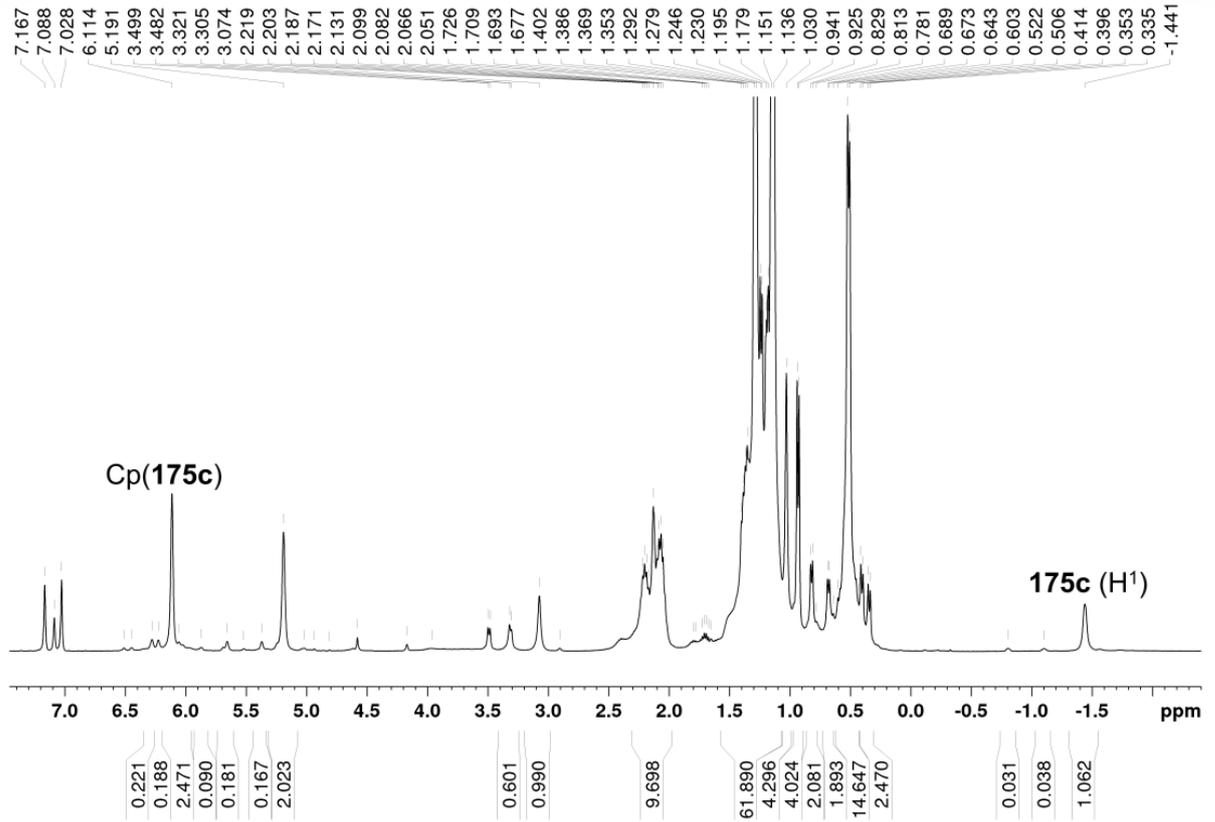


Рисунок 2.35 – ЯМР ^1H системы $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ (**67**)- HAIBu_2 (1:3) в C_7D_8 (250 K)

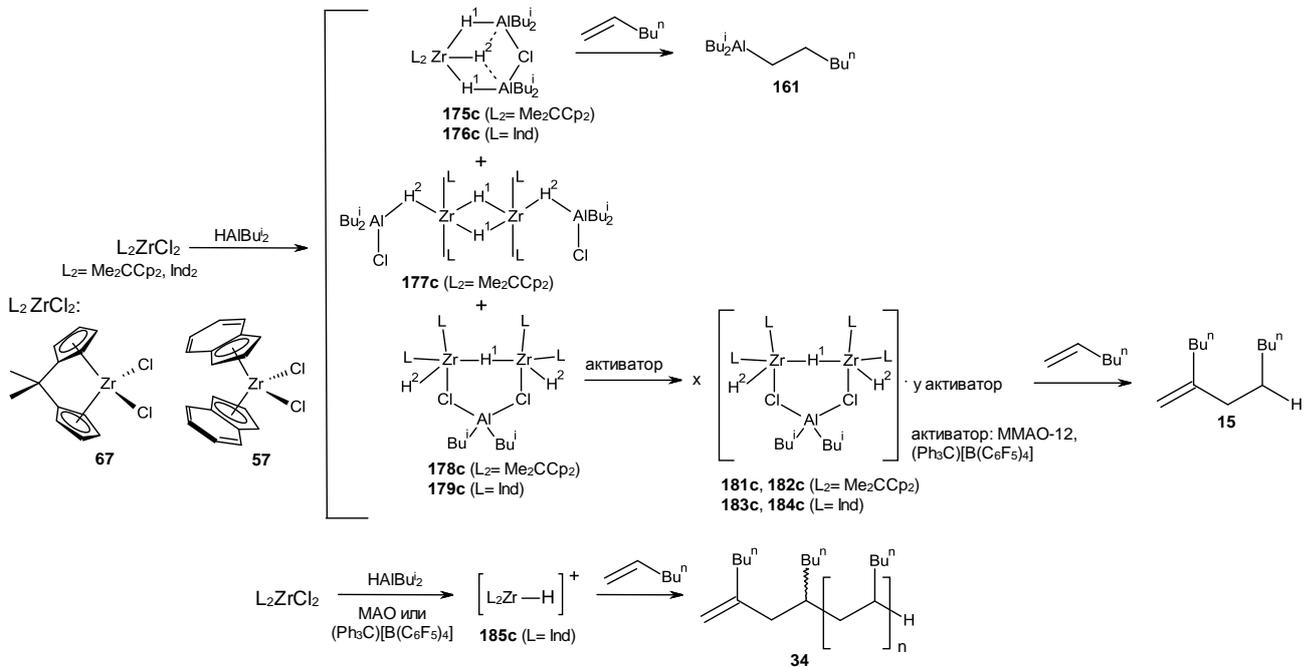


Схема 2.9

Таблица 2.12 – ЯМР ^1H и ^{13}C (δ , м.д., 400,13 МГц (^1H), 100,62 МГц (^{13}C))гидридных комплексов **175с-178с, 180с-184с**

Комплекс	Активатор	Т, К	$\delta_{\text{H}} \text{Cp}$	$\delta_{\text{C}} \text{Cp}$	$\delta_{\text{H}} \text{H}^1$	$\delta_{\text{H}} \text{H}^2$
175с		250 К	6,11 (с, 4H) 5,19 (с, 4H) 1,03 (с, 12H)	110,9 110,3 100,8 36,8 22,3	-1,44 (уш.с, 2H)	1,29-1,43 (уш.с, 1H)
177с			6,28 (с, 2H) 6,23 (с, 2H) 5,66 (с, 2H) 5,37 (с, 2H) 1,15 (NOESY) 1,12 (NOESY)		-1,10 (уш.с, 1H)	-0,81 (уш.с, 1H)
178с		298 К			-3,58 (т, 17,9 Гц, 1H)	-1,34 (д, 17,9 Гц, 2H)
180с	ММАО-12	298 К	6,14 (NOESY) 4,93-5,69 (уш.м)		-1,62 – -1,22 (уш.с)	1,25-1,48 (COSY HH) -0,38 – -0,02 (MAO) 3,26-4,11 (H-MAO)
181с	ММАО-12	298 К	6,12 (NOESY) 5,67 (NOESY) 5,42 (NOESY) 4,85 (NOESY) 0,98 (NOESY)	119,6 108,7 101,2 98,2 21,1	-3,57 (т, 17,6 Гц, 2/3H) -3,71 (т, 18,0 Гц, 1/3H)	-1,32 (д, 17,6 Гц, 2H) -0,56 – 0,15 (MAO)
182с¹	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	298 К			-3,59 (т, 18,3 Гц, 2H)	-1,34 (д, 18,3 Гц, 2H)
176с		292 К	7,43 (м, 4H) 6,89 (м, 4H) 6,38 (м, 2H) 5,36 (м, 4H)		-0,92 (уш.с, 2H)	0,07 (NOESY)
183с	ММАО-12	298 К	5,92 (м, 4H) 5,08 (м, 4H) 4,62 (м, 4H)		-6,11 (т, 18,5 Гц, 1H)	0,05 (COSY HH)
184с¹	[Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]	298 К	7,49 (д, 8,3 Гц, 4H) 7,19 (д, 8,3 Гц, 4H) 6,99-7,16 (м, 8H) 5,82 (уш.т, 3,0 Гц, 4H) 5,02 (м, 4H) 4,57 (м, 4H)	127,9 126,6 119,0 117,3 99,1 96,2	-6,00 (т, 18,1 Гц, 1H)	-0,04 (д, 18,1 Гц, 2H)

¹Комплексы получены в системе L₂ZrCl₂-HAlBu₂¹-(Ph₃C)[B(C₆F₅)₄].

В условиях недостатка HAlBu_2^i , когда в каталитической системе существовали комплексы **177c** и **178c**, добавление ММАО-12 приводило к появлению тяжелой фракции – ассоциата **181c** ($\delta_{\text{H}} -3,58$ м.д.). Кроме того, сигналы комплекса **177c** практически не изменялись. Отрицательный NOE эффект свидетельствовал об увеличении молекулярной массы комплекса, что могло быть связано с образованием устойчивого ассоциата **181c**, подобного описанному ранее бисциклопентаденильному комплексу. Добавление $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ к системе $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}_2^i$ (1:1), содержащей комплекс **175c**, сопровождалось изменением равновесия за счет реакции HAlBu_2^i с борорганическим реагентом, результатом чего являлось восстановление исходного цирконоцандихлорида и появление комплексов **177c** и **178c**. С течением времени сигналы комплекса **177c** исчезали в спектре ЯМР.

Добавление ММАО-12 к реакционной массе, полученной в реакции $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ (**67**) и HAlBu_2^i при соотношении 1:(3-8) и содержащей тригидридный интермедиат **175c** приводило к уширению как сигналов гидридных атомов, так и сигналов циклопентаденильных колец комплекса **175c** (Рисунок 2.36), что свидетельствовало о его ассоциации с метилалюмоксаном. Согласно расчетным данным гидридные комплексы циркония обладают высоким сродством к этому активатору и способны давать стабильные аддукты [172]. Кроме того, известна высокая склонность метилалюмоксана абсорбировать гидриды, которые, обмениваясь с метильными группами в составе активатора, дают Н-замещенный МАО [65]. Это подтвердилось и в наших исследованиях: в спектрах NOESY смеси ММАО-12 и HAlBu_2^i наблюдался отрицательный эффект для метильных групп в области $\delta_{\text{H}} -0,14$ м.д., изобутильных групп в области $\delta_{\text{H}} 0,56$ и $1,29$ м.д., и сигналов Н-Al(МАО) при $\delta_{\text{H}} 3,26\text{-}4,11$ м.д.), что говорило о принадлежности этих групп к макромолекуле (Рисунок 2.37). Также из спектров NOESY было обнаружено, что у ассоциата **175c** с МАО (комплекс **180d**) сохраняется возможность обмена гидридами с Н-Al(МАО) (Рисунок 2.38).

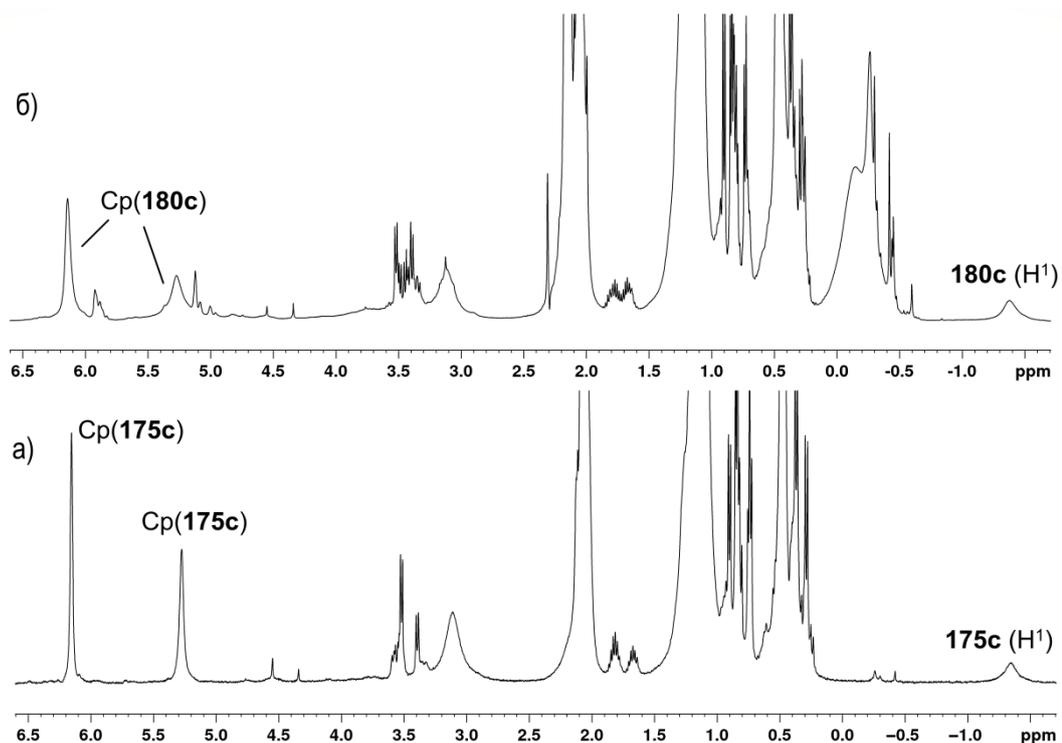


Рисунок 2.36 – ЯМР ¹H системы Me₂CCp₂ZrCl₂ (**67**)-HAiBu₂-MMAO-12 в C₇D₈:
 а) [Zr]:[Al]:[MMAO-12]= 1:8:0 (250 K); б) [Zr]:[Al]:[MMAO-12]= 1:8:11 (298 K)

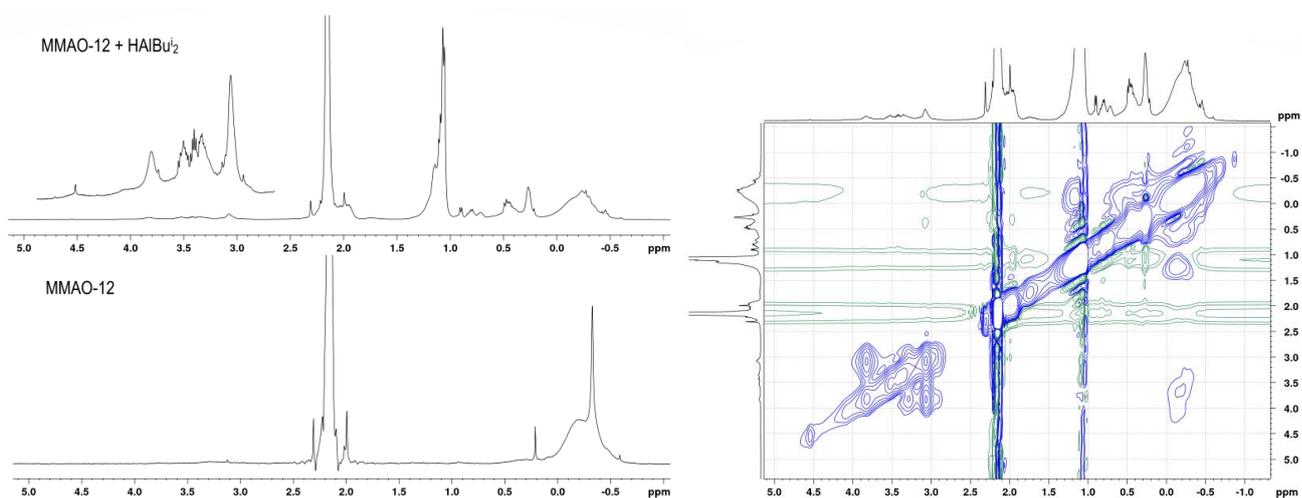


Рисунок 2.37 – Спектры ЯМР ¹H и NOESY системы MMAO-12-HAiBu₂ (1:3) в C₇D₈ (298 K)

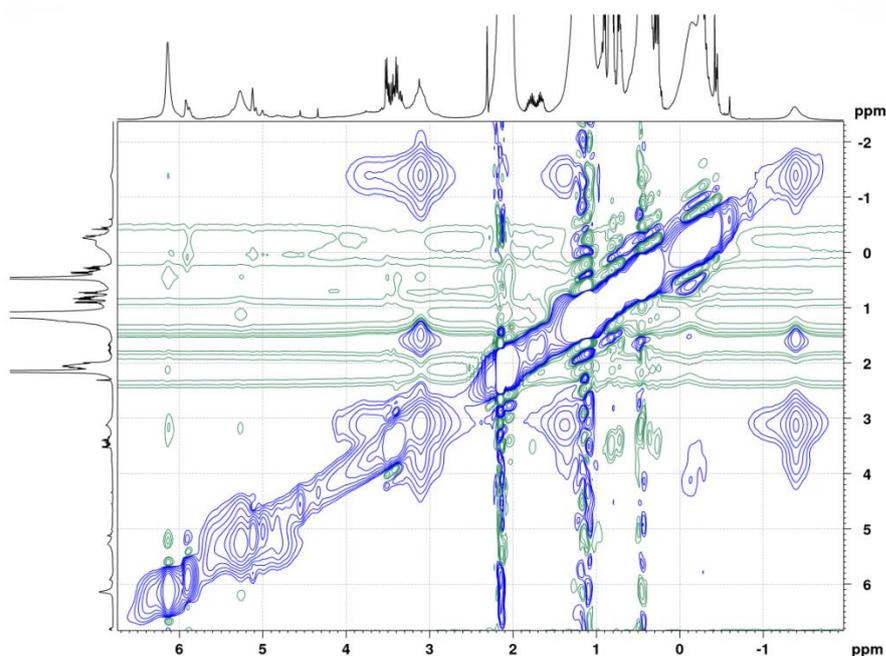


Рисунок 2.38 – Спектр NOESY системы $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ (**67**)- HAlBu^i_2 -ММАО-12 (1:8:11) в C_7D_8 (298 К)

В реакции $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**57**) с HAlBu^i_2 происходило образование комплекса **176с** [68], для которого характерно наличие уширенных сигналов гидридных атомов и инденильных лигандов в спектрах ЯМР ^1H при комнатной температуре, что свидетельствовало об участии молекулы в обменных процессах. В результате добавления $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ к **176с**, полученному в системе $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ - HAlBu^i_2 (1:3), наблюдалось образование ассоциата **184с** и исходного катализатора **57** (Рисунок 2.39а, Таблица 2.12). Как и в случае *анса*-циклопентаденильного комплекса **178с**, взаимодействие ММАО-12 с **179с**, полученного в результате реакции $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**57**) с HAlBu^i_2 (1:3), давало комплекс **183с**, которому соответствовали сигналы протонов при δ_{H} -6,11 и 0,05 м.д. в спектрах ЯМР ^1H (Таблица 2.12). Увеличение содержания HAlBu^i_2 до соотношения $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:8$ в системах $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**57**)- HAlBu^i_2 -ММАО-12 ($(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) сопровождалось появлением сигналов гидридных атомов в области -2,9 – -0,1 м.д. в спектрах ЯМР ^1H , принадлежащих, вероятно, соединениям катионного типа **185с** $[\text{L}_2\text{ZrH}]^+$ (Схема 2.9, Рисунок 2.39б).

