

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)).

Научный руководитель: **Парфенова Людмила Вячеславовна**
доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией органического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные
оппоненты: **Белкова Наталия Викторовна**
доктор химических наук, профессор РАН, заместитель директора по научной работе, руководитель отдела металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Сулов Дмитрий Сергеевич
доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» (ИГУ)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова), г. Москва

Защита диссертации состоится «17» апреля 2024 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141 (ИНК УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347)2356066. E-mail: dissovetioh@gmail.com.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141.

С текстом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ufaras.ru) по адресу: http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2023/12/2023_BikmeevaAH_Dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02,
доктор химических наук, профессор

Шарипов Г.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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) и т.д. Интересной представляется стратегия олигомеризации алкенов (бутена-1, гексена-1), синтезированных из растительного возобновляемого сырья, для получения высокоэффективного реактивного и дизельного топлива.

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.

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», РНФ № 19-73-10122 «Разработка эффективных стерео- и энантиоселективных методов олигомеризации алкенов с целью получения практически важных блок-синтонов биологически активных соединений и стабилизаторов наночастиц», РНФ № 22-23-00818 «Гидридные комплексы переходных металлов – эффективные катализаторы и активные интермедиаты реакций димеризации и олигомеризации алкенов», РНФ № 23-73-00024 «S- и N-

функционализованные олигомеры алкенов: синтез и создание новых материалов для нано- и супрамолекулярной химии».

Степень разработанности темы. η^5 -Комплексы металлов IV подгруппы зарекомендовали себя как эффективные катализаторы реакций ди-, олиго- и полимеризации алкенов, гидро-, карбо- и циклометаллирования олефинов и ацетиленов. 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. Использование комплексов других переходных металлов приводит, прежде всего, к изменению региоселективности реакции. 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. В этих процессах гидриды металлов могут выступать в качестве доминирующих реакционных центров. 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: $HAiBu^i_2, ClAlMe_2, ClAlEt_2, ClAlBu^i_2, AlMe_3, AlEt_3, AlBu^i_3$) и активаторов (метилалюмоксан, $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$, $B(C_6F_5)_3$) в реакциях димеризации и олигомеризации терминальных алкенов $CH_2=CH-R$ ($R = Bu^n, Hex^n, Oct^n, Bu^i, CH_2Ph, Ph$).

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

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

Научная новизна. Разработаны каталитические системы $Cp_2ZrCl_2-HAlBu^i_2$ -активатор и $[Cp_2ZrH_2]_2-ClAlR_2$ ($R = Me, Et, Bu^i$)-активатор (метилалюмоксан, $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ или $B(C_6F_5)_3$), позволяющие получать димеры алкенов с выходом до 98%.

Впервые показано, что в системах Cp_2ZrY_2 ($Y = H, Cl$)- $XAlR_2$ ($X = H, Cl; R = Me, Et, Bu^i; X = R = Me, Et, Bu^i$)-активатор (метилалюмоксан, $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ или $B(C_6F_5)_3$) образуются биметаллические Zr,Zr- гидридные комплексы с $[(L_2Zr)_2H_3]$ -каркасом – предшественники каталитически активных центров реакции димеризации.

Разработан однореакторный метод получения тетрамеров гексена-1 – продуктов димеризации димеров 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.

С использованием метода диффузионно-упорядоченной спектроскопии (DOSY) и спектроскопии кросс-корреляции фотонов показана возможность образования в каталитических системах Cp_2ZrCl_2 - HAlBu^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 $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ - 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 (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 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 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$; $\text{X} = \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$)-активатор.

Разработаны каталитические системы на основе η^5 -комплексов переходных металлов, АОС и активаторов, позволяющие получать димеры алкенов с высоким выходом и селективностью. Разработан однореакторный метод получения тетрамеров гексена-1 в каталитической системе Cp_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)- XAlBu^i_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$)-активатор (ММАО-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 Cp_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.), 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, индексируемых 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: 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 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Результаты данной диссертационной работы изложены в трех основных разделах. Во **введении** к диссертации обоснована актуальность научного исследования, определены цель и задачи диссертационной работы. **Глава 1** диссертации посвящена обзору литературы по каталитическому синтезу димеров и олигомеров терминальных алкенов, а также строению гидридных комплексов, образующихся в результате взаимодействия металлоценов с АОС и активаторами, как потенциальных каталитически активных центров реакций димеризации и олигомеризации алкенов. **Глава 2** содержит результаты выполненных исследований. **Глава 3** содержит перечень приборов и используемых реактивов, методики синтеза и физико-химические характеристики полученных соединений.