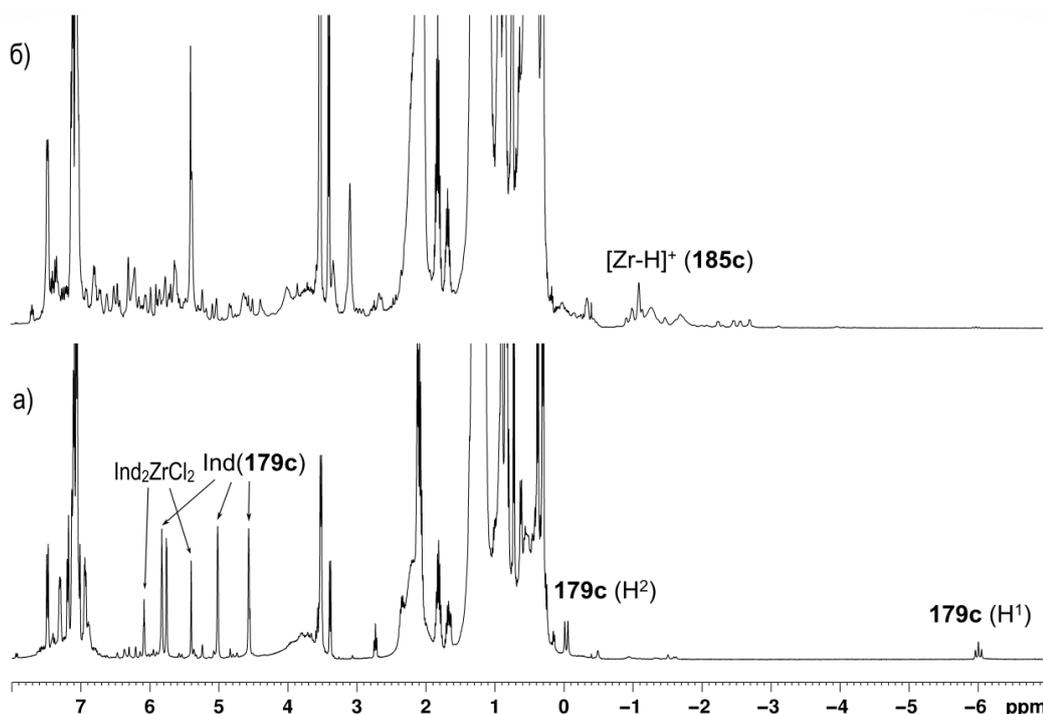


Рисунок 2.39 – ЯМР ^1H системы $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**57**)- HAlBu^i_2 - $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в C_7D_8 (298 K): а) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]= 1:3:0,2$; б) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]= 1:8:0,2$

С целью изучения реакционной способности комплексов **175с**, **176с**, **177с**, **178с**, **179с** по отношению к алкену непосредственно в ампулу ЯМР добавляли гексен-1 (Схема 2.9). При добавлении алкена в первую очередь в реакцию вступали тригидные комплексы **175с**, **176с**, давая продукты гидрометаллирования **161** (Схема 2.9). Образование димеров **15** наблюдалось в системах, содержащих интермедиаты **178с**, **179с**, при нагревании реакционной смеси до $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин (Рисунок 2.40). В случае инденильного комплекса (**57**) наблюдалась выраженная зависимость реакционной способности и хемоселективности каталитической системы от состава интермедиатов. При более низком содержании HAlBu^i_2 , когда в системах присутствовали как **184с**, так и катионные частицы **185с**, были обнаружены как димеры **15**, так и олигомеры **34** (Таблица 2.3, строки 16, 19). С ростом концентрации HAlBu^i_2 и, соответственно, относительного количества катионных интермедиатов (**185с**) доля олигомеров в продуктах реакции увеличивалась (Таблица 2.3, строки 17, 20).

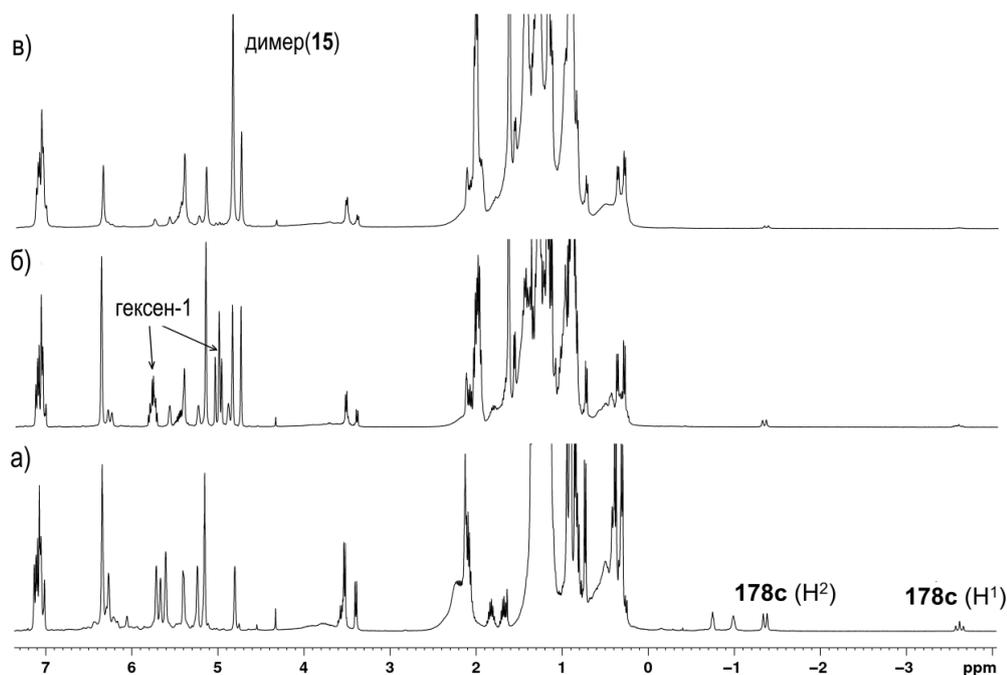


Рисунок 2.40 – ЯМР мониторинг реакции гидридных комплексов с гексеном-1 в C_7D_8 : а) $Me_2CCp_2ZrCl_2$ (**67**)- $HAIBu^i_2-(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$, $[Zr]:[Al]:[B] = 1:1:0,1$; б) $[Zr]:[Al]:[B]:[алкен-1] = 1:1:0,1:1,5$, 5 мин; в) $[Zr]:[Al]:[B]:[алкен-1] = 1:1:0,1:1,5$, после нагрева до $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин

Таким образом, ЯМР исследование систем цирконоцен- $HAIBu^i_2$ -активатор показало образование различных гидридных кластеров, среди которых бис-цирконийгидридный интермедиат с $[(L_2Zr)_2H_3]$ -каркасом является предшественником активных центров, определяющих направление димеризации, тогда как, по-видимому, катионные частицы $[L_2ZrH]^+$ определяют направление олигомеризации. Таким образом, данные по структуре возможных интермедиатов, высокая селективность реакции в направлении димеризации, различные скорости протекания процессов олигомеризации и димеризации позволяют предложить механизм (Схема 2.10), отличающийся от общепринятой концепции катионной олигомеризации или полимеризации. На первом этапе реакции происходит гидрометаллирование алкенов с участием одного из циркониевых центров. Внедрение второй молекулы алкена, стадия карбометаллирования, а также стадия β -H элиминирования, могут проходить в том числе согласованно с участием двух атомов циркония. В результате

происходит образование продукта димеризации (**15**) и исходного бициркониевого комплекса. Разработка механизма реакции требует дальнейшего детального экспериментального и теоретического исследования процесса.

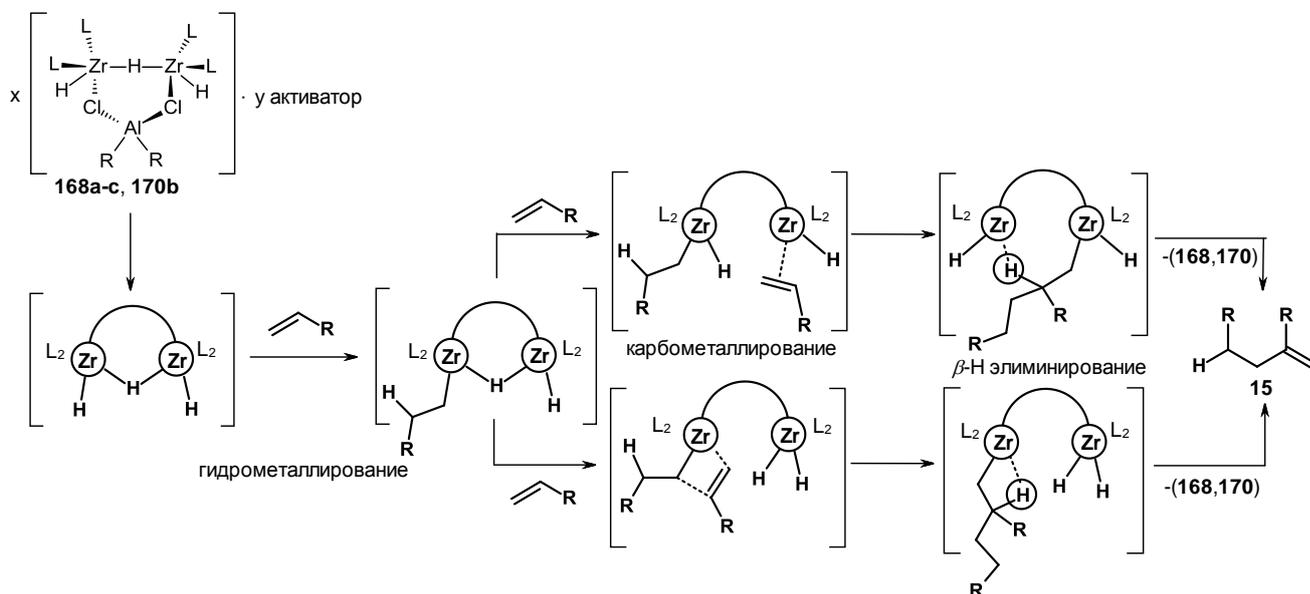


Схема 2.10

2.8 Исследование размеров частиц, образующихся в системах металлоцен-АОС-активатор, с использованием метода спектроскопии кросс-корреляции фотонов (PCCS)

Поскольку в ходе исследования систем $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ -активатор, $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ - активатор и $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2$ -активатор наблюдалось образование тяжелой фракции, нами дополнительно для определения размеров частиц (кроме метода DOSY) был использован метод спектроскопии кросс-корреляции фотонов (PCCS) в диапазоне 0,5 – 10000 нм (Таблица 2.13).

Предварительно были проведены измерения размеров частиц различных типов активаторов в зависимости от типа растворителя (толуол, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , ТГФ, Et_2O). Значения диаметров частиц $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в CHCl_3 и CH_2Cl_2 , равные 198 и 354 нм, оказались меньше, чем в толуоле (3747 нм) (Таблица 2.13, строки 1-3). Активатор $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в CH_2Cl_2 и CHCl_3 образовывал частицы с размерами 228-447 и 751 нм, соответственно. Борсодержащие активаторы в эфирных растворителях (ТГФ или Et_2O) показали значения размеров в пределах 427-778

нм. По сравнению с боратами, метилалюмоксан характеризовался меньшим размером частиц в полярных растворителях (22-284 нм), тогда как переход к менее полярному толуолу сопровождался ростом размеров до 587 нм. Эти данные свидетельствовали о способности исходных активаторов образовывать надмолекулярные структуры, по-видимому, в результате самоассоциации. Зависимость размеров частиц от полярности растворителя указывало на влияние сольватации на процесс формирования данных структур.

Добавление Cp_2ZrCl_2 к $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ или ММАО-12 приводило к значительному снижению размеров частиц в толуоле (441 нм) и CH_2Cl_2 (12-95 нм) (Таблица 2.13, строки 6, 7). В CHCl_3 и Et_2O происходило увеличение размеров до 775 и 1157 нм, соответственно (Таблица 2.13, строки 8, 9). В системе Cp_2ZrCl_2 - $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ размеры частиц в толуоле, хлороформе и Et_2O находятся в пределах 430-736 нм (Таблица 2.13, строки 6, 8, 9).

Таблица 2.13 – Размеры частиц, полученные методом РССС

№	Комплекс	АОС	Растворитель	Размеры частиц (диаметр) РССС, нм			
				без активатора	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	$(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	ММАО-12
1	-	-	толуол	-	3747	681	587
2			CH_2Cl_2	-	198	228-447	30-128
3			CHCl_3	-	354	751	105-159
4			ТГФ	-	622	773	22-103
5			Et_2O	-	427-778	626	68-284
6	Cp_2ZrCl_2 (5b)	-	толуол	-	441	720	95-320
7			CH_2Cl_2	-	12-95	61	19-84
8			CHCl_3	-	775	430-736	264-907
9			Et_2O	-	1157	510	
10	Cp_2ZrCl_2 (5b)	HAlBu_2^i	толуол	92-353	101	111	164-262
11			CH_2Cl_2	187-543	159-230	160-252	356-568
12			CHCl_3	127-408	320	96	159
13	$[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ (99)	-	CHCl_3	-	96	419	
14			CH_2Cl_2	-	485	224	
15			толуол	-	104	1492	
16	$[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ (99)	ClAlBu_2^i	CH_2Cl_2	-	201-472	207-453	298-545
17			CHCl_3	-	104	318	
18			толуол	-	104	96	

В реакции Cp_2ZrCl_2 с HAlBu_2^i формировались структуры с размерами частиц в пределах 92-543 нм во всем ряду растворителей (C_7H_8 , CH_2Cl_2 , CHCl_3). Добавление активаторов не приводило к существенному изменению размеров, которые принимали значения в интервале 101-568 нм (Таблица 2.13, строки 10-12). Снижение значений размеров частиц до 96 нм наблюдалось в случае использования $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в CHCl_3 (Рисунок 2.41).

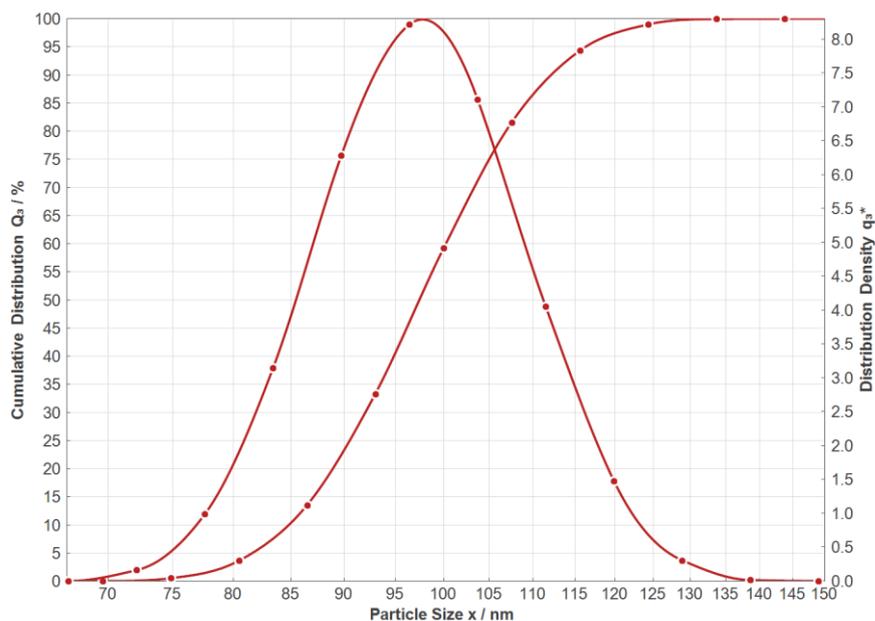


Рисунок 2.41 – Размеры частиц, определенные с помощью метода PCCS в системе Cp_2ZrCl_2 - HAlBu_2^i - $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в CHCl_3

В системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, в отличие от комплекса Cp_2ZrCl_2 , наблюдались частицы меньшего размера: 96 и 104 нм в CHCl_3 и толуоле, соответственно. В CH_2Cl_2 диаметр частиц составил 485 нм. Раствор $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в толуоле характеризовался высокими значениями диаметров частиц на уровне 1492 нм (Таблица 2.13, строка 15). В CH_2Cl_2 происходит снижение размеров до 224 нм (Таблица 2.13, строка 14). Добавление $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ к системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}_2^i$ приводило к появлению структур с диаметром 104 нм, как в CHCl_3 , так и в толуоле. В CH_2Cl_2 диаметр частиц при использовании $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или ММАО-12 составил 201-545 нм. Диаметр частиц на уровне 96 нм наблюдался в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}_2^i\text{-}(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в

толуоле, что было сопоставимо со значениями, полученными при применении нейтрального $B(C_6F_5)_3$.

Таким образом, исследования ЯМР в сочетании с методом PCCS показали, что в гомогенных системах металлоцен-АОС-активатор существуют молекулярные и надмолекулярные уровни организации каталитической системы. Значительное влияние на состояние системы оказывают динамические и сольватационные процессы (обмен между комплексами, обмен между АОС и комплексами, участие активатора в образовании надмолекулярных структур). Реальные размеры образующихся частиц и структур могут составлять от нескольких Å до сотен нм с достаточно широким молекулярно-массовым распределением. Кроме того, широкие диапазоны размеров, полученные с помощью метода PCCS, свидетельствовали о нестабильности надмолекулярных структур, образующихся в системах металлоцен-АОС-активатор. Сочетание методов DOSY и PCCS позволило наиболее полно охарактеризовать изучаемые каталитические системы.

2.9 Синтез тиопроизводных димера гексена-1

С целью расширения возможных областей применения димеров и олигомеров терминальных алкенов, нами изучена возможность получения S-функционализированных производных винилиденовых димеров, перспективных для использования в химии материалов в качестве экстрагентов благородных металлов [173], компонентов самоорганизующихся монослоев [174-176], включая приготовление и стабилизацию наночастиц металлов, например, AuNP [177, 178]. Из литературы известно [179], что электронный и стерический факторы S-лиганда во многом определяют свойства образующихся наночастиц.

Известен ряд методов синтеза алифатических тиолов из алкенов, спиртов, галогенпроизводных и др. [180-184]. Тем не менее, высокий спрос на этот класс соединений привел к поиску новых структур и подходов к их синтезу.

С целью получения тиолов нами первоначально был рассмотрен вариант функционализации димера гексена-1 путем термического гидроалюминирования

и дальнейшего преобразования образующегося АОС в тиопроизводные (Схема 2.11, маршруты А и В). Нагрев эквимолярной смеси винилиденного димера (**15**) и HAlBu_2^i до 60-80 °С в толуоле в течение 3 ч приводил к образованию продукта гидроалюминирования (**161**) с выходом 90-95% (определяли при помощи ГХ-МС продуктов гидролиза или дейтеролиза реакционной смеси). В результате барботирования реакционной смеси кислородом в течение 1 ч с дополнительным перемешиванием в атмосфере O_2 в течение 3 ч получали продукт **186** с выходом до 89% (Схема 2.11, маршрут А). Реакция **186** с P_2S_5 в толуоле приводила к образованию продукта **188** с низким выходом (Таблица 2.14, строка 1). Дальнейшая модификация **186** была проведена в соответствии с методом, описанным в работе [183]. Таким образом, спирт **186** был преобразован в тозилат **187**, в дальнейшей реакции которого с тиомочевинной (при соотношении 1:1) в этаноле в течение 8 ч был получен первичный тиол **188** с выходом до 41% (Таблица 2.14, строка 2).

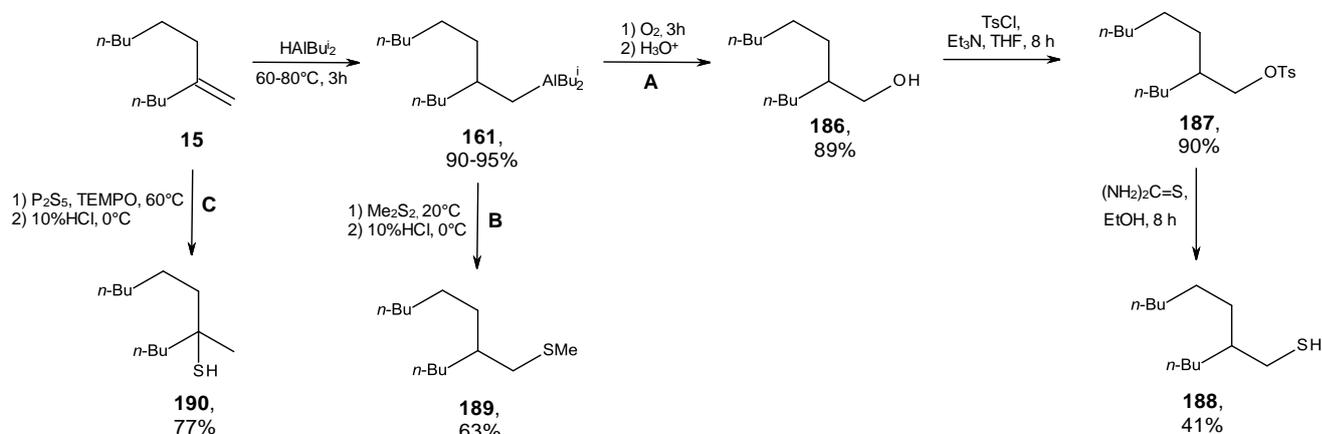


Схема 2.11

В качестве альтернативного был рассмотрен метод замены атома алюминия в составе АОС на атом серы [185, 186]. Для этой цели были изучены реакции АОС **161**, полученного *in situ*, с диметилдисульфидом $(\text{MeS})_2$, тиомочевинной $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$ и P_2S_5 (Схема 2.11, маршрут В). Реакции **161** с $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$ и P_2S_5 с последующим гидролизом реакционной смеси давали тиолированный продукт **188** с выходом не более 5% (Таблица 2.14, строки 3,4). Соединение **161** вступало в реакцию с 1-3-эв.

Me₂S₂ при комнатной температуре за 16 ч, образуя тиоэфир R-SMe (**189**) с выходом до 63% (Таблица 2.14, строка 5).

Таблица 2.14 – Условия синтеза S-функционализированных производных димера гексена-1

№	Субстрат	АОС	Растворитель	Тиолирующий реагент	[субстрат]: [HAlBu ¹ ₂]: [реагент]	Т, °С	Время, ч	Продукт, выход
1	186	-	толуол	P ₂ S ₅	1:0:1	60	16	188 , <3%
2	187	-	EtOH	(H ₂ N) ₂ C=S	1:0:1	60	8	188 , 41%
3	15	HAlBu ¹ ₂	толуол	(H ₂ N) ₂ C=S	1:1:(1-3)	80	16	-
4	15	HAlBu ¹ ₂	толуол	P ₂ S ₅	1:1:(1-3)	60	16	188 , <5%
5	15	HAlBu ¹ ₂	толуол	Me ₂ S ₂	1:1:(1-3)	20	16	189 , 63%
6	15	-	толуол	P ₂ S ₅	1:0:1	80	16	-
7	15	-	толуол	P ₂ S ₅ ¹	1:0:1	60	16	190 , 77%
8	15	-	толуол	P ₂ S ₅ ¹	1:0:0,5	60	16	190 , 40%
9	15	-	гексан	P ₂ S ₅ ¹	1:0:1	60	16	190 , 37%
10	15	-	CHCl ₃	P ₂ S ₅ ¹	1:0:1	60	16	190 , 29%
11	15	-	CH ₂ Cl ₂	P ₂ S ₅ ¹	1:0:1	20	16	190 , 41%
12	15	-	Et ₂ O	P ₂ S ₅ ¹	1:0:1	20	16	190 , 33%
13	15	-	ТГФ ²	P ₂ S ₅ ¹	1:0:1	60	16	190 , 27% ^b
14	15	-	H ₂ O	P ₂ S ₅ ¹	1:0:1	60	16	190 , 30%
15	15	-	10% HCl	P ₂ S ₅ ¹	1:0:1	60	16	190 , 54%
16	15	-	EtOH	P ₂ S ₅ ¹	1:0:1	60	16	190 , 9%

¹Реакцию проводили в присутствии 0,8 моль% TEMPO; ²продукты замены атома кислорода в молекуле ТГФ серой, тиофаном (35%) и продукты раскрытия кольца, 1,4-дитиол (12%), были идентифицированы с помощью ГХ-МС.

В дальнейшем был разработан метод получения S-модифицированного димера алкена, основанный на реакции исходного субстрата с P₂S₅ в соотношении 1:1 в присутствии 0,8 моль% (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксида (TEMPO) (Таблица 2.14, строки 7-16). В этом случае третичный тиол – продукт Марковникова (**190**) был получен с выходом до 77% (Таблица 2.14, строка 7, Рисунок 2.42).

Таким образом, первичные тиолы и тиоэфиры были получены со средними выходами (41-63%) в несколько стадий, включающие термическое гидроалюминирование димера, окисление алюминийорганического соединения и тиолирование продукта окисления тиомочевинной, а также реакцией продукта гидроалюминирования с диметилдисульфидом. Прямая функционализация

димеров с помощью P_2S_5 в присутствии каталитических количеств ТЕМРО приводила к селективному образованию третичного тиола – продукта Марковникова.

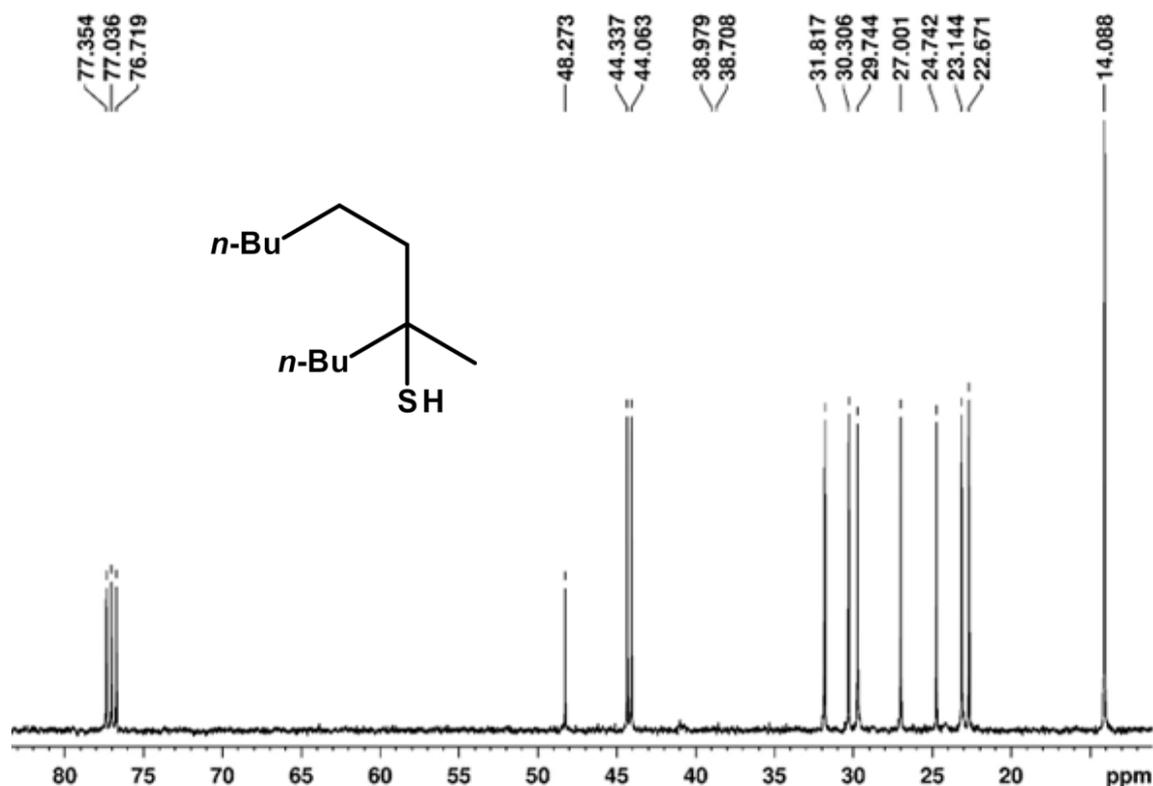


Рисунок 2.42 – Спектр ЯМР ^{13}C 5-метилундекан-5-тиола (**190**) в $CDCl_3$

2.10 Заключение по главе 2

Во 2 главе были изучены системы на основе L_2MY_2 ($M = Ti, Zr, Hf$; $L = Cp, C_5Me_5, Me_2CCp_2, Me_2SiCp_2, (Me_2C)_2Cp_2, Ind, Me_2CInd_2, H_4C_2Ind_2, BIPh(Ind)_2, H_4C_2[THInd]_2$; $Y = H, Cl$)- $XAlR_2$ ($X = H, Cl$; $R = Me, Et, Bu^i$; $X = R = Me, Et, Bu^i$)-активатор (ММАО-12, $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ или $B(C_6F_5)_3$), позволяющие получать димеры и олигомеры терминальных алкенов $CH_2=CHR$ ($R = Bu^n, Hex^n, Oct^n, Bu^i, CH_2Ph, Ph$). Установлено, что применение ММАО-12 или $B(C_6F_5)_3$ в качестве активаторов, приводит к образованию винилиденовых димеров с выходом до 98%. В присутствии соединения ионного типа $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ наблюдалось

преимущественное образование легких ($n < 7$) и тяжелых олигомеров алкенов ($M_w = 861-6396$ Da, $M_w/M_n = 1,01-1,17$). Показана зависимость активности и хемоселективности каталитических систем от природы переходного металла, лигандного окружения, структуры активатора и субстрата, обсуждены предлагаемые механизмы реакций. Разработан метод получения тетрамеров гексена-1 с выходом до 89% в каталитической системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ или Cp_2ZrCl_2 , алкилаланов (ClAlBu^i_2 и HAlBu^i_2), ММАО-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в хлороформе. Впервые в каталитической системе Cp_2ZrY_2 ($Y = \text{H}, \text{Cl}$)- XAlR_2 ($X = \text{H}, \text{Cl}; R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$; $X = R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$)-активатор (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) с помощью спектроскопии ЯМР был обнаружен бициркониевый комплекс с каркасом $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$, который является предшественником каталитически активных центров реакции димеризации алкенов. С использованием квантово-химического метода РВЕ/3 ζ была определена наиболее вероятная структура бициркониевого комплекса, содержащего $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$ -каркас. С помощью метода диффузионно-упорядочной спектроскопии (DOSY) и спектроскопии кросс-корреляции фотонов (PCCS) определены размеры частиц, образующиеся в системе Cp_2ZrCl_2 - HAlBu^i_2 -активатор, $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ -активатор и $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ - ClAlBu^i_2 -активатор. Разработаны способы получения первичных и третичных алкантиолов на основе синтезированного винилиденового димера гексена-1.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка растворителей. Толуол и бензол непосредственно перед применением перегоняли над триизобутилалюминием, хлорсодержащие растворители (CH_2Cl_2 , CHCl_3) – сушили и перегоняли над P_2O_5 . ТГФ, диэтиловый эфир, гексан перед применением кипятили с Na/бензофеноном и перегоняли над триизобутилалюминием или CaH_2 .

Алюминийорганические соединения. Все операции с металлоорганическими соединениями выполняли в атмосфере аргона с использованием методов Шленка. Использовали коммерчески доступные HAlBu^i_2 (99%, Aldrich), ClAlMe_2 (97%, Aldrich), ClAlEt_2 (97%, Strem), ClAlBu^i_2 (97%, Strem), AlMe_3 (97%, Aldrich), AlEt_3 (98%, Merck), AlBu^i_3 (95%, Strem).

Приготовление катализаторов. Катализаторы Cp_2ZrCl_2 (**5b**), $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ (**99**) [119], *анса*- $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ (**45**) [187], $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**57**) [188] синтезировали по известным методикам из ZrCl_4 (99,5%, Aldrich). Катализаторы *анса*- $(\text{Me}_2\text{C})_2\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (**49**), *анса*- $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ (**67**), $\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (**158**), $\text{VPh}(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (**159**) были любезно предоставлены профессором, д.х.н. *Нифантьевым И.Э.* и д.х.н. *Ивченко П.В.* Комплексы Cp_2TiCl_2 (**5a**) (99%, Strem), Cp_2HfCl_2 (**35**) (98%, Strem), $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (**36**) (97%, Acros), *рац*- $\text{H}_4\text{C}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (**37**) (Strem), *рац*- $\text{H}_4\text{C}_2[\text{THInd}]_2\text{ZrCl}_2$ (**160**) (97%, Merck) были приобретены и использованы в том виде, в каком они были получены.

Активаторы (сокатализаторы). Применяли коммерчески доступные $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (97%, Abcr), $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (95%, Merck), ММАО-12 (7% в толуоле, Aldrich).

Терминальные алкены. Использовали коммерчески доступные алкены: гексен-1 (97%, Acros), октен-1 (99%, Acros), децен-1 (95%, Acros), 4-метил-1-пентен (97%, Acros), аллилбензол (98%, Acros) стирол (99%, Fisher).

Синтез сероорганических соединений. Применяли коммерчески доступные P_2S_5 (99%, Merck), (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (TEMPO)

(98%, Acros), Me₂S₂ (99%, Acros), (H₂N)₂C=S (99%, Acros), TsCl (99%, Acros), Et₃N (99%, Merck).

Спектроскопия ЯМР. Спектроскопические исследования проводили методом ЯМР ¹H, ¹³C с полным и частичным подавлением по протонам в интервале температур от -90 до 25 °C на спектрометре «Bruker AVANCE-400» (рабочая частота 400,13 МГц (¹H), 100,62 МГц (¹³C) и 376,5 МГц (¹⁹F)) и на спектрометре «Bruker AVANCE-500» (рабочая частота 500,17 МГц (¹H), 125,76 МГц (¹³C)). В качестве внутреннего стандарта использовали d₆-бензол, d₈-толуол, d₂-хлористый метилен, d-хлороформ. Образцы готовили в стандартной ампуле диаметром 5 мм. ХС сигналов углеродных и водородных атомов приведены в шкале δ (м.д.), величины КССВ (*J*) приведены в Гц.

Одно и двумерные ЯМР спектры (COSY НН, HSQC, HMBC) сняты с применением стандартных импульсных последовательностей. 2D гомо- (НН COSY) и гетероядерные (HSQC, HMBC) корреляционные эксперименты проведены с использованием методики импульсных градиентов поля.

1D ¹H ЯМР спектры. Объем 32 К, длительность импульса 14,7 μs (30°), 1 скан.

1D ¹³C ЯМР спектры. Объем 32 К, длительность импульса 9,3 μs (30°), время ожидания D1-5 с, 20-100 сканов.

1D ¹⁹F ЯМР спектры. Объем 32 К, длительность импульса 16,0 μs (30°), время ожидания D1-1 с, 16-64 сканов.

2D COSY НН спектры. Последовательность: cosygrqf; время ожидания D1-1,5 с, 90° импульс 14,7 μs, соотношение градиентов 1:1.

2D HSQC спектры. Последовательность: hsqcetgp; время ожидания D1-2,5 с, 90° импульс (¹H) 14,7 μs; 90° импульс (¹³C) 9,3 μs.

2D HMBC спектры. Последовательность: hmbcgrlndqf; время ожидания D1-2,5 с, 90° импульс (¹H) 14,7 μs; 90° импульс (¹³C) 9,3 μs.

2D HMBC спектры. Последовательность: hmbcgrndqf; время ожидания D1-1,5 с; 90° импульс (¹H) 14,7 μs; 90° импульс (¹⁹F) 16,0 μs.

2D NOESY (EXSY) спектры. Градиентная импульсная последовательность; время ожидания D1-1с, 90° импульс 8,0 μs., время смешивания τ=0.01÷1с.

2D DOSY спектры. Последовательность: ledbpgp2s, 298-300 К. Коэффициент диффузии был определен в программе Bruker TopSpin program v.3.2.

Величина градиента была откалибрована путем измерения коэффициента самодиффузии HDO в D₂O при 298 К ($D_{\text{HDO}} = 1,902 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$) [189]. Для этого использовали образец воды с добавлением CuSO₄ (1% H₂O в D₂O, CuSO₄). Коэффициенты диффузии D_t находили из уравнения:

$$D_t = D_{\text{exp}} \cdot \frac{D_{\text{HDO}}}{D_{\text{HDO}(\text{exp})}} \quad (1)$$

Гидродинамические радиусы R_h рассчитаны с использованием модифицированного уравнения Стокса-Эйнштейна [190, 191], уравнение (2):

$$D_t = \frac{kT \left[1 + 0.695 \left(\frac{R_{\text{solv}}}{R_h} \right)^{2.234} \right]}{6\pi\eta R_h} \quad (2)$$

где R_h – гидродинамический радиус растворенного вещества (Å), R_{solv} – гидродинамический радиус растворителя (d₆-бензол; радиус Ван-дер-Ваальса 2,7 Å), k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$), T – температура (К), D_t – коэффициент диффузии ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), η – вязкость раствора ($\eta_{\text{C}_6\text{D}_6} = 0,696 \text{ мПа} \cdot \text{с}$). Гидродинамические объемы V_h (Å³) комплексов в виде сферических частиц рассчитывали по уравнению (3):

$$R_h = \sqrt[3]{\frac{3V_h}{4\pi}} \quad (3)$$

Выход соединений определяли по выходу продуктов гидролиза и дейтролиза реакционной смеси, которые рассчитывали относительно количества исходного олефина.

Состав и выход продуктов определяли с помощью хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Токио, Япония), оснащенного хроматографом GC-2010 Plus (Shimadzu, Токио, Япония),

термодесорбером TD-20 (Shimadzu, Токио, Япония) и сверхбыстрым квадрупольным масс-селективным детектором (Shimadzu, Токио, Япония). Перед масс-спектральным анализом выполняли калибровку с использованием смесей алкен-димер с различными молярными концентрациями для определения коэффициентов отклика (RF). Коэффициент отклика рассчитывали как $RF(\text{димер}) = K(\text{алкен}) / K(\text{димер})$, где $K(\text{алкен})$ определялся из зависимости площади пика алкена-1 от его концентрации, а $K(\text{димер})$ – отношение площади пика димер/концентрация димера. Терминальные алкены были использованы в качестве стандартов с $RF = 1$. Таким образом, выходы продуктов определяли по площадям пиков, умноженным на коэффициенты отклика. Калибровка для тримеров не проводилась, поскольку данные продукты не выделяли из-за низких выходов в экспериментах. Поэтому RF тримеров были взяты как RF димеров.

Гель-проникающая хроматография. Соотношение легкой и тяжелой фракций, а также M_w и M_N олиго(1-гексенов) определяли с помощью гель-проникающего хроматографа Shimadzu с детектором RID-20A, снабженным колонкой PSS. В качестве растворителя использовали толуол. В качестве стандарта использовали полистирол.

Спектроскопия кросс-корреляции фотонов (PCCS). Исследование размеров частиц проводили на основе метода спектроскопии кросс-корреляции фотонов (Photon Cross-correlation Spectroscopy (PCCS)), реализованного в приборе NANOPHOX, позволяющего исследовать высококонцентрированные суспензии и эмульсии в интервале 1 нм-10 мкм. Анализ частиц по размерам осуществляли с помощью программного обеспечения PAQXOS 4.2.

Квантово-химическое моделирование структуры интермедиатов. Оптимизация геометрических параметров изучаемых соединений, решение колебательной задачи, поиск переходных состояний выполнены в программе «Природа 06» [154, 192] с использованием функционала PBE [155] в сочетании с базисным набором 3 ζ . Электронные конфигурации молекулярных систем описывались орбитальными базисами сжатых функций Гаусса размера (5s1p)/[3s1p] для H, (11s6p2d)/[6s3p2d] для C, (15s11p2d)/[10s6p2d] для Al и Cl и

(20s16p11d)/[14s11p7d] для Zr, которые использовались в сочетании с базисными наборами для подбора плотности несжатых функций размера (5s2p) для H, (10s3p3d1f) для C, (14s3p3d1f1g) для Al и Cl, и (22s5p5d4f4g) для Zr. Термодинамические параметры определяли при температуре 298 К и давлении 1 атм. Анализ частоты колебаний в нормальном режиме был выполнен для подтверждения структур минимумов. Расчеты химических сдвигов, σ , проводились в рамках подхода GIAO [193, 194]. Химические сдвиги рассчитывали как $\delta = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma$, где σ_{TMS} – расчетная константа экранирования тетраметилсилана. Расчеты выполнялись также на уровне DFT с использованием программы Gaussian 09 с использованием функционала PBE0 [155] и базисного набора def2-TZVP [157, 159], который ранее рекомендовался для расчета химических сдвигов гидридов Au [158]. Визуализация квантово-химических данных проводилась с использованием программы ChemCraft [195].

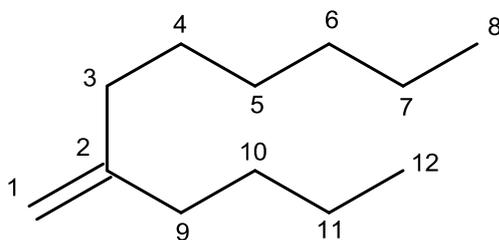
3.1 Реакция L_2MCl_2 с АОС ($AlMe_3$, $AlEt_3$, $HAIBu^i_2$, $AlBu^i_3$), активаторами (ММАО-12, $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ или $B(C_6F_5)_3$) и алкеном-1

Общая методика. В колбу с магнитной мешалкой в атмосфере аргона добавляли 9-15 мг (0,034 ммоль) L_2MCl_2 ($M = Zr, L = Cp, C_5Me_5, Me_2CCp_2, Me_2SiCp_2, (Me_2C)_2Cp_2, Ind, Me_2CInd_2, H_4C_2Ind_2, BPh(Ind)_2, H_4C_2[THInd]_2; M = Ti, Hf, L = Cp$), 0,01-0,36 мл (0,10-2,05 ммоль) АОС ($AlMe_3, AlEt_3, AlBu^i_3, HAIBu^i_2$), 0,40-3,53 мл (0,92-8,20 ммоль) ММАО-12, 0,21-4,3 мл (1,71-34,3 ммоль) гексена-1 и 2 мл растворителей ($C_6H_6, C_7H_8, CHCl_3, CH_2Cl_2, o\text{-}Cl_2C_6H_4, ClCH_2CH_2Cl$). Реакции проводили при перемешивании при 20, 40 и 60 °С. После 5-960 мин отбирали часть реакционной массы в пробирку, заполненную аргоном, где смесь разлагали 10% HCl или DCl при 0 °С. Продукт экстрагировали CH_2Cl_2 , органический слой высушивали Na_2SO_4 . Выход продукта определяли с помощью ГХ-МС.

Общая методика. Для борорганических активаторов $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ или $B(C_6F_5)_3$ использовали следующие количества: 9-15 мг (0,034 ммоль) L_2MCl_2 , 0,018-0,036 мл (0,10-0,18 ммоль) $HAIBu^i_2$ или 0,036 мл (0,14 ммоль) $AlBu^i_3$, 5 мг

(0,0085 ммоль) $B(C_6F_5)_3$ или 10-16 мг (0,011-0,017 ммоль) $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$, 1 или 1,7 мл (8,5 или 13,6 ммоль) гексена-1 и 1 мл растворителей (C_6H_6 , C_7H_8 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , $o-C_6H_4Cl_2$, $ClCH_2CH_2Cl$). Реакции проводили при перемешивании при 20, 40 и 60 °С. После 5-960 мин отбирали часть реакционной массы в пробирку, заполненную аргоном, где смесь разлагали 10% HCl или DCl при 0 °С. Продукт экстрагировали CH_2Cl_2 , органический слой высушивали Na_2SO_4 . Выход продукта определяли с помощью ГХ-МС.