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

С целью исследования закономерностей действия каталитических систем металлоцен-алюминийорганическое соединение (АОС)-активатор изучены активность и хемоселективность η^5 -комплексов металлов подгруппы Ti **1-13**¹ (M = Ti, Zr, Hf) в присутствии АОС (HAlBuⁱ₂, ClAlMe₂, ClAlEt₂, ClAlBuⁱ₂, AlMe₃, AlEt₃ и AlBuⁱ₃) и активаторов (ММАО-12, (Ph₃C)[B(C₆F₅)₄], B(C₆F₅)₃) в реакциях димеризации и олигомеризации терминальных алкенов (Схема 1).

1.1 Трансформации алкенов под действием каталитической системы Cp₂ZrCl₂-АОС-ММАО-12

На первом этапе исследовано влияние природы АОС и соотношения реагентов на свойства каталитической системы Cp₂ZrCl₂-АОС-ММАО-12. Показано, что система Cp₂ZrCl₂-HAlBuⁱ₂ ([Zr]:[Al] = 1:60) в толуоле проявляет низкую активность в гидроалюминировании алкенов (**15**, 11%) (Схема 1, Таблица 1). В отличие от HAlBuⁱ₂, при использовании AlBuⁱ₃ в присутствии Cp₂ZrCl₂ происходило образование продукта **15** с выходом 83% (Таблица 1, строка 2). Добавление 30 экв. ММАО-12 вызывало рост конверсии октена-1 до 98% за счет образования продуктов как гидроалюминирования (**15**, 91%), так и димеризации (**17**, 5%) (Таблица 1, строка 3). Уменьшение содержания HAlBuⁱ₂ или AlBuⁱ₃ в каталитической системе до 3 экв. приводило к селективному образованию димеров алкенов (96-98%) (Таблица 1, строки 5-7, 9).

Применение AlMe₃ или AlEt₃ при соотношении [Zr]:[Al]:[ММАО-12]:[гексен-1] = 1:3:30:1000 и при 60 °С снижало конверсию алкена до 65-92% и выход димеров (**17**) до 64-84% (строки 11, 12).

Таким образом, каталитические системы на основе Cp₂ZrCl₂, HAlBuⁱ₂ или AlBuⁱ₃ в присутствии ММАО-12 при соотношениях [Zr]:[Al]:[ММАО-12]:[гексен-1] = 1:3:30:(50-

¹ Автор искренне благодарит д.х.н., профессора Нифантьева И.Э. и д.х.н. Ивченко П.В. за любезно предоставленные комплексы **6-8, 10, 12**