2-бутил-октен-1 (15с)

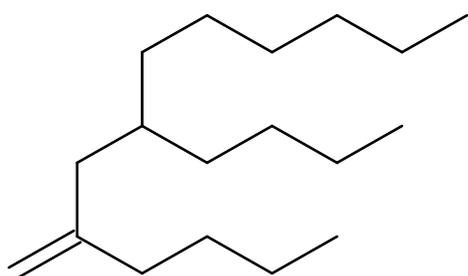


Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$) δ_H : 0,92 (т, $J = 7,3$ Гц, 3H, CH_3), 0,94 (т, $J = 7,3$ Гц, 3H, CH_3), 1,17-1,51 (м, 12H, CH_2), 2,03 (т, $J = 7,5$ Гц, 4H, CH_2CCH_2), 4,72 (с, 2H, $C=CH_2$).

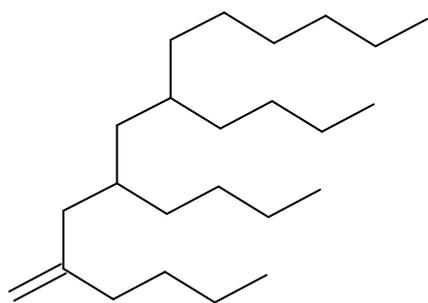
Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$) δ_C : 14,0,

14,1 (C_8 , C_{12}), 22,5, 22,7 (C_7 , C_{11}), 29,1 (C_{10}), 27,8, 30,0, 31,8 (C_4 , C_5 , C_6), 35,8 (C_9), 36,1 (C_3), 108,4 (C_1), 150,2 (C_2). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): $[M]^+$ 168 (4), 126 (2), 112 (2), 111 (11), 110 (2), 99 (2), 98 (7), 97 (2), 85 (1), 84 (6), 83 (9), 82 (2), 81 (2), 71 (3), 69 (27), 68 (4), 67 (5), 58 (1), 57 (33), 56 (100). Спектры ЯМР и масс-спектр соединения **15с** соответствовали литературным данным [5, 19, 62].

2,4-дибутил-децен-1 (34с, n=1)

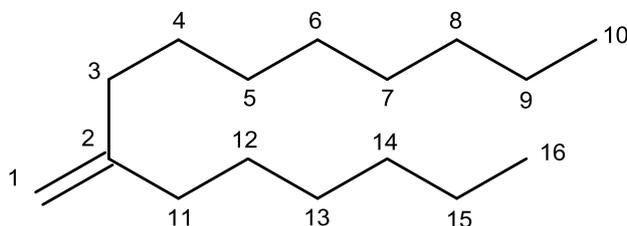


Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): $[M]^+$ 252 (2), 195 (6), 167 (5), 155 (4), 154 (28), 152 (5), 126 (11), 125 (18), 124 (2), 112 (11), 111 (41), 110 (5), 99 (21), 98 (42), 97 (39), 96 (7), 95 (4), 85 (18), 84 (21), 83 (33), 82 (10), 81 (8), 71 (35), 70 (35), 69 (58), 68 (8), 67 (13), 58 (4), 57 (100).

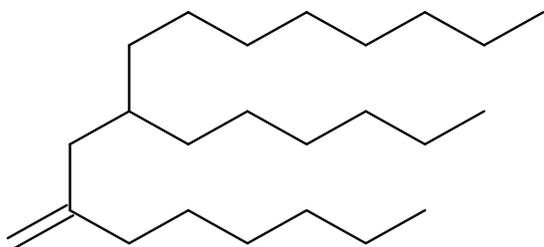
2,4,6- трибутил-додецен-1 (34с, n=2)

67 (9), 58 (4), 57 (100).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[M]^+$ 336 (3), 279 (6), 251 (2), 238 (21), 237 (21), 236 (2), 197 (4), 182 (3), 181 (10), 169 (9), 168 (20), 167 (12), 155 (5), 154 (20), 153 (10), 139 (5), 127 (6), 126 (11), 125 (15), 113 (8), 112 (10), 111 (63), 110 (12), 99 (23), 98 (15), 97 (35), 95 (7), 85 (42), 83 (33), 81 (10), 71 (53), 70 (19), 69 (56),

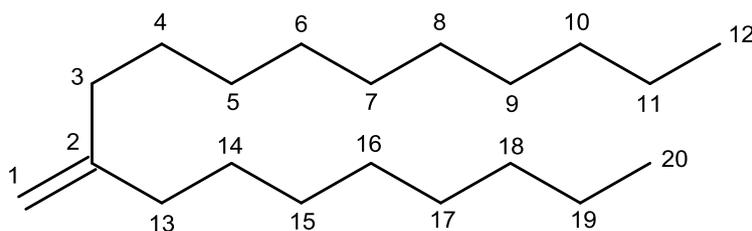
2-гексил-децен-1 (15e)

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} : 0,84-1,02 (м, 6H, CH_3), 1,21-1,54 (м, 20H, CH_2), 2,04 (т, $J = 7,4$ Гц, 4H, CH_2CCH_2), 4,73 (с, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ_{C} : 14,0, 14,1 (C_{10} , C_{16}), 22,68, 22,72 (C_9 , C_{15}), 27,84, 27,87 (C_4 , C_{12}), 29,2, 29,4, 29,5, 29,6 (C_5 , C_6 , C_7 , C_{13}), 31,86, 31,96 (C_8 , C_{14}), 36,1 (C_3 , C_{11}), 108,4 (C_1), 150,2 (C_2). Спектры ЯМР соединения **15e** соответствовали литературным данным [5, 19, 62]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[M]^+$ 224 (5), 154 (2), 139 (8), 127 (3), 126 (11), 112 (6), 111 (26), 98 (19), 97 (12), 85 (7), 84 (15), 83 (26), 82 (4), 81 (5), 70 (22), 69 (38), 68 (8), 67 (8), 57 (54), 56 (100).

2,4-дигексил-додецен-1 (34e, n=1)

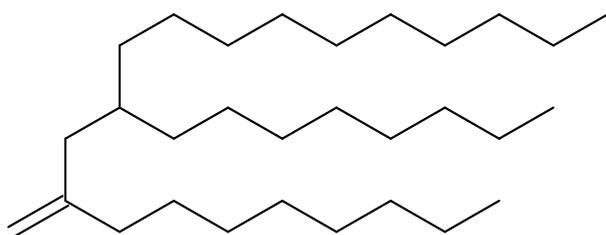
84 (23), 83 (67), 82 (15), 81 (21), 71 (60), 70 (28), 69 (65), 68 (10), 67 (15), 58 (4), 57 (100).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[M]^+$ 336 (2), 251 (10), 223 (9), 210 (38), 208 (9), 182 (4), 167 (2), 153 (5), 140 (5), 139 (10), 127 (20), 126 (52), 125 (21), 124 (6), 113 (4), 112 (12), 111 (42), 98 (17), 97 (59), 96 (11), 95 (7), 85 (41),

2-октил-додецен-1 (15r)

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} : 0,82-1,01 (м, 6H, CH_3), 1,08-1,53 (м, 28H, CH_2), 1,96-2,13 (м, 4H, CH_2CCH_2), 4,73 (с., 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$). Спектр

ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ_{C} : 14,1 (C_{12} , C_{20}), 22,7, 27,9, 29,4, 29,41, 29,5, 29,6, 29,63, 29,7, 31,9 ($\text{C}_4\text{-C}_{11}$, $\text{C}_{14}\text{-C}_{19}$), 36,1 (C_3 , C_{13}), 108,4 (C_1), 150,3 (C_2). Спектры ЯМР соединения **15v** соответствовали литературным данным [5, 19, 62]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[\text{M}]^+$ 280 (4), 167 (5), 154 (10), 139 (15), 138 (4), 126 (18), 112 (6), 111 (21), 110 (3), 98 (18), 97 (28), 96 (6), 85 (13), 84 (15), 83 (36), 82 (7), 81 (7), 71 (15), 70 (22), 69 (40), 67 (10), 57 (68), 56 (100).

2,4- диоктил-тетрадецен-1 (34r, n=1)

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[\text{M}]^+$ 420 (3), 307 (9), 279 (7), 266 (25), 264 (7), 155 (12), 154 (41), 140 (7), 139 (13), 125 (23), 112 (9), 111 (39), 110 (6), 99 (15), 98 (14), 97 (65), 96 (12), 85 (45), 84 (16), 83 (63), 82 (15), 81 (14), 71 (54), 72 (20), 69 (53), 67 (13), 57 (100).

3.2 Реакция $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ с ClAlR_2 , активаторами (ММАО-12, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) и алкеном-1

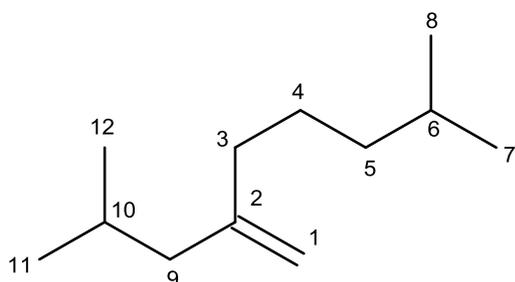
Общая методика. В колбу с магнитной мешалкой в атмосфере аргона помещали 10 мг (0,045 ммоль) $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ (все соотношения даны по мономеру), 0,012-0,026 мл (0,135 ммоль) ClAlR_2 (Me, Et, Bu^i), 0,58-2,3 мл (1,3-5,4 ммоль) ММАО-12, 2,54-5,63 мл (4,5-45 ммоль) алкена-1 $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ ($\text{R} = \text{Bu}^n$, Hex^n , Oct^n , Bu^i , CH_2Ph , Ph) и 2 мл растворителя (C_6H_6 , C_7H_8).

Общая методика. Для борорганических активаторов $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ использовали следующие количества: 20 мг (0,09 ммоль) $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$, 0,02-0,03 мл (0,18-0,27 ммоль) ClAlEt_2 , 11 мг (0,02 ммоль) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ или 20 мг (0,02

ммоль) $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 1,1 или 4,5 мл (9 ммоль или 36 ммоль) гексена-1 и 2 мл растворителя (C_6H_6 , C_7H_8).

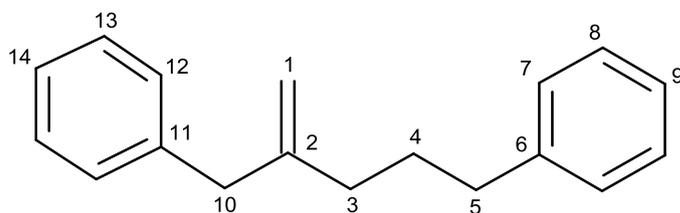
Реакции проводили при перемешивании при 20, 40 и 60 °С. После 5-960 мин отбирали часть реакционной массы в пробирку, заполненную аргоном, где разлагали 10% HCl или DCl при 0 °С. Продукт экстрагировали CH_2Cl_2 , органический слой высушивали Na_2SO_4 . Выход продукта определяли с помощью ГХ-МС.

6-метил-2-(2-метилпропил)-гептен-1 (15ab)



Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} : 0,89 (д, $J = 6,5$ Гц, 6H, CH_3), 0,91 (д, $J = 6,6$ Гц, 6H, CH_3), 1,14-1,26 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1,39-1,51 (м, 2H, CCH_2CH_2), 1,58 (н, $J = 6,6$ Гц, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,78 (н, $J = 6,6$ Гц, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}$), 1,91 (д, $J = 7,3$ Гц, 2H, CCH_2CH), 1,98 (т, $J = 8,3$ Гц, 2H, CCH_2CH_2), 4,70 (с, 1H, $\text{C}=\text{CHH}$), 4,76 (с, 1H, $\text{C}=\text{HH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ_{C} : 22,5, 22,6 (C_7 , C_8 , C_{11} , C_{12}), 25,5 (C_4), 26,0 (C_{10}), 27,9 (C_6), 35,9 (C_3), 38,8 (C_5), 46,0 (C_9), 109,8 (C_1), 149,0 (C_2). Спектры ЯМР соединения **15y** соответствовали литературным данным [5]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[\text{M}]^+$ 168 (6), 112 (5), 111 (6), 110 (3), 98 (4), 97 (5), 84 (8), 83 (40), 82 (4), 71 (4), 70 (38), 69 (40), 68 (4), 67 (8), 57 (35), 56 (100).

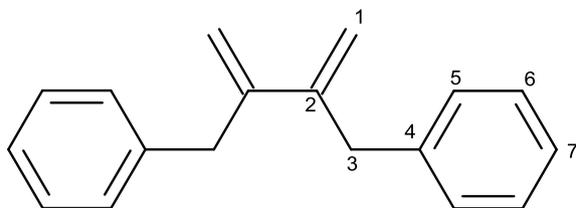
5-фенил-2-(фенилметил)-пентен-1 (15i-1)



Спектр ЯМР ^1H основного изомера **15i-1** (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} : 1,80 (пент., 2H, $J = 7,8$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 2,06 (т, $J = 7,7$ Гц, 2H, CCH_2CH_2), 2,61 (т, $J = 7,8$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 3,37 (с, 2H, CCH_2Ph), 4,80 (с, 1H, $\text{C}=\text{CHH}$), 4,88 (с, 1H, $\text{C}=\text{HH}$), 6,78-7,67 (м, 10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ_{C} : 29,4 (C_4), 35,0 (C_3), 35,5 (C_5), 43,1 (C_{10}), 111,3 (C_1), 125,7, 126,1 (C_9 , C_{14}), 128,3, 128,4 (2C_{12} , 2C_7), 129,0 (2C_8 , 2C_{13}), 139,8 (C_{11}), 142,5 (C_6), 148,7 (C_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[\text{M}]^+$ 236 (3),

146 (2), 145 (14), 132 (6), 131 (4), 129 (5), 128 (4), 127 (1), 118 (3), 117 (28), 116 (4), 115 (11), 105 (14), 104 (100). Спектры ЯМР и масс-спектр соединения **15i** соответствовали литературным данным [5].

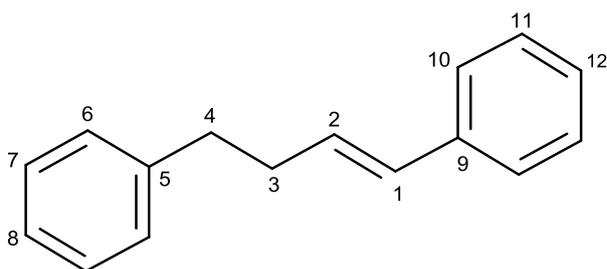
2,3-ди-(фенилметил)-бутадиен-1,3 (**15i-2**)



Спектр ЯМР ^1H минорного изомера **15i-2** (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} : 3,37 (с, 4H, CH_2Ph), 4,95 (с, 2H, $\text{C}=\text{CHH}$), 4,88 (с, 2H, $\text{C}=\text{CHH}$), 6,18-6,32 (м, 2H, Ph), 6,36-6,42 (м, 2H, Ph), 7,06-7,48 (м, 6H, Ph). Спектр

ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ_{C} : 41,3 (C_3), 111,5 (C_1), 125,6 (C_7), 128,5 (2C_5), 129,2 (2C_6), 142,9 (C_4), 148,7 (C_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[\text{M}]^+$ 234 (47), 219 (5), 207 (3), 205 (4), 204 (5), 202 (6), 156 (10), 155 (7), 144 (17), 143 (100).

1,4-дифенилбутен-1 (**15l-1**)



Спектр ЯМР ^1H основного изомера **15l-1** (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} : 2,51-2,63 (м, 2H, CH_2CH), 2,83 (т, $J = 7,6$ Гц, 2H, CH_2Ph), 6,23-6,34 (м, 1H, $\text{CH}=\text{CHPh}$), 6,45 (д, $J = 15,6$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{CHPh}$), 6,98-7,04 (м, 1H, Ph), 7,11-7,43 (м, 7H, Ph), 7,48 (д, $J =$

7,7 Гц, 2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ_{C} : 34,9 (C_4), 35,9 (C_3), 125,9 (C_8), 126,0 (C_{12}), 126,4 (2C_7), 126,9 (2C_{11}), 128,5 (2C_6), 128,7 (2C_{10}), 130,0 (C_2), 130,4 (C_1), 137,7 (C_9), 141,8 (C_5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[\text{M}]^+$ 208 (11), 206 (7), 191 (3), 156 (3), 153 (4), 133 (7), 131 (5), 130 (9), 128 (5), 121 (4), 118 (10), 117 (100).

3.3 ЯМР-исследование реакции Cr_2ZrCl_2 с XAlBu^i_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Bu}^i$) и ММАО-12

Общая методика. Метод А. В ЯМР ампулу помещали 10 мг (0,034 ммоль) Cr_2ZrCl_2 и 0,5 мл C_7D_8 под током аргона. Ампулу охлаждали до 10 °С, после чего добавляли 0,009-0,036 мл (0,051-0,185 ммоль) XAlBu^i_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Bu}^i$). Смесь перемешивали. Образование комплексов **121с**, **123с**, **166с** контролировали методом ЯМР при комнатной температуре. Дальнейшее добавление 0,022-0,18 мл

(0,051-0,41 ммоль) ММАО-12 приводило к разделению реакционной среды на две фракции.

Метод Б. В ЯМР ампулу помещали 0,022-0,18 мл (0,051-0,41 ммоль) ММАО-12, 0,5 мл C_7D_8 и 0,009-0,036 мл (0,051-0,185 ммоль) $XAlBu^i_2$ ($X = H, Bu^i$) в токе аргона. Ампулу охлаждали до 10 °С после чего добавляли 10 мг (0,034 ммоль) Cr_2ZrCl_2 . Смесь перемешивали. Образование гидридных комплексов контролировали с помощью ЯМР при комнатной температуре.

Метод В. В ЯМР ампулу помещали 10 мг (0,034 ммоль) Cr_2ZrCl_2 в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Пробирку охлаждали до 0 °С и по каплям добавляли 0,012-0,024 мл (0,068-0,136 ммоль) $HAlBu^i_2$. Затем добавляли 0,5 мл $CDCl_3$ или CD_2Cl_2 . Смесь перемешивали и контролировали образование комплексов **121с**, **123с**, **166с** методом ЯМР при комнатной температуре. Затем добавляли 0,058-0,39 мл (0,135-0,9 ммоль) ММАО-12. Образование промежуточных продуктов контролировали с помощью ЯМР при комнатной температуре.

3.4 ЯМР-исследование реакции $[Cr_2ZrH_2]_2$ с $ClAlR_2$ ($R = Me, Et, Bu^i$) и ММАО-12

Общая методика. Метод А. В ЯМР ампулу помещали 10 мг (0,022 ммоль) $[Cr_2ZrH_2]_2$ и 0,5 мл C_7D_8 в атмосфере аргона. Смесь охлаждали до 10 °С, после чего добавляли 0,004-0,027 мл (0,044-0,135 ммоль) $ClAlR_2$ ($R = Me, Et, Bu^i$). Смесь перемешивали и образовавшиеся комплексы **121а-с**, **123а-с**, **166а-с** анализировали методом ЯМР при комнатной температуре. Дальнейшее добавление 0,029-0,23 мл (0,067-0,54 ммоль) ММАО-12 вызывает разделение реакционной смеси на две фракции.

Метод Б. В ЯМР ампулу помещали 0,029-0,23 мл (0,067-0,54 ммоль) ММАО-12, 0,0054-0,017 мл (0,044-0,135 ммоль) $ClAlEt_2$ и 0,5 мл C_7D_8 в атмосфере аргона. Ампулу охлаждали до 10 °С, после чего добавляли 10 мг (0,022 ммоль) $[Cr_2ZrH_2]_2$. Смесь перемешивали, образование комплексов контролировали с помощью ЯМР при комнатной температуре.

Метод В. В ЯМР ампулу загружали 10 мг (0,045 ммоль) $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Пробирку охлаждали до 0 °С и по каплям добавляли 0,009-0,039 мл (0,045-0,2 ммоль) ClAlBu^i_2 . Затем добавляли 0,5 мл CDCl_3 или CD_2Cl_2 . Смесь перемешивали и контролировали образование комплексов **121с**, **123с**, **166с** методом ЯМР при комнатной температуре. Затем добавляли 0,058-0,39 мл (0,135-0,9 ммоль) ММАО-12 и контролировали образование промежуточных продуктов с помощью ЯМР при комнатной температуре. В случае системы $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ -ММАО-12 количество компонентов было таким же, как описано выше. Дейтерированный растворитель добавляли в ампулу ЯМР в качестве последнего компонента.

3.5 ЯМР-исследование реакции Cr_2ZrCl_2 с HAlBu^i_2 и $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Общая методика. Метод А. В ЯМР ампулу помещали 14,6-29,2 мг (0,05-0,1 ммоль) Cr_2ZrCl_2 и 0,5 мл C_6D_6 в атмосфере аргона. Затем добавляли 0,027-0,054 мл (0,15-0,3 ммоль) HAlBu^i_2 при комнатной температуре. Смесь перемешивали и образовавшиеся комплексы **121с**, **123с**, **166с** анализировали методом ЯМР. После чего добавляли 22,8 мг (0,025 ммоль) $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ и смесь анализировали с помощью ЯМР.

Метод Б. В ЯМР ампулу помещали 22,8 мг (0,025 ммоль) $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 0,027-0,054 мл (0,15-0,3 ммоль) HAlBu^i_2 и 0,5 мл C_6D_6 в атмосфере аргона при комнатной температуре. Смесь перемешивали и добавляли 14,6-29,2 мг (0,05-0,1 ммоль) Cr_2ZrCl_2 . Образование комплексов контролировали с помощью ЯМР.

3.6 ЯМР-исследование реакции $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ с ClAlEt_2 и $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Общая методика. Метод А. В ЯМР ампулу помещали 11,2 мг (0,05 ммоль) $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ и 0,5 мл C_6D_6 в атмосфере аргона. Затем по каплям добавляли 0,018 мл (0,15 ммоль) ClAlEt_2 при 0 °С. Смесь перемешивали и контролировали образование комплексов **121b**, **123b**, **166b** методом ЯМР при комнатной

температуре. После добавления 22,8 мг (0,025 ммоль) $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или 12,8 мг $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ наблюдалось разделение реакционной среды на две фракции.

Метод Б. В ЯМР ампулу помещали 22,8 мг (0,025 ммоль) $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или 12,8 мг $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0,025 ммоль), 0,018 мл (0,15 ммоль) ClAlEt_2 и 0,5 мл C_6D_6 в атмосфере аргона. Смесь перемешивали и добавляли 11,2 мг (0,05 ммоль) $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ при 0 °С. Образование комплексов контролировали с помощью ЯМР при комнатной температуре.

3.7 ЯМР-исследование реакции $\text{Me}_2\text{CCr}_2\text{ZrCl}_2$ или $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ с HAlBu^i_2 , ММАО-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Общая методика. В ЯМР ампулу загружали 11,2 мг комплекса ($\text{Me}_2\text{CCr}_2\text{ZrCl}_2$ или $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$) охлаждали до 0 °С и добавляли по каплям 0,005-0,044 мл (0,03-0,25 ммоль) HAlBu^i_2 в атмосфере аргона. Смесь перемешивали и контролировали образование комплексов **175с-179с** с помощью ЯМР. Затем добавляли 0,07-0,15 мл (0,17-0,34 ммоль) ММАО-12 или 4,7-20 мг (0,005-0,022 ммоль) $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ и смесь анализировали с помощью ЯМР.

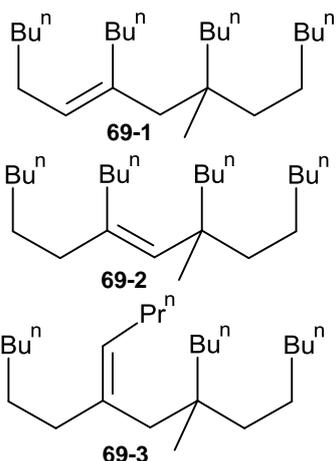
3.8 Исследование размеров частиц с помощью метода кросс-корреляции фотонов (PCCS)

Общая методика. Измерение размеров частиц проводили в ячейке прибора NANOPHOX (Sympatec GmbH, Германия) реакционной смеси, состоящей из 0,034-0,045 ммоль Cr_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{H}$), 0,006-0,009 мл (0,034-0,045 ммоль) XAlBu^i_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$), 1,7-2,3 мг (0,0034-0,0045 ммоль) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ или 3,1-4,2 мг (0,0034-0,0045 ммоль) $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ и 2 мл растворителя (C_7H_8 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , ТГФ, Et_2O). Реакции проводили при комнатной температуре под воздействием ультразвука на приборе УЗДН-2Т (20 Вт, 44 кГц) в течение 30 мин. Затем шприцем отбирали реакционную смесь в кювету, заполненную аргоном, и проводили измерение.

3.9 Синтез димера 2-бутилоктена-1 (69)

В стеклянный реактор объемом 25 мл, установленный на магнитной мешалке, заполненный аргоном, последовательно загружали 10 мг (0,045 ммоль) $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ (все соотношения даны по мономеру), 0,026 мл (0,135 ммоль) ClAlBu^i_2 , 0,58 мл (1,35 ммоль) ММАО-12, 5,6 мл (45 ммоль) гексена-1 и 2 мл CHCl_3 . Реакцию проводили при 40 °С при непрерывном перемешивании в течение 3 ч. Реакционную массу разлагали 10% HCl при 0 °С. Продукты экстрагировали CH_2Cl_2 , фильтровали, а органический слой сушили над Na_2SO_4 . Выход и состав продуктов определяли с помощью ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии.

Димеры 2-бутилоктена-1 (69)



Спектр ЯМР ^1H соединений **69-1**, **69-2**, **69-3** (400 МГц, CDCl_3 , 20°C) δ_{H} : 0,69-1,08 (м, CH_3), 1,09-1,61 (м, CH_2), 1,81-2,18 (м, CH_2), 4,99-5,39 (м, $\text{C}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100,13 МГц, CDCl_3) δ_{C} : 13,7, 13,9, 14,1, 14,2, 19,7 (CH_3), 22,6, 22,9, 23,4, 23,7, 25,5, 26,0, 27,9, 29,2, 29,6, 29,9, 30,1, 30,4, 31,4, 31,9, 32,1, 32,8, 36,5, 39,1, 39,2, 39,3, 39,4, 39,6, 39,9, 40,2, 45,5 (CH_2), 128,4 (**69-3**), 128,7 (**69-1**), 129,0 (**69-2**) ($\text{C}=\text{CH}$), 137,3, 137,5, 137,6 ($\text{C}=\text{CH}$).

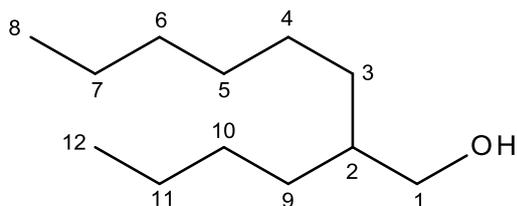
Спектры ЯМР соединений **69-1**, **69-2**, **69-3** соответствовали литературным данным [62]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{13}]^+$ 170 (2), 169 (17), 168 (33), 166 (2), 127 (6), 126 (4), 113 (17), 112 (4), 111 (23), 110 (11), 99 (45), 98 (15), 97 (10), 84 (71), 83 (15), 71 (68), 70 (20), 69 (21), 67 (6), 58 (5), 57 (100).

3.10 Синтез 2-бутилоктан-1-ола (186)

В колбу с магнитной мешалкой в атмосфере аргона помещали 1,0 г (5,6 ммоль) димера гексена-1, 1,0 мл (5,6 ммоль) HAlBu^i_2 и 2 мл толуола. Реакцию проводили при перемешивании и при 60 °С. Через 3 ч реакционную смесь охлаждали до 0 °С и барботировали кислородом в течение 1 ч. Полученную смесь

дополнительно перемешивали в атмосфере кислорода в течение 3 ч, затем реакционную массу разлагали 10% HCl и экстрагировали CH₂Cl₂. Органический слой сушили над Na₂SO₄, фильтровали, концентрировали. Продукт **186** выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (0,060-0,200 мм 60 А, элюент: петролейный эфир/Et₂O = 7/1). Выход **186** составил 0,92 г (89%).

2-бутилоктанол-1 (186)

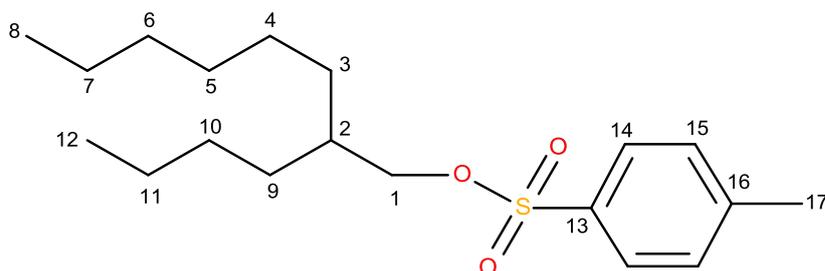


Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃) δ_H: 0,79-1,02 (м, 6H, CH₃), 1,16-1,44 (м, 16H, CH₂), 1,38-1,55 (м, 1H, CH), 3,55 (д, J = 5,3 Гц, 2H, CH₂OH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃) δ_C: 14,1 (C₈, C₁₂), 22,7, 23,1 (C₇, C₁₁), 26,9, 29,1, 29,7, 31,9 (C₄, C₅, C₆, C₁₀), 30,6 (C₉), 30,9 (C₃), 40,5 (C₂), 65,7 (C₁). Спектр ЯМР соединения **186** соответствовал литературным данным [196]. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): [M-H₂O]⁺ 168 (2), 154 (2), 140 (3), 139 (1), 126 (5), 125 (7), 124 (1), 113 (4), 112 (8), 111 (22), 110 (4), 99 (10), 98 (12), 97 (20), 96 (5), 85 (36), 84 (21), 83 (22), 71 (46), 70 (29), 65 (36), 57 (100).

3.11 Синтез 2-бутилоктил-4-метилбензолсульфоната (187)

Колбу с магнитной мешалкой в атмосфере аргона при 0 °С помещали 0,92 г (4,95 ммоль) димера гексена-1 (**15**), 1,7 г (5,44 ммоль) TsCl, 25 мл ТГФ и 1,03 мл (7,42 ммоль) свежеперегнанного Et₃N. Реакцию проводили при перемешивании и при 20 °С в течение 8 ч, затем реакционную массу разлагали 10% HCl и экстрагировали CH₂Cl₂. Органический слой сушили над Na₂SO₄, фильтровали. Выход тозилата **187** составил 1,51 г (90%).

2-бутилоктил-4-метилбензолсульфонат (187)



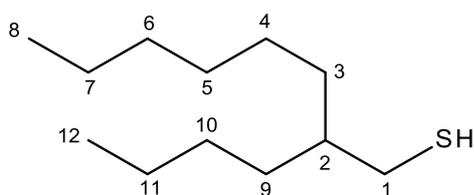
Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃) δ_H: 0,76-0,96 (м, 6H, CH₃), 0,98-1,68 (м, 16H, CH₂), 1,50-1,65 (м,

^1H , CH_2CHCH_2), 2,48 (с, 3H, PhCH_3), 3,91 (д, $J = 5,1$ Гц, 2H, CH_2O), 7,34 (д, $J = 7,8$ Гц, 2H, Ph), 7,78 (д, $J = 7,8$ Гц, 2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ_{C} : 14,0, 14,1 ($\text{C}_8, \text{C}_{12}$), 21,6 (C_{17}), 22,6, 22,8 ($\text{C}_7, \text{C}_{11}$), 26,4 (C_4), 28,6, 29,5 ($\text{C}_5, \text{C}_{10}$), 30,3, 30,6 (C_3, C_9), 31,7 (C_6), 37,6 (C_2), 72,8 (C_1), 129,8 (2C_{14}), 130,3 (2C_{15}), 133,1 (C_{13}), 146,9 (C_{16}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[\text{M}-\text{O}_2\text{SPhMe}]^+$ 187 (3), 173 (31), 172 (10), 169 (7), 168 (46), 155 (31), 140 (11), 126 (22), 125 (21), 112 (28), 111 (71), 110 (14), 98 (45), 97 (42), 92 (26), 91 (100).

3.12 Синтез 2-бутилоктан-1-тиола (188)

К раствору 1,51 г (4,43 ммоль) тозилата **187** в этаноле порциями добавляли 0,41 г (5,40 ммоль) тиомочевины. Реакцию проводили при перемешивании при комнатной температуре в течение 8 ч, затем обрабатывали водой и экстрагировали CH_2Cl_2 . Органический слой сушили над Na_2SO_4 , фильтровали, концентрировали. Продукт **188** выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (0,060-0,200 мм 60 А, элюент: петролейный эфир). Выход **188** составил 0,37 г (41%).

2-бутилоктан-1-тиол (188)



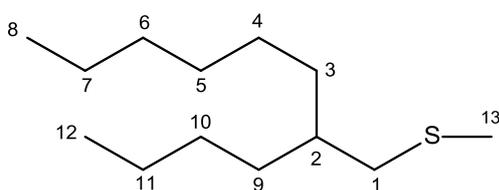
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} : 0,85 (т, $J = 6,9$ Гц, 3H, CH_3), 0,87 (т, $J = 6,9$ Гц, 3H, CH_3), 1,21-1,36 (м, 17H, CH_2 , SH), 1,49-1,67 (м, 1H, SH), 2,49-2,52 (м, 2H, HSCCH_2). Спектр ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ_{C} : 14,1 ($\text{C}_8, \text{C}_{12}$), 22,7, 23,1 ($\text{C}_7, \text{C}_{11}$), 26,7 (C_4), 29,1, 29,7 ($\text{C}_5, \text{C}_{10}$), 31,9, 32,6 (C_1, C_6), 32,9, 33,1 (C_3, C_9), 40,5 (C_2). Спектры ЯМР соединения **188** соответствовали литературным данным [5]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[\text{M}]^+$ 202 (12), 203 (2), 168 (15), 145 (2), 140 (4), 126 (5), 125 (10), 117 (2), 113 (4), 112 (7), 111 (20), 110 (5), 99 (8), 98 (11), 97 (17), 96 (4), 85 (31), 84 (17).

3.13 Синтез 2-бутилоктилметилсульфида (189)

Общая методика. В колбу с магнитной мешалкой в атмосфере аргона помещали 200 мг (1,2 ммоль) димера гексена-1, 0,2 мл (1,2 ммоль) $\text{Ni}(\text{Bu})_2^i$ и 2 мл

толуола. Реакцию проводили при перемешивании и при 60 °С. Через 3 ч к реакционной смеси добавляли 0,1-0,3 мл (1,2-3,6 ммоль) Me_2S_2 при 0 °С и перемешивали в течение 16 ч при 20 °С. Затем смесь разлагали 10% HCl и экстрагировали CH_2Cl_2 . Органический слой сушили над Na_2SO_4 , фильтровали, концентрировали. Продукт **189** выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (0,060-0,200 мм 60 А, элюент: петролейный эфир). Выход **189** составил 162 мг (63%).

2-бутилоктилметилсульфид (189)

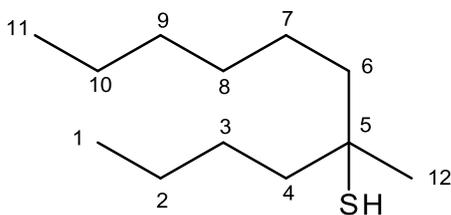


Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} : 0,79-0,99 (м, 6H, CH_3), 1,04-1,51 (м, 16H, CH_2), 1,46-1,53 (м, 1H, CH), 2,10 (с, 3H, CH_3S), 2,49 (д, 2H, $J = 6,3$ Гц, CH_3SCH_2). Спектр ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ_{C} : 14,1 ($\text{C}_8, \text{C}_{12}$), 16,3 (C_{13}), 22,7, 23,0

($\text{C}_{11}, \text{C}_7$), 26,6, 28,8, 29,7, 31,9 ($\text{C}_4, \text{C}_5, \text{C}_6, \text{C}_{10}$) 32,9, 33,2 (C_3, C_9), 37,6 (C_2), 39,6 (C_1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[\text{M}]^+$ 216 (65), 218 (4), 217 (11), 202 (4), 201 (25), 169 (1), 168 (11), 159 (3), 145 (1), 131 (3), 127 (1), 126 (11), 125 (15), 124 (3), 112 (16), 111 (45), 110 (11), 99 (8), 98 (30), 97 (39), 96 (10), 85 (21), 84 (38), 83 (45), 82 (13), 81 (6), 71 (33), 70 (61), 69 (67), 62 (21), 61 (54), 57 (87), 56 (65), 55 (76), 43 (100).

3.14 Реакция димера гексена-1 с P_2S_5 в присутствии ТЕМРО

Общая методика. В колбу с магнитной мешалкой в атмосфере аргона помещали 264 мг (1,22 ммоль) P_2S_5 , 200 мг (1,22 ммоль) димера гексена-1 (**15**), 1,5 мг (0,0095 ммоль) (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила (ТЕМРО) и 2 мл растворителя (толуол, гексан, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , ТГФ, Et_2O , H_2O , EtOH). Реакцию проводили при перемешивании и при 20-80 °С. Через 8-24 ч реакционную смесь разлагали 10% HCl при 0 °С. Продукты экстрагировали CH_2Cl_2 , органический слой сушили над Na_2SO_4 . Продукты анализировали с помощью ГХ-МС. Органический слой сушили над Na_2SO_4 , фильтровали, концентрировали и выделяли тиол **190** колоночной хроматографией на силикагеле (0,060-0,200 мм 60 А, элюент: петролейный эфир). Выход **190** составил 22-186 мг (9-77%).

5-метилундекан-5-тиол (190)

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} : 0,79-1,01 (м, 6H, CH_3), 0,99-1,69 (м, 20H, CH_2 , CCH_3 , SH).

Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ_{C} : 14,1 (C_1 , C_{11}), 22,7, 23,1 (C_2 , C_{10}), 24,7 (C_7), 27,0 (C_3), 29,7 (C_{12}), 30,3 (C_8), 31,8 (C_9), 44,0, 44,3 (C_4 , C_6), 48,3

(C_5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[\text{M}]^+$ 202 (3), 170 (4), 145 (9), 127 (5), 126 (2), 118 (1), 117 (17), 116 (2), 114 (1), 113 (13), 112 (2), 111 (13), 110 (1), 99 (20), 98 (4), 97 (4), 87 (2), 86 (3), 85 (44), 84 (6), 83 (27), 82 (2), 81 (2), 79 (2), 77 (1), 75 (5), 74 (8), 72 (4), 71 (64), 70 (15), 69 (47), 68 (3), 67 (5), 65 (1), 61 (12), 59 (6), 58 (5), 57 (100).

3.15 Заключение по главе 3

В 3 главе приведены общие методики синтеза димеров терминальных алкенов $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ ($\text{R} = \text{Bu}^n$, Hex^n , Oct^n , Bu^i , CH_2Ph , Ph), тетрамеров и олигомеров α -олефинов, первичных и третичных алкантиолов, тиоэфиров. Приведены общие методики проведения ЯМР экспериментов с целью определения состава интермедиатов. Для изучения физико-химических характеристик полученных соединений использовали ЯМР-спектроскопию (одномерная (^1H , ^{13}C , ^{19}F), гомо- (COSY НН, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC)), метод диффузионно-упорядоченной спектроскопии ЯМР (DOSY), спектроскопию кросс-корреляции фотонов (PCCS), хроматомасс-спектрометрию, гель-проникающую хроматографию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы разработаны новые каталитические системы на основе Cp_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)- XAlR_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$; $\text{X} = \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$)-активатор (ММАО-12, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) для синтеза димеров и олигомеров терминальных алкенов. Установлена зависимость активности и хемоселективности каталитических систем от природы переходного металла, лигандного окружения, структуры АОС, активатора и субстрата. Разработан однореакторный метод получения тетрамеров гексена-1 – продуктов димеризации димера с выходом до 89% в каталитической системе на основе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ или Cp_2ZrCl_2 , изобутилаланов (ClAlBu^i_2 и HAlBu^i_2), ММАО-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в хлороформе. Исследованы процессы комплексообразования гидридов и хлоридов металлоценов с АОС и Al- или B-содержащими активаторами (метилалюмоксан, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) с установлением структуры образующихся интермедиатов с помощью методов ЯМР спектроскопии. Установлено, что образующиеся в системах металлоцен-АОС-активатор биметаллические гидридные Zr,Zr-интермедиаты с $[(\text{L}_2\text{Zr})_2\text{H}_3]$ -каркасом, ассоциированные с сокатализатором, являются предшественниками каталитически активных центров реакции димеризации, позволяющих с высоким выходом и селективностью получать димеры терминальных алкенов. Разработан метод синтеза первичных и третичных алкантиолов из винилиденового димера гексена-1, перспективных для дальнейшего использования в химии материалов. Результаты, полученные в ходе выполнения работы, вносят вклад в понимание принципов действия гомогенных каталитических систем типа Циглера-Натта, что расширяет фундамент для дальнейшего развития и разработки новых высокоэффективных процессов и технологий переработки углеводородного сырья с получением практически важных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия хемоселективного получения димеров и олигомеров терминальных алкенов $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ ($\text{R} = \text{Bu}^n, \text{Hex}^n, \text{Oct}^n, \text{Bu}^i, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}$) под действием каталитических систем Cp_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)- XAlR_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i; \text{X} = \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$)-активатор (ММАО-12, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$). Установлено, что введение активаторов ММАО-12 или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в системы $\text{Cp}_2\text{ZrY}_2\text{-XAlR}_2$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}; \text{X} = \text{H}, \text{Cl}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i; \text{X} = \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$) приводит к образованию винилиденовых димеров алкенов по типу «голова к хвосту» с выходом до 98%. В присутствии активатора ионного типа $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ наблюдается преимущественное образование олигомеров алкенов.

2. Исследовано влияние природы атома переходного металла и лигандного окружения на активность и хемоселективность каталитических систем. Направление димеризации реализуется при участии комплексов Zr со стерически ненагруженными лигандами ($\text{L} = \text{Cp}, \text{анса-Me}_2\text{CCp}_2, \text{анса-(Me}_2\text{C)}_2\text{Cp}_2, \text{анса-Me}_2\text{SiCp}_2$), тогда как направление олигомеризации определяется действием комплексов с объемными циклопентаденильными ($\text{L} = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{рау-H}_4\text{C}_2[\text{THInd}]_2$) или электроноакцепторными инденильными ($\text{L} = \text{Ind}, \text{Me}_2\text{CInd}_2, \text{H}_4\text{C}_2[\text{Ind}]_2, \text{VPh}[\text{Ind}]_2$) лигандами. Показано, что замена атома Zr на Ti или Hf в составе металлоценов при проведении реакции в присутствии ММАО-12 приводит к снижению степени конверсии алкена и увеличению доли олигомеров в продуктах реакции.