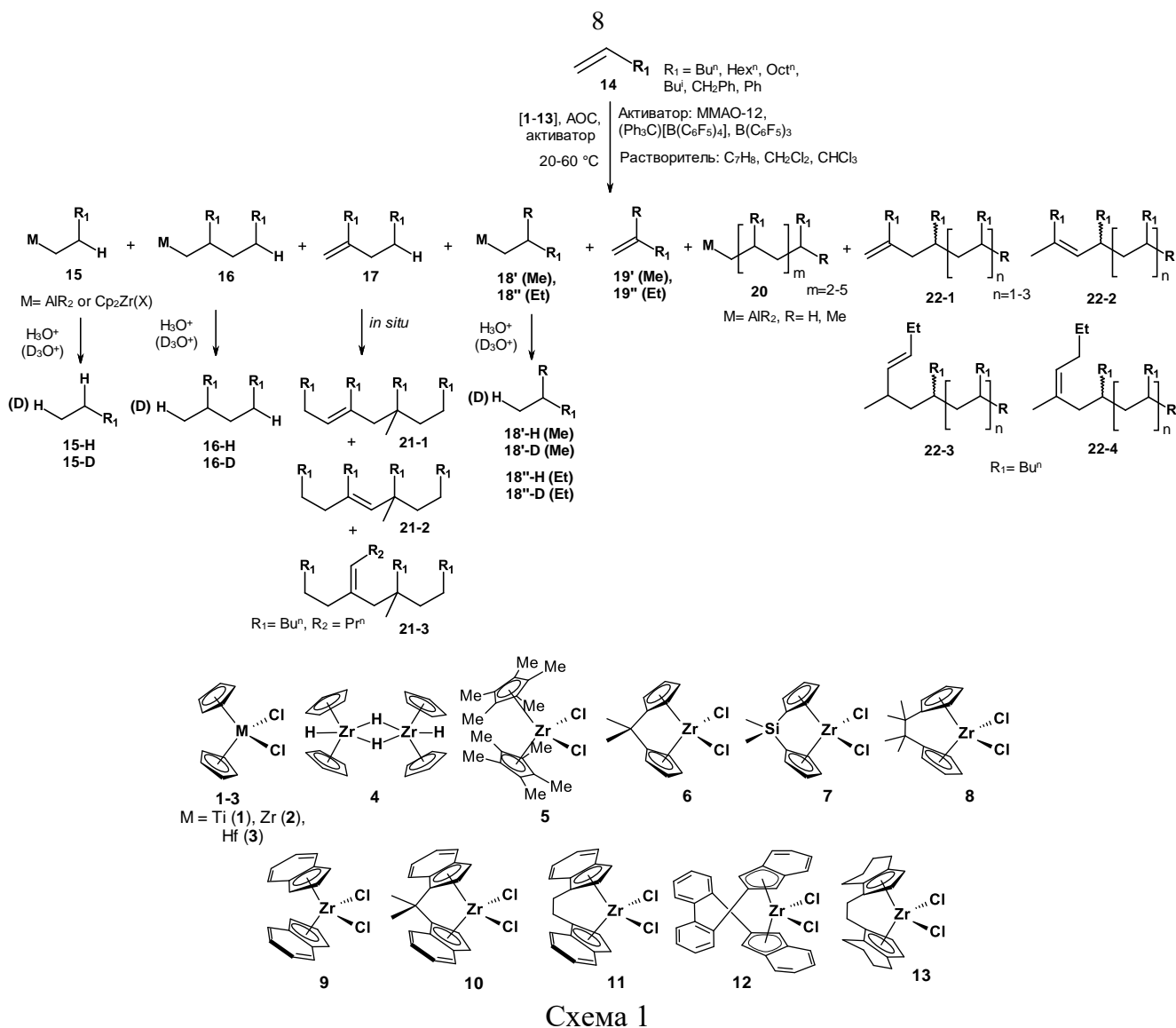


Таблица 1 – Каталитическая активность и хемоселективность систем Cp_2ZrCl_2 -АОС-ММАО-12 в реакции с терминальными алкенами в толуоле

№	Алкен-1	АОС	[Zr]:[Al]: [MAO]: [алкен-1]	Т, °С	Время, мин	Конвер- сия алкена, %	Выход продуктов, ¹ %				
							15-D	16-D	17	19	
1	октен-1	HAlBu_2^i	1:60:0:50	20	180	11	11	-	-	-	
2		AlBu_3^i				83	83	-	-	-	
3		AlBu_3^i	1:60:30:50			98	91	2	5	-	
4		AlBu_3^i	1:60:240:50			94	51	3	40	-	
5		AlBu_3^i	1:3:30:100			99	-	<1	98	<1 ⁴	
6		HAlBu_2^i	1:3:30:100			99	-	3	96	-	
7	AlBu_3^i	99		-	1	98	-				
8	гексен-1	HAlBu_2^i	1:3:30:100	40	15	99	5	1	91	2 ⁴	
9		HAlBu_2^i	1:3:30:1000	60	15	99	-	-	98	-	
10		AlBu_3^i			15	94 ²	-	-	92	1 ⁴	
11		AlMe_3			10	92	2	-	84	6 ⁴	
12		AlEt_3					60	65 ³	-	-	64

¹Выход продуктов определяли с помощью ГХ-МС реакционной массы после гидролиза или дейтерализации; ²наблюдалось образование тримеров – 1%; ³10 экв. AlEt_3 ; ⁴продукт **19'** образовался из-за наличия AlMe_3 в ММАО-12; ⁵продукт **19''**.