3. Разработаны каталитические системы на основе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ или Cp_2ZrCl_2 , изобутилаланов, ММАО-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в хлороформе, позволяющие одnoreакторно получать тетрамеры гексена-1 – продукты димеризации димера с выходом до 89%.

4. Впервые с помощью ЯМР спектроскопии в реакции цирконоцендихлоридов и цирконоцендигидрида с алюминийорганическими соединениями установлено образование бициркониевого гидридного комплекса с

$[(L_2Zr)_2H_3]$ -каркасом, реакция которого с алюминий- или борсодержащими активаторами дает устойчивые ассоциаты – предшественники каталитически активных центров реакции димеризации алкенов.

5. С использованием метода диффузионно-упорядоченной спектроскопии и спектроскопии кросс-корреляции фотонов проведена оценка размеров частиц, образующихся в системах Cp_2ZrCl_2 - $HAIBu^i_2$ -активатор, $[Cp_2ZrH_2]_2$ -активатор и $[Cp_2ZrH_2]_2$ - $ClAlBu^i_2$ -активатор, в результате чего показана способность данных систем образовывать молекулярные и надмолекулярные структуры (DOSY – 3,2-19,5 Å, PCCS – 12-907 нм). Найденные существенные различия при оценке размеров частиц методом PCCS свидетельствуют о нестабильности образующихся надмолекулярных структур, причиной которой могут являться обменные и сольватационные процессы.

6. Разработаны методы модификации винилиденового димера гексена-1 в первичные и третичные алкантиолы. Первичные тиолы и тиоэфиры получены со средними выходами (41-63%) в несколько стадий, включающие термическое гидроалюминирование димера, окисление алюминийорганического соединения, синтез тозилатов из спиртов и тиолирование алкилтозилатов тиомочевинной, а также реакцией продукта гидроалюминирования с диметилдисульфидом. Прямая функционализация димера с помощью P_2S_5 в присутствии каталитических количеств (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила (TEMPO) приводит к селективному образованию третичного тиола с выходом до 77%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Osakada, K. Organometallic Reactions and Polymerization. Metathesis and Polymerization / K. Osakada. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. – 301 p. – ISBN 978-3-662-43538-0
2. Nicholas, C. P. Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals / C. P. Nicholas. – DOI 10.1016/j.apcata.2017.06.011 // Appl. Catal. A: Gen. – 2017. – V. 543. – P. 82-97.
3. de Klerk, A. Oligomerization. In Fischer-Tropsch Refining / A. de Klerk. – Hoboken, NJ, USA: Wiley-VCH Verlag, 2011. – 642 p. – ISBN:9783527326051
4. McGuinness, D. S. Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond / D. S. McGuinness. – DOI 10.1021/cr100217q // Chem. Rev. – 2011. – V. 111. – № 3. – P. 2321-2341.
5. Nifant'ev, I. E. Non-traditional Ziegler-Natta catalysis in α -olefin transformations: reaction mechanisms and product design / I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko, A. N. Tavtorkin [et al.] – DOI 10.1515/pac-2016-1131 // Pure Appl. Chem. – 2017. – V. 89. – № 8. – P.1017-1032.
6. Janiak, C. Metallocene and related catalysts for olefin, alkyne and silane dimerization and oligomerization / C. Janiak. – DOI 10.1016/j.ccr.2005.02.016 // Coord. Chem. Rev. – 2006. – V. 250. – № 1. – P. 66-94.
7. Comyns, A. E. Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology / A. E. Comyns. – 4 ed. – Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2014. – 416 p. – ISBN 9780429125485
8. Harvey, B. G. 1-Hexene: a renewable C₆ platform for full-performance jet and diesel fuels / B. G. Harvey, H. A. Meylemans. – DOI 10.1039/C3GC41554F // Green Chem. – 2014. – V. 16. – № 2. – P. 770-776.
9. Brintzinger, H. H. Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts / H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt [et al.] – DOI 10.1002/anie.199511431 // Angew. Chem. Int. Ed. – 1995. – V. 34. – № 11. – P. 1143-1170.

10. Chen, E. Y.-X. Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships / E. Y.-X. Chen, T. J. Marks. – DOI 10.1021/cr980462j // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – № 4. – P. 1391-1434.
11. Collins, R. A. Group 4 metal complexes for homogeneous olefin polymerisation: a short tutorial review / R. A. Collins, A. F. Russell, P. Mountford. – DOI 10.1007/s13203-015-0105-2 // Appl. Petrochem. Res. – 2015. – V. 5. – № 3. – P. 153-171.
12. Dzhemilev, U. M. Hydrometallation of Unsaturated Compounds. Modern Reduction Methods / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov; editors P. G. Andersson, I. J. Munslow. – Weinheim: Wiley, 2008. – P. 447-489. – ISBN: 9783527318629
13. Guiry P. J. C–E bond formation through hydroboration and hydroalumination. Comprehensive Organometallic Chemistry III / P. J. Guiry, A. G. Coyne, A. M. Carroll; editors D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree. – Oxford: Elsevier Ltd., 2007. – P. 839-869. – ISBN: 978-0-08-045047-6.
14. Dzhemilev, U. M. Metal complex catalysis in the synthesis of organoaluminium compounds / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov. – DOI 10.1070/RC2000v069n02ABEH000519 // Russ. Chem. Rev. – 2000. – V. 69. – № 2. – P. 121-135.
15. Tolstikov, G. A. Aluminiyorganicheskie soedineniya v organicheskom sinteze (Organoaluminum compounds in organic synthesis) / G. A. Tolstikov, U. M. Dzhemilev, A. G. Tolstikov. – Novosibirsk: Akad. izd. GEO, 2009. – 645 p. – ISBN: 978-5-9747-0147-4.
16. Zaidlewicz M. Hydrometallation of C=C and C≡C Bonds Group 3. Comprehensive Organic Synthesis: Second Edition, Vol. 8 / M. Zaidlewicz, A. Wolan, M. Budny; editors P. Knöchel, G. A. Molander. – 2nd ed. – United Kingdom: Elsevier Science & Technology Books, 2014. – P. 877-963. – ISBN: 9780080977423.
17. Boccia, A. C. Selective Dimerization of γ -Branched α -Olefins in the Presence of C_{2v} Group-4 Metallocene-Based Catalysts / A. C. Boccia, C. Costabile, S. Pragliola [et al.] – DOI 10.1002/macp.200400174 // Macromol. Chem. Phys. – 2004. – V. 205. – № 10. – P. 1320-1326.

18. Christoffers, J. Catalytic Dimerization Reactions of α -Olefins and α,ω -Dienes with $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{Poly}(\text{methylalumoxane})$: Formation of Dimers, Carbocycles, and Oligomers / J. Christoffers, R. G. Bergman. – DOI 10.1021/ja960227n // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – № 19. – P. 4715-4716.
19. Christoffers, J. Zirconocene-alumoxane (1:1) – a catalyst for the selective dimerization of α -olefins / J. Christoffers, R. G. Bergman. – DOI 10.1016/S0020-1693(97)05819-2 // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – V. 270. – № 1. – P. 20-27.
20. Janiak, C. Analyses of Propene and 1-Hexene Oligomers from Zirconocene/MAO Catalysts – Mechanistic Implications by NMR, SEC, and MALDI-TOF MS / C. Janiak, K. C. H. Lange, P. Marquardt [et al.] – DOI 10.1002/1521-3935(20020101)203:1%3C129::AID-MACP129%3E3.0.CO;2-C // Macromol. Chem. Phys. – 2002. – V. 203. – № 1. – P. 129-138.
21. Nifant'ev, I. E. Zirconocene-catalyzed dimerization of 1-hexene: Two-stage activation and structure–catalytic performance relationship / I. E. Nifant'ev, A. A. Vinogradov, P. V. Ivchenko [et al.] – DOI 10.1016/j.catcom.2016.02.013 // Catal. Commun. – 2016. – V. 79. – P. 6-10.
22. Patent US 4,658,078. Vinylidene Olefin Process: 14 April 1987 / L. H. Slaugh, G. W. Schoenthal. – 5 p.
23. Song Z. Hydrozirconation of Alkenes and Alkynes. Comprehensive Organic Synthesis II / Z. Song, T. Takahashi; editors P. Knochel. – 2nd ed. – Amsterdam: Elsevier, 2014. – P. 838-876. – ISBN 978-0-08-097743-0
24. Small, B. L. Iron Catalysts for the Head-to-Head Dimerization of α -Olefins and Mechanistic Implications for the Production of Linear α -Olefins / B. L. Small, A. J. Marcucci. – DOI 10.1021/om0105019 // Organometallics. – 2001. – V. 20. – № 26. – P. 5738-5744.
25. Broene, R. D. Cobalt-Catalyzed Dimerization of α -Olefins to Give Linear α -Olefin Products / R. D. Broene, M. Brookhart, W. M. Lamanna [et al.] – DOI 10.1021/ja056655n // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – № 49. – P. 17194-17195.

26. Small, B. L. Tridentate Cobalt Catalysts for Linear Dimerization and Isomerization of α -Olefins / B. L. Small. – DOI 10.1021/om030210v // *Organometallics*. – 2003. – V. 22. – № 16. – P. 3178-3183.
27. Kretschmer, W. P. Regioselective Homo- and Codimerization of α -Olefins Catalyzed by Bis(2,4,7-trimethylindenyl)yttrium Hydride / W. P. Kretschmer, S. I. Troyanov, A. Meetsma [et al.] – DOI 10.1021/om970983h // *Organometallics*. – 1998. – V. 17. – № 3. – P. 284-286.
28. Patent US 2,943,125. Production of dimers and low molecular polymerization products from ethylene: 28 June 1960 / K. Ziegler, H. Martin. – 2 p.
29. Al-Sa'doun, A. W. Dimerization of ethylene to butene-1 catalyzed by $Ti(OR')_4-AlR_3$ / A. W. Al-Sa'doun. – DOI 10.1016/0926-860X(93)85131-8 // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1993. – V. 105. – № 1. – P. 1-40.
30. Wang, M. Oligomerization and simultaneous cyclization of ethylene to methylenecyclopentane catalyzed by zirconocene complexes / M. Wang, Y. Shen, M. Qian [et al.] – DOI 10.1016/S0022-328X(99)00749-4 // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – V. 599. – № 2. – P. 143-146.
31. Wang, M. The effect of cocatalysts on the oligomerization and cyclization of ethylene catalyzed by zirconocene complexes / M. Wang, R. Li, M. Qian [et al.] – DOI 10.1016/S1381-1169(00)00313-7 // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2000. – V. 160. – № 2. – P. 337-341.
32. Wang, M. Effects of the precatalyst structure and the Mg-containing third-component on cyclo-oligomerization of ethene / M. Wang, D. Dai, H. Zhu [et al.] – DOI 10.1016/j.molcata.2003.12.040 // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2004. – V. 216. – № 1. – P. 13-17.
33. Spencer, M. D. Preparation, catalytic reactivity, and x-ray crystal structure of the first Group 4 alkyl/alkene complexes. The first structural models of the key Ziegler-Natta catalytic intermediate / M. D. Spencer, P. M. Morse, S. R. Wilson [et al.] – DOI 10.1021/ja00058a073 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – № 5. – P. 2057-2059.
34. You, Y. Mono(cyclopentadienyl)titanium(II) Complexes with Hydride, Alkyl, and Tetrahydroborate Ligands: Synthesis, Crystal Structures, and Ethylene Dimerization

- and Trimerization Catalysis / Y. You, G. S. Girolami. – DOI 10.1021/om701263v // *Organometallics*. – 2008. – V. 27. – № 13. – P. 3172-3180.
35. Patent US 5,451,645. Process for olefin polymerization: 19 September 1995 / W. K. Reagen, T. M. Pettijohn, J. W. Freeman, E. A. Benham. – 44 p.
36. Patent JP 10324710A. Olefin polymerization catalyst and polymerization of olefin using the same: 08 December 1998 / K. Sugimura, T.S. Nitabara, T. Fujita.
37. Patent JP 10,101,587 B2. Production of alpha-olefin oligomer: 21 April 1998 / K. Ban, T. Hayashi, Y. Suzuki. – 30 p.
38. Patent JP 11,060,627 B2. Olefin polymerization catalyst and olefin polymerization method: 02 March 1999 / K. Ban, T. Hayashi, Y. Suzuki. – 35 p.
39. Deckers, P. J. W. Switching a Catalyst System from Ethene Polymerization to Ethene Trimerization with a Hemilabile Ancillary Ligand / P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. Teuben. – DOI 10.1002/1521-3773(20010702)40:13%3C2516::AID-ANIE2516%3E3.0.CO;2-V // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 2516-2519.
40. Patent WO 02/066405 A1. Catalyst system for the trimerisation of olefins: 29 August 2002. / P. J. W. Deckers, B. Hessen. – 27 p.
41. Deckers, P. J. W. Catalytic Trimerization of Ethene with Highly Active Cyclopentadienyl-Arene Titanium Catalysts / P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben. – DOI 10.1021/om020765a // *Organometallics*. – 2002. – V. 21. – № 23. – P. 5122-5135.
42. Hagen, H. Selective ethylene trimerization: A study into the mechanism and the reduction of PE formation / H. Hagen, W. P. Kretschmer, F. R. van Buren [et al.] – DOI 10.1016/j.molcata.2005.12.030 // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – V. 248. – № 1. – P. 237-247.
43. van Rensburg, W. J. A DFT Study toward the Mechanism of Chromium-Catalyzed Ethylene Trimerization / W. J. van Rensburg, C. Grove, J. P. Steynberg [et al.] – DOI 10.1021/om0306269 // *Organometallics*. – 2004. – V. 23. – № 6. – P. 1207-1222.
44. Luo, H.-K. The effect of halide and the coordination geometry of chromium center in homogeneous catalyst system for ethylene trimerization / H.-K. Luo, D.-G. Li, S. Li.

- DOI 10.1016/j.molcata.2004.05.037 // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2004. – V. 221. – № 1. – P. 9-17.
45. Dixon, J. T. Advances in selective ethylene trimerisation – a critical overview / J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess [et al.] – DOI 10.1016/j.jorganchem.2004.06.008 // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – V. 689. – № 23. – P. 3641-3668.
46. McGuinness, D. S. First Cr(III)-SNS Complexes and Their Use as Highly Efficient Catalysts for the Trimerization of Ethylene to 1-Hexene / D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim [et al.] – DOI 10.1021/ja034752f // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – № 18. – P. 5272-5273.
47. McGuinness, D. S. Ethylene Trimerization with Mixed-Donor Ligand (N,P,S) Chromium Complexes: Effect of Ligand Structure on Activity and Selectivity / D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, D. H. Morgan [et al.] – DOI 10.1021/om049168+ // *Organometallics.* – 2005. – V. 24. – № 4. – P. 552-556.
48. McGuinness, D. S. Ethylene trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS complexes: Effect of ligand structure, metal oxidation state, and role of activator on catalysis / D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze [et al.] – DOI 10.1021/om0601091 // *Organometallics.* – 2006. – V. 25. – P. 3605-3610.
49. Jabri, A. Role of the Metal Oxidation State in the SNS-Cr Catalyst for Ethylene Trimerization: Isolation of Di- and Trivalent Cationic Intermediates / A. Jabri, C. Temple, P. Crewdson [et al.] – DOI 10.1021/ja0623717 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – № 28. – P. 9238-9247.
50. Temple, C. The Question of the Cr Oxidation State in the {Cr(SNS)} Catalyst for Selective Ethylene Trimerization: An Unanticipated Re-Oxidation Pathway / C. Temple, A. Jabri, P. Crewdson [et al.] – DOI 10.1002/anie.200602240 // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – № 42. – P. 7050-7053.
51. Andes, C. New Tantalum-Based Catalyst System for the Selective Trimerization of Ethene to 1-Hexene / C. Andes, S. B. Harkins, S. Murtuza [et al.] – DOI 10.1021/ja010762+ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – № 30. – P. 7423-7424.

52. Nifant'ev, I. E. Fair Look at Coordination Oligomerization of Higher α -Olefins / I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko. – DOI 10.3390/polym12051082 // Polymers. – 2020. – V. 12. – № 5. – P. 1082.
53. Kondakov, D. Y. Zirconium-catalyzed enantioselective methylalumination of monosubstituted alkenes / D. Y. Kondakov, Ei.-i. Negishi. – DOI 10.1021/ja00148a031 // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V. 117. – № 43. – P. 10771-10772.
54. Wahner, U. M. Oligomerisation of 1-pentene with metallocene catalysts / U. M. Wahner, R. Brüll, H. Pasch [et al.] – DOI 10.1002/(SICI)1522-9505(19990901)270:1%3C49::AID-APMC49%3E3.0.CO;2-K // Angew. Makromol. Chem. – 1999. – V. 270. – P. 49-55.
55. Brüll, R. Synthesis and properties of poly-1-olefins / R. Brüll, D. Kgosane, A. Neveling [et al.] – DOI 10.1002/1521-3900(200103)165:1%3C11::AID-MASY11%3E3.0.CO;2-I // Macromol. Symp. – 2001. – V. 165. – P. 11-18.
56. Hanton, M. J. Selective dimerisation of α -olefins using tungsten-based initiators / M. J. Hanton, L. Daubney, T. Lebl [et al.] – DOI 10.1039/C0DT00106F // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. – № 30. – P. 7025-7037.
57. Gunasekara, T. Highly Regioselective α -Olefin Dimerization Using Zirconium and Hafnium Amine Bis(phenolate) Complexes / T. Gunasekara, A. Z. Preston, M. Zeng [et al.] – DOI 10.1021/acs.organomet.7b00359 // Organometallics. – 2017. – V. 36. – № 15. – P. 2934-2939.
58. Flory, P. J. Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers / P. J. Flory. – DOI 10.1021/ja01301a016 // J. Am. Chem. Soc. – 1936. – V. 58. – № 10. – P. 1877-1885.
59. Nakata, N. Highly Efficient and 1,2-Regioselective Method for the Oligomerization of 1-Hexene Promoted by Zirconium Precatalysts with [OSSO]-Type Bis(phenolate) Ligands / N. Nakata, K. Nakamura, A. Ishii. – DOI 10.1021/acs.organomet.8b00411 // Organometallics. – 2018. – V. 37. – № 15. – P. 2640-2644.
60. Nifant'ev, I. E. Zirconocene-Catalyzed Dimerization of α -Olefins: DFT Modeling of the Zr-Al Binuclear Reaction Mechanism / I. E. Nifant'ev, A. A. Vinogradov, A. A.

Vinogradov [et al.] – DOI 10.3390/molecules24193565 // Molecules. – 2019. – V. 24. – P. 3565.

61. Nifant'ev, I. E. Synthesis of zirconium (III) complex by reduction of $O[SiMe_2(\eta^5-C_5H_4)]_2ZrCl_2$ and its selectivity in catalytic dimerization of hex-1-ene / I. E. Nifant'ev, A. A. Vinogradov, A. A. Vinogradov [et al.] – DOI 10.1016/j.mencom.2018.09.004 // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – № 5. – P. 467-469.

62. Nifant'ev, I. E. Structurally uniform 1-hexene, 1-octene, and 1-decene oligomers: Zirconocene/MAO-catalyzed preparation, characterization, and prospects of their use as low-viscosity low-temperature oil base stocks / I. E. Nifant'ev, A. A. Vinogradov, A. A. Vinogradov [et al.] – DOI 10.1016/j.apcata.2017.09.016 // Appl. Catal. A: Gen. – 2018. – V. 549. – P. 40-50.

63. Nifant'ev, I. E. A competitive way to low-viscosity PAO base stocks via heterocene-catalyzed oligomerization of dec-1-ene / I. E. Nifant'ev, A. A. Vinogradov, A. A. Vinogradov [et al.] – DOI 10.1016/j.mcat.2022.112542 // Molecular Catalysis. – 2022. – V. 529. – P. 112542.

64. Nifant'ev, I. E. Heterocene Catalysts and Reaction Temperature Gradient in Dec-1-ene Oligomerization for the Production of Low Viscosity PAO Base Stocks / I. E. Nifant'ev, A. A. Vinogradov, A. A. Vinogradov [et al.] – DOI 10.1021/acs.iecr.3c00755 // Ind. Eng. Chem. Res. – 2023. – V. 62. – № 15. – P. 6347-6353.

65. Babushkin, D. E. Novel Zirconocene Hydride Complexes in Homogeneous and in SiO_2 -Supported Olefin-Polymerization Catalysts Modified with Diisobutylaluminum Hydride or Triisobutylaluminum / D. E. Babushkin, V. N. Panchenko, M. N. Timofeeva [et al.] – DOI 10.1002/macp.200800084 // Macromol. Chem. Phys. – 2008. – V. 209. – № 12. – P. 1210-1219.

66. Baldwin, S. M. Alkylaluminum-Complexed Zirconocene Hydrides: Identification of Hydride-Bridged Species by NMR Spectroscopy / S. M. Baldwin, J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger. – DOI 10.1021/ja8054723 // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – № 51. – P. 17423-17433.

67. Bryliakov, K. P. Formation and structures of cationic zirconium complexes in ternary systems $rac-(SBI)ZrX_2/AlBu_3^i/[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ ($X = Cl, Me$) / K. P. Bryliakov,

- E. P. Talsi, N. V. Semikolenova [et al.] – DOI 10.1016/j.jorganchem.2006.10.037 // J. Organomet. Chem. – 2007. – V. 692. – № 4. – P. 859-868.
68. Parfenova, L. V. Role of Zr,Al Hydride Intermediate Structure and Dynamics in Alkene Hydroalumination with $XAlBu^i_2$ ($X = H, Cl, Bu^i$), Catalyzed by Zr η^5 -Complexes / L. V. Parfenova, P. V. Kovyazin, I. E. Nifant'ev [et al.] – DOI 10.1021/acs.organomet.5b00370 // Organometallics. – 2015. – V. 34. – № 14. – P. 3559-3570.
69. Kuklin, M. S. Toward Controlling the Metallocene/Methylaluminoxane-Catalyzed Olefin Polymerization Process by a Computational Approach / M. S. Kuklin, J. T. Hirvi, M. Bochmann [et al.] – DOI 10.1021/acs.organomet.5b00394 // Organometallics. – 2015. – V. 34. – № 14. – P. 3586-3597.
70. Carr, A. G. Cationic Zirconocene Hydrides: A New Type of Highly Effective Initiators for Carbocationic Polymerizations / A. G. Carr, D. M. Dawson, M. Thornton-Pett [et al.] – DOI 10.1021/om990304y // Organometallics. – 1999. – V. 18. – № 16. – P. 2933-2935.
71. Bochmann, M. Kinetic and mechanistic aspects of metallocene polymerisation catalysts / M. Bochmann. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2004.07.006 // J. Organomet. Chem. – 2004. – V. 689. – № 24. – P. 3982-3998.
72. Bochmann, M. The Chemistry of Catalyst Activation: The Case of Group 4 Polymerization Catalysts / M. Bochmann. – DOI 10.1021/om1004447 // Organometallics. – 2010. – V. 29. – № 21. – P. 4711-4740.
73. Parveen, R. Computational Assessment of Counterion Effect of Borate Anions on Ethylene Polymerization by Zirconocene and Hafnocene Catalysts / R. Parveen, T. R. Cundari, J. M. Younker [et al.] – DOI 10.1021/acs.organomet.0c00133 // Organometallics. – 2020. – V. 39. – № 11. – P. 2068-2079.
74. Culver, D. B. Reactions of Triisobutylaluminum with Unbridged or Bridged Group IV Metallocene Dichlorides / D. B. Culver, J. Corieri, G. Lief [et al.] – DOI 10.1021/acs.organomet.2c00067 // Organometallics. – 2022. – V. 41. – № 7. – P. 892-899.

75. Culver, D. B. Active Sites in a Heterogeneous Organometallic Catalyst for the Polymerization of Ethylene / D. B. Culver, R. W. Dorn, A. Venkatesh [et al.] – DOI 10.1021/acscentsci.1c00466 // ACS Cent. Sci. – 2021. – V. 7. – № 7. – P. 1225-1231.
76. Götz, C. Ternary metallocene catalyst systems based on metallocene dichlorides and AlBu_3^i /[PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]: NMR investigations of the influence of Al/Zr ratios on alkylation and on formation of the precursor of the active metallocene species / C. Götz, A. Rau, G. Luft. – DOI 10.1016/S1381-1169(01)00517-9 // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2002. – V. 184. – № 1. – P. 95-110.
77. Negishi, E.-i. A quarter of a century of explorations in organozirconium chemistry / E.-i. Negishi. – DOI 10.1039/B417134A // Dalton Trans. – 2005. – № 5. – P. 827-848.
78. 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. – DOI 10.1070/RC2012v081n06ABEH004225 // Russ. Chem. Rev. – 2012. – V. 81. – № 6. – P. 524-548.
79. Parfenova, L. V. Catalytic Systems Based on Cp_2ZrX_2 (X = Cl, H), Organoaluminum Compounds and Perfluorophenylboranes: Role of Zr,Zr- and Zr,Al-Hydride Intermediates in Alkene Dimerization and Oligomerization / L. V. Parfenova, P. V. Kovyazin, A. Kh. Bikmeeva [et al.] – DOI 10.3390/catal11010039 // Catalysts. – 2021. – V. 11. – P. 39.
80. Baldwin, S. M. Cationic Alkylaluminum-Complexed Zirconocene Hydrides: NMR-Spectroscopic Identification, Crystallographic Structure Determination, and Interconversion with Other Zirconocene Cations / S. M. Baldwin, J. E. Bercaw, L. M. Henling [et al.] – DOI 10.1021/ja1050428 // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – № 6. – P. 1805-1813.
81. Thorn M. G. Book of Abstracts. Advances in Polyolefins X / M. G. Thorn, S. P. Diefenbach; editors Santa Rosa, CA. – Blacksburg, VA, 2015. – P. 838-876.
82. Thorn M. G., Marcel L. Book SPE International Polyolefins conference / M. G. Thorn, L. Marcel; editors Houston, TX. – Bethel, CT, 2016. – P. 467-469.
83. Velthoen, M. E. Z. The Multifaceted Role of Methylaluminoxane in Metallocene-Based Olefin Polymerization Catalysis / M. E. Z. Velthoen, A. Muñoz-Murillo, A.

- Bouhmadi [et al.] – DOI 10.1021/acs.macromol.7b02169 // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51. – № 2. – P. 343-355.
84. Joshi, A. Catalyst Deactivation Processes during 1-Hexene Polymerization / A. Joshi, H. S. Zijlstra, S. Collins [et al.] – DOI 10.26434/chemrxiv.12081768.v1 // *ACS Catal.* – 2020. – V. 10. – № 13. – P. 7195-7206.
85. Busico, V. Hafnocenes and MAO: Beware of Trimethylaluminum / V. Busico, R. Cipullo, R. Pellecchia [et al.] – DOI 10.1021/ma900066n // *Macromolecules*. – 2009. – V. 42. – № 6. – P. 1789-1791.
86. Baldwin, S. M. Cationic Alkylaluminum-Complexed Zirconocene Hydrides as Participants in Olefin Polymerization Catalysis / S. M. Baldwin, J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger – DOI 10.1021/ja105040r // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 40. – P. 13969-13971.
87. Shao, H. Synthesis of low-molecular-weight poly- α -olefins using silicon-bridged zirconocene catalyst for lubricant basestock / H. Shao, R. Wang, H. Li [et al.] – DOI 10.1016/j.arabj.2018.07.003 // *Arab. J. Chem.* – 2018. – V. 13. – P. 2715-2721.
88. Dong, S. Q. Preparation and Characterization of Single-Component Poly- α -olefin Oil Base Stocks / S. Q. Dong, P. K. Mi, S. Xu [et al.] – DOI 10.1021/acs.energyfuels.9b02938 // *Energy Fuels*. – 2019. – V. 33. – № 10. – P. 9796-9804.
89. Hanifpour, A. Group IV diamine bis(phenolate) catalysts for 1-decene oligomerization / A. Hanifpour, N. Bahri-Laleh, M. Nekoomanesh-Haghighi [et al.] – DOI 10.1016/j.mcat.2020.111047 // *Mol. Catal.* – 2020. – V. 493. – P. 111047.
90. Pino, P. Asymmetric hydrooligomerization of propylene / P. Pino, P. Cioni, J. Wei. – DOI 10.1021/ja00254a052 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – № 20. – P. 6189-6191.
91. Eshuis, J. J. W. Catalytic olefin oligomerization and polymerization with cationic group IV metal complexes $[\text{Cp}_2^*\text{MMe}(\text{THT})]^+[\text{BPh}_4]^-$, M = Ti, Zr and Hf / J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, J. H. Teuben [et al.] – DOI 10.1016/0304-5102(90)85223-5 // *J. Mol. Catal.* – 1990. – V. 62. – № 3. – P. 277-287.

92. González-Hernández, R. Catalytic System for Homogeneous Ethylene Polymerization Based on Aluminohydride-Zirconocene Complexes / R. González-Hernández, J. Chai, R. Charles [et al.] – DOI 10.1016/0304-5102(90)85223-5 // *Organometallics*. – 2006. – V. 25. – № 22. – P. 5366-5373.
93. Kaminsky, W. Stereospecific oligo- and polymerization with metallocene catalysts / W. Kaminsky. – DOI 10.1002/masy.19950890121 // *Macromol. Symp.* – 1995. – V. 89. – № 1. – P. 203-219.
94. Erker, G. Preparation and catalytic application of a novel very rigid group 4 ansa-metallocene system / G. Erker, C. Psiorz, R. Fröhlich [et al.] – DOI 10.1016/0040-4020(94)01124-I // *Tetrahedron*. – 1995. – V. 51. – № 15. – P. 4347-4358.
95. Janiak, C. α -olefin oligomers with narrow molar mass distributions from zirconocene/methylaluminumoxane catalysts - An examination of the structure-reactivity relationship / C. Janiak, K. C. H. Lange, P. Marquardt. – DOI 10.1002/marc.1995.030160902 // *Macromol. Rapid Commun.* – 1995. – V. 16. – № 9. – P. 643-650.
96. Michelotti, M. Ethylene/ α -olefins cooligomerization versus copolymerization by zirconocene catalysts / M. Michelotti, A. Altomare, F. Ciardelli [et al.] – DOI 10.1016/0032-3861(96)00281-9 // *Polymer*. – 1996. – V. 37. – № 22. – P. 5011-5016.
97. de Boer, E. J. M. Phospholyl catalysts for olefin polymerization / E. J. M de Boer, I. J. Gilmore, F. M. Korndorffer [et al.] – DOI 10.1016/S1381-1169(97)00170-2 // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 1998. – V. 128. – № 1-3. – P. 155-165.
98. Dreier, T. 2-Hetaryl-Substituted Bis(indenyl)zirconium Complexes as Catalyst Precursors for Elastomeric Polypropylene Formation / T. Dreier, G. Erker, R. Fröhlich [et al.] – DOI 10.1021/om0000313 // *Organometallics*. – 2000. – V. 19. – № 20. – P. 4095-4103.
99. Jödicke, T. Conformational Features of Group-4 ansa-Metallocenes with Long $(\text{CH}_2)_n$ - Chains Connecting Their Cyclopentadienyl Ligands / T. Jödicke, F. Menges, G. Kehr [et al.] – DOI 10.1002/1099-0682(200108)2001:8<2097::AID-EJIC2097>3.0.CO;2-L // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – V. 2001. – № 8. – P. 2097-2106.

100. Panin, A. N. Triisobutylaluminum as a component of a cocatalyst system and as an effective cocatalyst for olefin polymerization derived from dimethylated zirconocenes / A. N. Panin, Z. M. Dzhabieva, P. M. Nedorezova [et al.] – DOI 10.1002/pola.1169 // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2001. – V. 39. – № 11. – P. 1915-1930.
101. Wang, M. Regioselective trimeric cyclization of propylene to substituted cyclopentanes catalyzed by zirconocene complexes / M. Wang, H. Zhu, M. Qian [et al.] – DOI 10.1016/S0926-860X(01)00573-7 // Appl. Catal. A: Gen. – 2001. – V. 216. – № 1-2. – P. 131-136.
102. Resconi, L. Olefin polymerization at bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium and -hafnium centers: chain-transfer mechanisms / L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano [et al.] – DOI 10.1021/ja00029a035 // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – № 3. – P. 1025-1032.
103. Resconi, L. Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts / L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait [et al.] – DOI 10.1021/cr9804691 // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – № 4. – P. 1253-1346.
104. Bochmann, M. Reaction of AlR_3 with $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$: Facile Degradation of $[B(C_6F_5)_4]^-$ by Transient $"[AlR_2]^+"$ / M. Bochmann, M. J. Sarsfield. – DOI 10.1021/om980400j // Organometallics. – 1998. – V. 17. – № 26. – P. 5908-5912
105. Bolton, P. D. Synthesis and Ethylene Polymerization Capability of Metallocene-like Imido Titanium Dialkyl Compounds and Their Reactions with Al^iBu_3 / P. D. Bolton, N. Adams, E. Clot [et al.] – DOI 10.1021/om0606136 // Organometallics. – 2006. – V. 25. – № 23. – P. 5549-5565.
106. Janiak, C. ^{19}F NMR Investigations of the Reaction of $B(C_6F_5)_3$ with Different Tri(alkyl)aluminum Compounds / C. Janiak, P.-G. Lassahn. – DOI 10.1002/masy.200690067 // Macromol. Symp. – 2006. – V. 236. – № 1. – P. 54-62.
107. Bryliakov, K. P. Activation of $rac\text{-}Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ by Methylalumoxane Modified by Aluminum Alkyls: An EPR Spin-Probe, 1H NMR, and Polymerization Study / K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, V. N. Panchenko [et al.] – DOI 10.1002/macp.200500443 // Macromol. Chem. Phys. – 2006. – V. 207. – № 3. – P. 327-335.

108. Babushkin, D. E. Modification of Methylaluminoxane-Activated *ansa*-Zirconocene Catalysts with Triisobutylaluminum-Transformations of Reactive Cations Studied by NMR Spectroscopy / D. E. Babushkin, H. H. Brintzinger. – DOI 10.1002/chem.200601801 // Chem. Eur. J. – 2007. – V. 13. – № 18. – P. 5294-5299.
109. Zaccaria, F. Methylaluminoxane's Molecular Cousin: A Well-defined and "Complete" Al-Activator for Molecular Olefin Polymerization Catalysts / F. Zaccaria, C. Zuccaccia, R. Cipullo [et al.] – DOI 10.1021/acscatal.0c05696 // ACS Catal. – 2021. – V. 11. – № 8. – P. 4464-4475.
110. Urciuoli, G. Hydrocarbon Soluble, Molecular and Complete" Al-Cocatalyst for High Temperature Olefin Polymerization / G. Urciuoli, F. Zaccaria, C. Zuccaccia [et al.] – DOI 10.3390/polym15061378 // Polymers. – 2023. – V. 15. – № 6. – P. 1378.
111. Nanda, R. K. Dicyclopentadienylzirconium Diborohydride / R. K. Nanda, M. G. H. Wallbridge. – DOI 10.1021/ic50022a039 // Inorg. Chem. – 1964. – V. 3. – № 12. – P. 1798-1798.
112. James, B. D. Reactions of Lewis bases with tetrahydroborate derivatives of the Group IVa elements. Preparation of new zirconium hydride species / B. D. James, R. K. Nanda, M. G. H. Walbridge. – DOI 10.1021/ic50057a009 // Inorg. Chem. – 1967. – V. 6. – № 11. – P. 1979-1983.
113. Сасновская, В. Д. Гидридоалюмогидрид бисциклопентадиенилциркония (IV), его реакция с дибораном и синтез $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{BH}_4)\{\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2\}]$ / В. Д. Сасновская, Л. В. Титов, В. Я. Росоловский // Изв. АН. Сер. хим. – 1984. – № 6. – С. 1408-1412.
114. Wailes, P. C. Hydrido complexes of zirconium I. Preparation / P. C. Wailes, H. Weigold. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)80281-8 // J. Organomet. Chem. – 1970. – V. 24. – № 2. – P. 405-411.
115. Wailes, P. C. Reaction of dicyclopentadienylzirconium dihydride with trimethylaluminium. Formation of a novel hydride containing both Zr-H-Zr and Zr-H-Al / P. C. Wailes, H. Weigold, A. P. Bell. – DOI 10.1021/ic50057a009 // J. Organomet. Chem. – 1972. – V. 43. – № 2. – P. 29-31.

116. Parfenova, L. V. Mechanism of Cp_2ZrCl_2 -catalyzed olefin hydroalumination by alkylalanes / L. V. Parfenova, S. V. Pechatkina, L. M. Khalilov [et al.] – DOI 10.1007/s11172-005-0254-z // Russ. Chem. Bull. – 2005. – V. 54. – № 2. – P. 316-327.
117. Parfenova, L. V. New effective reagent $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{ClAlEt}_2]_2$ for alkene hydrometallation / L. V. Parfenova, R. F. Vil'danova, S. V. Pechatkina [et al.] – DOI 10.1016/j.jorganchem.2007.04.007 // J. Organomet. Chem. – 2007. – V. 692. – № 16. – P. 3424-3429.
118. Parfenova, L. V. Reactions of bimetallic Zr,Al- hydride complexes with methylaluminoxane: NMR and DFT study / L. V. Parfenova, P. V. Kovyazin, T. V. Tyumkina [et al.] – DOI 10.1016/j.jorganchem.2017.09.012 // J. Organomet. Chem. – 2017. – V. 851. – P. 30-39.
119. Shoer, L. I. Mixed-metal hydride complexes containing Zr-H-Al bridges. synthesis and relation to transition-metal-catalyzed reactions of aluminum hydrides / L. I. Shoer, K. I. Gell, J. Schwartz. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)82126-9 // J. Organomet. Chem. – 1977. – V. 136. – № 2. – P. 19-22.
120. Siedle, A. R. Solvolysis of dimethylzirconocene by trialkylaluminum compounds / A. R. Siedle, R. A. Newmark, J. N. Schroepfer [et al.] – DOI 10.1021/om00048a013 // Organometallics. – 1991. – V. 10. – № 2. – P. 400-404.
121. Khan, K. Hydride-Bridged Heterobimetallic Complexes of Zirconium and Aluminum / K. Khan, C. L. Raston, J. E. McGrady [et al.] – DOI 10.1021/om970141i // Organometallics. – 1997. – V. 16. – № 15. – P. 3252-3254.
122. Etkin, N. The Zirconocene Dihydride-Alane Adducts $[(\text{Cp}^{\prime})_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2]_3\text{Al}$ and $[(\text{Cp}^{\prime})_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2]_2\text{AlH}$ ($\text{Cp}^{\prime} = \text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4$) / N. Etkin, D. W. Stephan. – DOI 10.1021/om970849x // Organometallics. – 1998. – V. 17. – № 4. – P. 763-765.
123. Lobkovskii, E. B. Structural chemistry of titanium and aluminium bimetallic hydride complexes: III. Synthesis, molecular structure and catalytic properties of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\mu_2\text{-H})_2\text{Al}(\mu_2\text{-H})(\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu_2\text{-H})]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ / E. B. Lobkovskii, G. L. Soloveichik, A. I. Sizov, B. M. Bulychev. – DOI 10.1016/0022-328X(85)87062-5 // J. Organomet. Chem. – 1985. – V. 280. – P. 53-66.

124. Bel'sky, V. K. Structural chemistry of titanium and aluminium bimetallic hydride complexes: IV. Molecular structures and catalytic properties of $\{[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]_2\text{Ti}(\mu_2\text{-H})_2\text{Al}(\text{H})(\mu_2\text{-H})\}_2$ and $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]_2\text{Ti}(\mu_2\text{-H})_2\text{Al}(\text{H})(\mu_2\text{-H})_2\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]_2$ / V. K. Bel'sky, A. I. Sizov, B. M. Bulychev [et al.] – DOI 10.1016/0022-328X(85)87063-7 // J. Organomet. Chem. – 1985. – V. 280. – № 1. – P. 67-80.
125. Sizov, A. I. Synthesis and properties of unsolvated bis(cyclopentadienyl)titanium alumohydride. Structure of $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\mu\text{-H})]_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\mu\text{-H}_2)\text{Al}_3(\mu\text{-H}_4)(\text{H})]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ a 12-nuclear titanium aluminum hydride complex with a short Al-Al bond length, and refined structure of LiAlEt_4 / A. I. Sizov, T. M. Zvukova, B. M. Bulychev [et al.] – DOI 10.1016/S0022-328X(00)00159-5 // J. Organomet. Chem. – 2000. – V. 603. – № 2. – P. 167-173.
126. Wehmschulte, R. J. Reaction of cyclopentadienyl zirconium derivatives with sterically encumbered arylaluminum hydrides: X-ray crystal structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{H})\text{Zr}(\mu_2\text{-H})_2\text{Al}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Bu}^t_3$ / R. J. Wehmschulte, P. P. Power. – DOI 10.1016/S0277-5387(99)00011-X // Polyhedron. – 1999. – V. 18. – № 13. – P. 1885-1888.
127. Sizov, A. I. Aluminium zirconium (+3 and +4) heterometallic hydrido complexes of compositions $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-H})\text{AlCl}_2$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2]_3\text{Al}$ / A. I. Sizov, T. Zvukova, V. Belsky [et al.] – DOI 10.1016/S0022-328X(00)00564-7 // J. Organomet. Chem. – 2001. – V. 619. – P. 36-42.
128. Sizov, A. I. Transition metal-catalyzed reduction of Zr^{IV} in $\text{Cp}_2\text{ZrX}_2\text{-LiAlH}_4$ and $\text{Cp}_2\text{ZrX}_2\text{-AlH}_3$ (X=Cl, Br, I) systems: Structural study of resulting zirconocene (III) aluminum hydride complexes / A. I. Sizov, T. Zvukova, A. V. Khvostov [et al.] – DOI 10.1016/S0022-328X(03)00597-7 // J. Organomet. Chem. – 2003. – V. 681. – P. 167-173.
129. Sizov, A. I. Heterometallic $(\text{Zr}^{\text{III}})_2\text{-Al}$ hydrides $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-H})](\mu\text{-H})_2\text{AlX}_2$ (X = Cl or Br): preparative synthesis and reactivity. Molecular structure of $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-Cl})](\mu\text{-H})_2\text{AlCl}_2$ / A. I. Sizov, T. Zvukova, A. V. Khvostov [et al.] – DOI 10.1007/s11172-006-0146-x // Russ. Chem. Bull. – 2005. – V. 54. – № 11. – P. 2496-2501.