1000) обеспечивали селективную димеризацию терминальных алкенов (гексена-1 и октена-1) с выходом до 98% в сравнении с AlMe_3 или AlEt_3 .

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

Активация каталитической системы $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-XAlBu}^i_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Bu}^i$) 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 димеров (**17**) и олигомеров (**22-1**) (Схема 1, Таблица 2). В системе $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{алкен-1}] = 1:3:0,3:400$ в толуоле выход димеров составил 61% (Таблица 2, строка 1). Повышение содержания $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ до 1 экв. вызывало увеличение доли олигомеров до 70% (Таблица 2, строка 2).

Таблица 2 – Каталитическая активность и хемоселективность систем $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-XAlBu}^i_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Bu}^i$)- $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в реакции с гексеном-1 в толуоле

№	АОС	Активатор	[Zr]:[Al]: [B]: [алкен-1]	Т, °С	Вре- мя, мин	Конвер- сия алкена, %	Выход продуктов, ¹ %					
							17	22-1				
								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			4:16:1:400			>99	61	5	12	8	8	5
4	HAlBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	1:16:1:1000	60	90	95	29	16	15	13	12	9
5	HAlBu ⁱ ₂	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	4:16:1:1000	60	90	97	52	14	13	8	7	3
6	AlBu ⁱ ₃	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]		40	90	95	38	14	16	10	9	7
7	HAlBu ⁱ ₂	B(C ₆ F ₅) ₃		40	60	99	93	3	-	-	-	-

¹Выход продуктов определяли с помощью ГХ-МС реакционной массы после гидролиза или дейтеролиза; ²выход тяжелой фракции по ГПХ – 2%; ³выход тяжелой фракции по ГПХ – 10%.

При увеличении доли алкена до 1000 экв. в системе $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 4:16:1$ конверсия субстрата за 90 мин реакции составила 97%, выход димеров – 52% и олигомеров – 45% (Таблица 2, строка 5). В результате замены HAlBuⁱ₂ на AlBuⁱ₃ происходило увеличение выхода олигомеров до 56% (Таблица 2, строка 6). Использование нейтрального активатора $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в сочетании с Cr_2ZrCl_2 и HAlBuⁱ₂ приводило к селективному образованию продукта димеризации **17** с выходом до 93% (Таблица 2, строка 7).

Таким образом, трансформация гексена-1 под действием каталитических систем на основе Cr_2ZrCl_2 , изобутилаланов и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ проходила с образованием димеров гексена-1 (с выходом до 93%). В присутствии активатора ионного типа $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ наблюдалось преимущественное образование олигомеров алкенов.

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

С целью установления влияния структуры лиганда на каталитическую активность и хемоселективность систем $\text{L}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-активатор}$ было изучено каталитическое

действие комплексов **5-13** в реакции олигомеризации алкенов в присутствии HAlBu^i_2 , ММАО-12 или $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. В присутствии комплексов **6** и **8** образовывался димер **17** с выходом $>94\%$ (Таблица 3, строки 3, 4, 7). Существенные отличия в действии активаторов были найдены при проведении реакции в присутствии Me_2Si -связанного комплекса **7**. Так, применение ММАО-12 способствовало прохождению реакции в направлении димеризации с выходом продукта **17** до 80%, тогда как использование $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ приводило к преимущественному образованию олигомеров **22-1**, **22-4** атактического строения, в том числе тяжелых с M_w 6130 Da (Таблица 3, строки 5, 6).

При проведении реакции в присутствии стерически затрудненного комплекса **5** были получены в основном олигомеры **22-1**, распределение которых по массе зависело от типа применяемого активатора. В присутствии $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ образовывались короткоцепочечные олигомеры с концевой винилиденовой связью. Тяжелая фракция, полученная при проведении реакции в присутствии ММАО-12, содержала олигомеры с бимодальным распределением (M_w 5605 и 861 Da) (Таблица 3, строка 2). Появление в составе комплексов инденильных лигандов (**9**), в том числе связанных мостиками (**10-13**), также приводило к увеличению выхода олигомерных продуктов (Таблица 3, строки 9-18).

Наиболее стереоселективными оказались катализаторы на основе инденильных лигандов. Так, комплексы **9**, **10** и **11** показали изотактичность на уровне 67, 93, 71 mmm% соответственно. Стереоселективность реакции существенно зависела от типа используемого активатора, что свидетельствует о значительном влиянии сокатализатора на процесс стереорегулирования в ходе координации алкена каталитически активными центрами.

Таким образом, показано, что направление димеризации реализуется при участии комплексов Zr со стерически ненагруженными циклопентаденильными лигандами ($L = \text{Cp}$, *анса*- $\text{Me}_2\text{C}\text{Cp}_2$, *анса*- $(\text{Me}_2\text{C})_2\text{Cp}_2$, *анса*- Me_2SiCp_2), тогда как направление олигомеризации определяется действием комплексов с объемными циклопентаденильными ($L = \text{C}_5\text{Me}_5$, *рац*- $\text{H}_4\text{C}_2[\text{THInd}]_2$) или электроноакцепторными инденильными ($L = \text{Ind}$, Me_2CInd_2 , $\text{H}_4\text{C}_2\text{Ind}_2$, $\text{VPh}(\text{Ind})_2$) лигандами.

1.4 Каталитическое действие $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ в присутствии ClAlR_2 и активаторов

С целью выяснения возможности участия гидридных комплексов Zr в процессах димеризации и олигомеризации была изучена каталитическая активность систем $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2\text{-ММАО-12}$ ($R = \text{Me}$, Et , Bu^i) в реакции с алкенами различной структуры (**14**). Во всех экспериментах основным продуктом являлся димер **17** (Схема 1, Таблица 4).

Исследование зависимости выхода продуктов реакции от времени при начальном соотношении реагентов $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{ММАО-12}]:[\text{гексен-1}] = 1:3:30:100$ при 20 °С показало наличие индукционного периода, продолжительность которого существенно зависела от структуры АОС. Наиболее продолжительный индукционный период (60 мин) наблюдался при использовании ClAlMe_2 . В случае использования ClAlBu^i_2 период индукции уменьшился до 15 мин, а выход димеров **17** увеличился до 97% (Таблица 4, строки 1-3). Реакции, проводимые в присутствии ClAlMe_2 или ClAlEt_2 , кроме

Таблица 3 – Каталитическая активность и хемоселективность систем L_2ZrCl_2 - $HAIBu^i_2$ -активатор в реакции с гексеном-1 в толуоле, 60 °С

№	Каталитическая система		[Zr]: [Al]: [активатор]: [алкен-1]	Время, мин	Конвер- сия алкена, %	Выход легкой фракции, ² мас. %	Состав продукта легкой фракции, ¹ %				Выход тяжелой фракции, ² мас. %	M _w , Da	M _n , Da	M _w / M _n	Стереосе- лектив- ность, mmmm%	Тип олиго- мера		
							22											
	Комплекс	Активатор					17	n=1	n=2	n=3							n=4	
1	$(C_5Me_5)_2ZrCl_2$ (5)	$(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$	4:16:1:400	180	99	44	0	27	18	30	24	55	1109	933	1,19	атакт.	22-1	
2		ММАО-12	1:3:30:400	60	99	3	28	23	17	16	16	71	5605	5906	1,05	атакт.	20, 22-1 ⁴	
											26	861	798	1,08				
3	$Me_2Cp_2ZrCl_2$ (6)	$(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$	4:16:1:400	60	>99		95	4				-						
4		ММАО-12	1:3:30:400	60	>99		94	6					-					
5	$Me_2SiCp_2ZrCl_2$ (7)	$(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$	4:16:1:400	180	>99	5	17	28	15	21	18	89	6130	6041	1,02	атакт.	22-1, 22-4	
6		ММАО-12	1:3:30:400	60	>99	99	80	16	4			-						
7	$(Me_2C)_2Cp_2ZrCl_2$ (8)	$(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$	4:16:1:400	60	>99	99	98	1				-						
8		ММАО-12	1:3:30:400	60	85		78	7				-						
9	Ind_2ZrCl_2 (9)	$(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$	1:3:0,3:400	180	>99	96	7	23	32	21	17	3	6307	6200	1,02	атакт.	22(1-4)	
10		ММАО-12	1:3:30:400	60	>99	27	6	15	17	19	43	72	2182	1599	1,36	67%	20, 22-1, 22-4	
11	<i>рац</i> - $Me_2CInd_2ZrCl_2$ (10)	$(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$	1:3:0,3:400	60	97	70	22	21	20	19	18	27	6359	6291	1,01	93%	22-4	
12		ММАО-12	1:3:30:400	60	>99	55	4	33	33	18	12	44	1081	927	1,17	атакт.	20, 22(1-4) ⁴	
13	<i>рац</i> - $H_4C_2Ind_2ZrCl_2$ (11)	$(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$	4:16:1:400	60	>99							99	6396	6285	1,02	71%	22(1-4)	
14		ММАО-12	1:3:30:400	60	>99	5	7	22	22	24	25	94	6347	6287	1,01	61%	20, 22(1-4)	
15	$BIPh(Ind)_2ZrCl_2$ (12)	$(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$	4:16:1:400	60	>99 ³	59	7	21	26	14	32	40	1096	1003	1,09	33%	22-1	
16		ММАО-12	1:3:30:400	60	>99 ³	9	3	20	25	23	29	20	5742	5657	1,02	45%	20, 22-1 ⁴	
											70	2159	1532	1,40				
17	<i>рац</i> - $H_4C_2[THInd]_2ZrCl_2$ (13)	$(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$	4:16:1:400	180	>99	11	29	19	18	17	17	88	5530	5033	1,10	38%	22(1-4)	
18		ММАО-12	1:3:30:400	180	95	8	11	24	24	23	18	38	6159	6103	1,01	58%	22(1-4)	
												19	3145	3114	1,01			
												30	2074	1971	1,06			

¹Состав продуктов легкой фракции определяли с помощью ГХ-МС реакционной массы после гидролиза; ²выход легкой и тяжелой фракции определяли с помощью ГПХ (хроматограф Shimadzu с детектором RID-20A, снабженным колонкой PSS, стандарт – полистирол); ³тетрамеры – «димеры димеров» (15%) образовались в присутствии обоих активаторов; ⁴продукты с Me- стартовой группой (образовались из-за наличия $AlMe_3$ в составе ММАО-12).

продолжительного индукционного периода, сопровождались образованием продуктов гидро- и карбоалюминирования (**15**, 2% и **19**, 23%) (Таблица 4, строки 1, 2). В результате, системы на основе ClAlBu^i_2 оказались более активными и избирательными по сравнению с другими ClAlR_2 . Диизобутилалюминийхлорид также показал свою эффективность при димеризации октена-1 и децена-1. Выход димеров **17**, полученных в течение 3 ч при 20 °С, составил 72-87% (Таблица 4, строки 4-9). Повышение температуры реакционной среды до 40 °С приводило к ускорению реакции и исчезновению индукционного периода.

Таблица 4 – Каталитическая активность и хемоселективность системы $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2$ -активатор в реакции с терминальными алкенами в толуоле

№	Алкен-1	АОС	Активатор	[Zr]:[Al]: [активатор]: [алкен-1]	Т, °С	Вре- мя, мин	Конверсия алкена,%	Выход продуктов, ¹ %				
								15-D	16-D	17	18-D	19
1	гексен-1	ClAlMe_2	ММАО-12	1:3:30:100	20	180	99	2	6	80	2	9
2		ClAlEt_2				180	99	2	5	69	-	23
3		ClAlBu^i_2				180	99	1	2	97	-	-
4	октен-1	ClAlMe_2	ММАО-12			180	>99 ²	4	10	72	3	9
5		ClAlEt_2				180	>99 ²	3	9	76	2 ⁴	9
6		ClAlBu^i_2				180	>99 ²	3	9	77	2	8
7	децен-1	ClAlMe_2	ММАО-12			180	>99	3	6	81	1	8
8		ClAlEt_2				180	>99	6	4	76	2	12
9		ClAlBu^i_2				180	>99	4	7	87	-	2
10	4-метил-1-пентен	ClAlBu^i_2	ММАО-12	1:3:30:100	40	30	>99	1	1	95	-	2 ⁴
11	аллилбензол	ClAlBu^i_2	ММАО-12	1:3:30:100	100	60	94	6	2	52+9 ⁵	-	25 ⁴
12	стирол	ClAlBu^i_2	ММАО-12			60	79 ³	8	-	32+26 ⁵	-	6 ⁴
13	гексен-1	ClAlEt_2	(Ph_3C) $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	4:8:1:400	40	150	81	-	-	81	-	-
14		ClAlEt_2	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$		40	90	91	-	-	86	-	-

¹Выход продуктов определяли с помощью ГХ-МС реакционной массы после гидролиза;

²наблюдалось образование до 2% тримеров; ³тримеры – 8%; ⁴продукты **18'** или **19'** образовались из-за наличия AlMe_3 в ММАО-12; ⁵происходило образование двух региоизомеров «голова к хвосту» и «хвост к хвосту».

Таким образом, каталитические свойства систем, состоящих из цирконоцендихлорида или цирконоцендигидрида, АОС и активаторов, оказались сопоставимы между собой. Существенное влияние на направление реакции оказывала природа активатора: в направлении димеризации наибольшую селективность показали системы на основе метилалюмоксана (выход до 97%) и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (выход до 86%), тогда как в присутствии активатора ионного типа $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ увеличивалась доля олигомеров.

1.5 Влияние растворителя и природы переходного металла на каталитические свойства систем $\text{Cp}_2\text{MY}_2\text{-YAlBu}^i_2$ ($\text{Y} = \text{H, Cl}$)-активатор

В дальнейшем было изучено влияние растворителя и природы переходного металла на каталитические свойства систем Cp_2MY_2 ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf; Y} = \text{H, Cl}$)- YAlBu^i_2 в реакциях димеризации и олигомеризации алкенов. Как показано в Таблице 1 (строка 8), гексен-1 под действием каталитических систем $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ в толуоле при 40 °С за 15 мин трансформировался в димер **17** с выходом до 91%. Проведение реакции в хлорсодержащих растворителях (CH_2Cl_2 , CHCl_3), как правило, приводило к увеличению выхода продукта димеризации **17** (Таблица 5, строки 1, 2). В тех же условиях с течением времени димеры **17**, полученные в первые минуты реакции, являлись субстратами для последующей димеризации и образования тетрамеров **21** с выходами до 79% (Таблица 5, строка 3). Димеризация димера **17** происходила, вероятно, за счет участия катионных частиц, образующихся в результате взаимодействия CHCl_3 или CH_2Cl_2 с ClAlR_2 или MMAO-12 .

Таблица 5 – Влияние природы растворителя на каталитическую активность и хемоселективность систем $\text{Cp}_2\text{ZrY}_2\text{-YAlBu}^i_2$ ($\text{Y} = \text{H, Cl}$)-активатор, 40 °С

№	Комплекс	АОС	Активатор	[Zr]:[Al]: [активатор]: [гексен-1]	Растворитель	Время, мин	Конверсия алкена, %	Выход продуктов, ¹ %						
								16	17	22-1			21	
										n=1	n=2	n=3		
1	[Cp_2ZrH_2] (4)	ClAlBu^i_2	ММАО-12	1:3:30:400	CH_2Cl_2	15	>99	-	98	1,3	-	-	-	
2		ClAlBu^i_2	ММАО-12	1:3:30:400	CHCl_3	15	92	-	92	-	-	-	-	
3		ClAlBu^i_2	ММАО-12	1:3:30:400	CHCl_3	960	>99	17	-	1,4	2,6	-	79	
4		ClAlBu^i_2	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	4:16:1:400	CHCl_3	960	75	-	71	4	-	-	-
5		ClAlBu^i_2	$(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	4:16:1:400	CH_2Cl_2	180	>99	-	13	18	-	-	69
6		CHCl_3				960	81	-	17	36	13	-	15	
7	Cp_2ZrCl_2 (2)	HAlBu^i_2	ММАО-12	1:3:30:400	CHCl_3	30	>99	-	98	2	-	-	-	
8		-	ММАО-12	1:30:400	CHCl_3	180	>99	5	3	2	-	-	89	
9		HAlBu^i_2	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	4:16:1:1000	CH_2Cl_2	60	>99	-	99	1	-	-	-
10		CHCl_3				60	83	-	82	1	-	-	-	
11		HAlBu^i_2	$(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	4:16:1:1000	CH_2Cl_2	960	>99	-	1	2	1	24	43
12		CHCl_3				960	-		8	8	12	-	72	
13	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2^2$ (1)	HAlBu^i_2	