130. Yang, X. Cationic Metallocene Polymerization Catalysts. Synthesis and Properties of the First Base-Free Zirconocene Hydride / X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks. – DOI 10.1002/anie.199213751 // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1992. – V. 31. – № 10. – P. 1375-1377.
131. Yang, X. Cationic Zirconocene Olefin Polymerization Catalysts Based on the Organo-Lewis Acid Tris(pentafluorophenyl)borane. A Synthetic, Structural, Solution Dynamic, and Polymerization Catalytic Study / X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks. – DOI 10.1021/ja00101a022 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – № 22. – P. 10015-10031.
132. Spence, R. E. von H. Competing Pathways in the Reaction of Bis(pentafluorophenyl)borane with Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconium: Methane Elimination versus Methyl-Hydride Exchange and an Example of Pentacoordinate Carbon / R. E. von H. Spence, D. J. Parks, W. E. Piers [et al.] – DOI 10.1002/anie.199512301 // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34. – № 11. – P. 1230-1233.
133. Spence, R. E. von H. Mechanistic Aspects of the Reactions of Bis(pentafluorophenyl)borane with the Dialkyl Zirconocenes Cp_2ZrR_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$, CH_2SiMe_3 , and $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) / R. E. von H. Spence, W. E. Piers, Y. Sun. – DOI 10.1021/om9802313 // *Organometallics*. – 1998. – V. 17. – № 12. – P. 2459-2469.
134. Sun, Y. Intramolecular Ion-Ion Interactions in Zwitterionic Metallocene Olefin Polymerization Catalysts Derived from "Tucked-In" Catalyst Precursors and the Highly Electrophilic Boranes $\text{XB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{C}_6\text{F}_5$) / Y. Sun, R. E. von H. Spence, W. E. Piers [et al.] – DOI 10.1021/ja970140h // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – № 22. – P. 5132-5143.
135. Arndt, P. Reactions of Titanium and Zirconium Derivatives of Bis(trimethylsilyl)acetylene with Tris(pentafluorophenyl)borane: A Titanium(III) Complex of an Alkynylboranate / P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg [et al.] – DOI 10.1002/anie.200390364 // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – № 12. – P. 1414-1418.

136. Arndt, P. Formation of Zirconocene Fluoro Complexes: No Deactivation in the Polymerization of Olefins by the Contact-Ion-Pair Catalysts $[\text{Cp}'_2\text{ZrR}]^+[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ / P. Arndt, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn [et al.] – DOI 10.1002/anie.200600361 // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – № 25. – P. 4195-4198.
137. Al-Humydi, A. Propene polymerization using *ansa*-metallocenium ions: Catalyst deactivation processes during monomer consumption and molecular structures of the products formed / A. Al-Humydi, J. C. Garrison, M. Mohammed [et al.] – DOI 10.1016/j.poly.2005.02.005 // *Polyhedron*. – 2005. – V. 24. – № 11. – P. 1234-1249.
138. Bryliakov, K. P. Formation and Structures of Hafnocene Complexes in MAO- and $\text{AlBu}^i_3/\text{CPh}_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Activated Systems / K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, A. Z. Voskoboynikov [et al.] – DOI 10.1021/om800664p // *Organometallics*. – 2008. – V. 27. – № 23. – P. 6333-6342.
139. Comparán-Padilla, V. E. Evaluation of catalyst leaching in silica supported zirconocene alumino hydride catalysts / V. E. Comparán-Padilla, C. M. Pérez-Berúmen, G. Cadenas-Pliego [et al.] – DOI 10.1002/cjce.22773 // *The Can. J. Chem. Eng.* – 2017. – V. 95. – № 6. – P. 1124-1132.
140. González, R. Heterogeneous Polymerization of Ethylene and 1-Hexene with $\text{Me}_3\text{SiCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/\text{SiO}_2$ Activated with MAO / R. González, E. Morales, M. García [et al.] – DOI 10.1002/masy.200950913 // *Macromol. Symp.* – 2009. – V. 283-284. – № 1. – P. 96-102.
141. Padilla-Gutiérrez, B. Zirconocene Aluminohydride-Methylaluminumoxane Clathrates for Ethylene Polymerization in Slurry / B. Padilla-Gutiérrez, C. Ventura-Hunter, M. García-Zamora [et al.] – DOI 10.1002/masy.201600139 // *Macromol. Symp.* – 2017. – V. 374. – № 1. – P. 1600139.
142. Negishi, Ei.-i. A novel zirconium-catalyzed hydroalumination of olefins / Ei.-i. Negishi, T. Yoshida. – DOI 10.1016/S0040-4039(00)92757-6 // *Tetrahedron Lett.* – 1980. – V. 21. – № 16. – P. 1501-1504.
143. Chirik, P. J. Cyclopentadienyl and Olefin Substituent Effects on Insertion and β -Hydrogen Elimination with Group 4 Metallocenes. Kinetics, Mechanism, and Thermodynamics for Zirconocene and Hafnocene Alkyl Hydride Derivatives / P. J.

Chirik, J. E. Bercaw. – DOI 10.1021/om0580351 // *Organometallics*. – 2005. – V. 24. – № 22. – P. 5407-5423.

144. Asakura, T. Carbon-13 NMR spectral assignment of five polyolefins determined from the chemical shift calculation and the polymerization mechanism / T. Asakura, M. Demura, Y. Nishiyama. – DOI 10.1021/ma00009a033 // *Macromolecules*. – 1991. – V. 24. – № 9. – P. 2334-2340.

145. Nifant'ev, I. E. The catalytic behavior of heterocenes activated by TIBA and MMAO under a low Al/Zr ratios in 1-octene polymerization / I. E. Nifant'ev, A. A. Vinogradov, A. A. Vinogradov [et al.] – DOI 10.1016/j.apcata.2018.12.006 // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2019. – V. 571. – P. 12-24.

146. Babu, G. N. Microstructure of Poly(1-hexene) Produced by ansa-Zirconocenium Catalysis / G. N. Babu, R. A. Newmark, J. C. W. Chien. – DOI 10.1021/ma00090a037 // *Macromolecules*. – 1994. – V. 27. – № 12. – P. 3383-3388.

147. Ahmadjo, S. Preparation of ultra high molecular weight amorphous poly(1-hexene) by a Ziegler-Natta catalyst / S. Ahmadjo. – DOI 10.1002/pat.3828 // *Polym. Adv. Technol.* – 2016. – V. 27. – № 11. – P. 1523-1529.

148. Yan, Y. Study on the synthesis of hexene-1 catalyzed by Ziegler-Natta catalyst and polyhexene-1 applications / Y. Yan, D. Wang, S. He [et al.] – DOI 10.1515/epoly-2019-0054 // *e-Polymers*. – 2019. – V. 19. – № 1. – P. 511-518.

149. Xiao, A. Recent research progress in influence of the ansa-zirconcene catalytic system on the polypropylene microstructure / A. Xiao, L. Wang, Q. Liu, [et al.] – DOI 10.1163/156855507781505165 // *Des. Monomers Polym.* – 2007. – V. 10. – № 4. – P. 281-295.

150. Kovyazin, P. V. Ti Group Metallocene-Catalyzed Synthesis of 1-Hexene Dimers and Tetramers / P. V. Kovyazin, A. Kh. Bikmeeva, D. N. Islamov [et al.] – DOI 10.3390/molecules26092775 // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – № 9. – P. 2775.

151. Parfenova, L. V. Bimetallic Zr,Zr-Hydride Complexes in Zirconocene Catalyzed Alkene Dimerization / L. V. Parfenova, P. V. Kovyazin, A. Kh. Bikmeeva. – DOI 10.3390/molecules25092216 // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – P. 2216.

152. Shao, H. Preparation of Lubricant Base Stocks with High Viscosity Index through 1-Decene Oligomerization Catalyzed by Alkylaluminum Chloride Promoted by Metal Chloride / H. Shao, X. Gu, R. Wang [et al.] – DOI 10.1021/acs.energyfuels.9b04104 // Energy Fuels. – 2020. – V. 34. – № 2. – P. 2214-2220.
153. Zhao, R. Structure and Properties of Poly- α -olefins Containing Quaternary Carbon Centers / R. Zhao, P. Mi, S. Xu [et al.] – DOI 10.1021/acsomega.9b04361 // ACS Omega. – 2020. – V.5. – № 16. – P. 9142-9150.
154. 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. – DOI 10.1016/S0009-2614(97)01206-2 // Chem. Phys. Lett. – 1997. – V. 281. – № 1. – P. 151-156.
155. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. – DOI 10.1103/PhysRevLett.77.3865 // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – № 18. – P. 3865-3868.
156. Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Rev. D.01 / M. J. Frisch et al. - Wallingford, CT, USA, 2009.
157. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone. – DOI 10.1063/1.478522 // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110. – № 13. – P. 6158-6170.
158. Andrae, D. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements / D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg [et al.] – DOI 10.1007/BF01114537 // Theor. Chim. Acta. – 1990. – V. 77. – № 2. – P. 123-141.
159. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs. – DOI 10.1039/B508541A // Phys. Chem. – 2005. – V. 7. – № 18. – P. 3297-3305.
160. Rocchigiani, L. Probing the interactions between all components of the catalytic pool for homogeneous olefin polymerisation by diffusion NMR spectroscopy / L. Rocchigiani, V. Busico, A. Pastore [et al.] – DOI 10.1039/C3DT00041A // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – № 25. – P. 9104-9111.

161. Claridge T. D. W. Chapter 8 - Correlations through space: The nuclear Overhauser effect. *Tetrahedron Organic Chemistry Series* / T. D. W. Claridge. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – V. 27. – P. 247-302. – ISBN 978-0-08-099986-9.
162. Hassinen A. Solution NMR Toolbox for Colloidal Nanoparticles. *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience* / A. Hassinen, J. C. Martins, Z. Hens; editors C. de Mello Donegá. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. – P. 273-293. – ISBN 978-3-662-44822-9.
163. Ghiotto, F. Probing the Structure of Methylalumoxane (MAO) by a Combined Chemical, Spectroscopic, Neutron Scattering, and Computational Approach / F. Ghiotto, C. Pateraki, J. Tanskanen [et al.] – DOI 10.1021/om4002878 // *Organometallics*. – 2013. – V. 32. – № 11. – P. 3354-3362.
164. Talsi, E. P. The metallocene/methylaluminoxane catalysts formation: EPR spin probe study of Lewis acidic sites of methylaluminoxane / E. P. Talsi, N. V. Semikolenova [et al.] – DOI 10.1016/S1381-1169(98)00194-0 // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 1999. – V. 139. – № 2. – P. 131-137.
165. Zaccaria, F. On the Nature of the Lewis Acidic Sites in "TMA-Free" Phenol-Modified Methylaluminoxane / F. Zaccaria, C. Zuccaccia, R. Cipullo [et al.] – DOI 10.1002/ejic.201901035 // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – V. 2020. – № 11-12. – P. 1088-1095.
166. Zijlstra, H. S. Modifying methylalumoxane via alkyl exchange / H. S. Zijlstra, A. Joshi, M. Linnolahti [et al.] – DOI 10.1039/C8DT04242J // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – № 48. – P. 17291-17298.
167. Pankratyev, E. Y. DFT and Ab Initio Study on Mechanism of Olefin Hydroalumination by $XAlBu^i_2$ in the Presence of Cp_2ZrCl_2 Catalyst. II. Olefin Interaction with Catalytically Active Centers / E. Y. Pankratyev, T. V. Tyumkina, L. V. Parfenova [et al.] – DOI 10.1021/om200518h // *Organometallics*. – 2011. – V. 30. – № 22. – P. 6078-6089.
168. Gao, Y. Pyridylamido Bi-Hafnium Olefin Polymerization Catalysis: Conformationally Supported Hf···Hf Enchainment Cooperativity / Y. Gao, A. R.

Mouat, A. Motta [et al.] – DOI 10.1021/acscatal.5b00788 // ACS Catal. – 2015. – V. 5. – № 9. – P. 5272-5282.

169. Li, H. Coordination Copolymerization of Severely Encumbered Isoalkenes with Ethylene: Enhanced Enchainment Mediated by Binuclear Catalysts and Cocatalysts / H. Li, L. Li, D. J. Schwartz [et al.] – DOI 10.1021/ja052995x // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – № 42. – P. 14756-14768.

170. Li, H. Nuclearity and cooperativity effects in binuclear catalysts and cocatalysts for olefin polymerization / H. Li, T. J. Marks. – DOI 10.1073/pnas.0603396103 // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. – 2006. – V. 103. – № 42. – P. 15295-15302.

171. Yang, X. Cationic Metallocene Polymerization Catalysts. Synthesis and Properties of the First Base-Free Zirconocene Hydride / X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks. – DOI 10.1002/anie.199213751 // Angew. Chem. Int. Ed. – 1992. – V. 31. – № 10. – P. 1375-1377.

172. Tyumkina, T. V. Chain and cluster models of methylaluminumoxane as activators of zirconocene hydride, alkyl and metallacyclopropane intermediates in alkene transformations / T. V. Tyumkina, D. N. Islamov, P. V. Kovyazin [et al.] – DOI 10.1016/j.mcat.2021.111768 // Mol. Catal. – 2021. – V. 512. – P. 111768.

173. Chen, D. A 1-dodecanethiol-based phase transfer protocol for the highly efficient extraction of noble metal ions from aqueous phase / D. Chen, P. Cui, H. Cao [et al.] – DOI 10.1016/j.jes.2014.07.028 // J. Environ Sci. – 2015. – V. 29. – P. 146-150.

174. Denayer, J. Comparative study of copper surface treatment with self-assembled monolayers of aliphatic thiol, dithiol and dithiocarboxylic acid / J. Denayer, J. Delhalle, Z. Mekhalif. – DOI 10.1016/j.jelechem.2009.09.028 // J. Electroanal. Chem. – 2009. – V. 637. – № 1. – P. 43-49.

175. Holmlin, R. E. Electron Transport through Thin Organic Films in Metal-Insulator-Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers / R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinyc [et al.] – DOI 10.1021/ja004055c // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – № 21. – P. 5075-5085.

176. Urcuyo, R. Aromatic and Aliphatic Thiol Self-Assembled Monolayers on Au: Anchoring and Delivering Copper Species / R. Urcuyo, E. Cortés, A. A. Rubert [et al.]

– DOI 10.1021/jp207875g // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115. – № 50. – P. 24707-24717.

177. Goswami, N. Mechanistic exploration and controlled synthesis of precise thiolate-gold nanoclusters / N. Goswami, Q. Yao, T. Chen [et al.] – DOI 10.1016/j.ccr.2016.09.001 // Coord. Chem. Rev. – 2016. – V. 329. – P. 1-15.

178. Yeh, Y.-C. Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology / Y.-C. Yeh, B. Creran, V. M. Rotello. – DOI 10.1039/C1NR11188D // Nanoscale. – 2012. – V. 4. – № 6. – P. 1871-1880.

179. Rambukwella, M. Ligand Structure Determines Nanoparticles' Atomic Structure, Metal-Ligand Interface and Properties / M. Rambukwella, N. A. Sakthivel, J. H. Delcamp [et al.] – DOI 10.3389/fchem.2018.00330 // Front. Chem. – 2018. – V. 6. – P. 1-17.

180. Hoyle, C. E. Thiol-Ene Click Chemistry / C. E. Hoyle, C. N. Bowman. – DOI 10.1002/anie.200903924 // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – V. 49. – № 9. – P. 1540-1573.

181. Lowe, A. B. Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis / A. B. Lowe. – DOI 10.1039/B9PY00216B // Polym. Chem. – 2010. – V. 1. – № 1. – P. 17-36.

182. Maurya, C. K. Phosphorus Pentasulfide Mediated Conversion of Primary Carbamates into Thiols / C. K. Maurya, P. K. Gupta. – DOI 10.1055/s-0036-1589026 // Synlett. – 2017. – V. 28. – № 13. – P. 1649-1651.

183. Snow, A. W. Conversion of Alcohols to Thiols via Tosylate Intermediates / A. W. Snow, E. E. Foos. – DOI 10.1055/s-2003-37650 // Synthesis. – 2003. – № 4. – P. 0509-0512.

184. Wardell, J. L. Preparation of thiols. The Thiol Group / J. L. Wardell; editor S. Patai. – Great Britain, John Wright & Sons Ltd., at the Stonebridge Press: Bristol. 1974. – V. 1. – P. 163-269. – ISBN 9780470771310.

185. Dzhemilev, U. M. Synthesis and transformations of metallocycles / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, M. N. Azhgaliev [et al.] – DOI 10.1007/BF00695822 // Russ. Chem. Bull. – 1994. – V. 43. – № 2. – P. 255-257.

186. Dzhemilev, U. M. Nontraditional approach to the synthesis of 3-substituted tetrahydrothiophenes and tetrahydroselenophenes / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, A. P. Zolotarev [et al.] – DOI 10.1007/BF00957191 // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. – 1989. – V. 38. – № 6. – P. 1324-1324.
187. Bajgur, C. S. Synthesis, structural characterization, and electrochemistry of [1]metallocenophane complexes, $[\text{Si}(\text{alkyl})_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{MCl}_2$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ / C. S. Bajgur, W. Tikkanen, J. L. Petersen. – DOI 10.1021/ic00210a015 // Inorg. Chem. – 1985. – V. 24. – № 16. – P. 2539-2546.
188. Piccolrovazzi, N. Electronic effects in homogeneous indenylzirconium Ziegler-Natta catalysts / N. Piccolrovazzi, P. Pino, G. Consiglio [et al.] – DOI 10.1021/om00162a022 // Organometallics. – 1990. – V. 9. – № 12. – P. 3098-3105.
189. Mills, R. Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45.deg. / R. Mills. – DOI 10.1021/j100624a025 // J. Phys. Chem. – 1973. – V. 77. – № 5. – P. 685-688.
190. Chen, H. C. Diffusion of crown ethers in alcohols / H. C. Chen, S. H. Chen. – DOI 10.1021/j150665a063 // J. Phys. Chem. – 1984. – V. 88. – № 21. – P. 5118-5121.
191. Zuccaccia, C. NOE and PGSE NMR Spectroscopic Studies of Solution Structure and Aggregation in Metallocenium Ion-Pairs / C. Zuccaccia, N. G. Stahl, A. Macchioni [et al.] – DOI 10.1021/ja0387296 // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – № 5. – P. 1448-1464.
192. 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. – DOI 10.1007/s11172-005-0329-x // Russ. Chem. Bull. – 2005. – V. 54. – № 3. – P. 820-826.
193. Ditchfield, R. Self-consistent perturbation theory of diamagnetism / R. Ditchfield. – DOI 10.1080/00268977400100711 // Mol. Phys. – 1974. – V. 27. – № 4. – P. 789-807.
194. Wolinski, K. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations / K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay. –

DOI 10.1021/ja00179a005 // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. – № 23. – P. 8251-8260.

195. Schuchardt, K. L. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences / K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen [et al.] – DOI 10.1021/ci600510j // J. Chem. Inf. Model. – 2007. – V. 47. – № 3. – P. 1045-1052.

196. Matsu-Ura, T. Guerbet Reaction of Primary Alcohols Leading to β -Alkylated Dimer Alcohols Catalyzed by Iridium Complexes / T. Matsu-Ura, S. Sakaguchi, Y. Obora [et al.] – DOI 10.1021/jo061400t // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71. – № 21. – P. 8306-8308.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АОС – алюминийорганические соединения

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

КССВ (J) – константа спин-спинового взаимодействия

м.д. – миллионная доля

ХС – химический сдвиг

МАО – метилалюмоксан

ММАО-12 – модифицированный метилалюмоксан тип 12, $-\text{[(CH}_3\text{)}_{0,95}(\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{)]}_{0,05}\text{AlO}]_x-$, GAS № 206451-54-9

PDI – polydispersity index (индекс полидисперсности или дисперсность)

РСА – рентгеноструктурный анализ

ИК – оптическая спектроскопия в инфракрасной области

ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

DFT – density functional theory (теория функционала плотности)

TON – turnover number (число оборотов)

TOF – turnover frequency (частота оборотов)

COSY – correlated spectroscopy (гомоядерная корреляционная спектроскопия)

EXSY – exchange spectroscopy (обменная корреляционная спектроскопия)

NOESY – nuclear Overhauser effect spectroscopy (спектроскопия на основе эффекта Оверхаузера)

EXSY – exchange spectroscopy (обменная спектроскопия) HSQC – heteronuclear single quantum coherence (гетероядерная корреляционная спектроскопия)

HMBC – heteronuclear multiple bond correlation (гетероядерная корреляционная спектроскопия через несколько связей)

DOSY – diffusion-ordered NMR spectroscopy (диффузионная спектроскопия)

THI – (η^5 -4,5,6,7-тетрагидроинденил)

EVI – этилиден-1,2- бис(η^5 -1-инденил)

SBI – диметилсилилбис(η^5 -1-инденил)

ЕВНТИ –этилиден-1,2- бис(η^5 -4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)

ТГФ – тетрагидрофуран

Ср – η^5 -циклопентадиенил

СрМе – η^5 -метилциклопентадиенил

Ср* – η^5 -пентаметилциклопентадиенил

Ind – η^5 -инденил

Flu – η^5 -флуоренил

L – лиганд

Me – метил

Et – этил

Bu – бутил

Ph – фенил

ТЕМРО – (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил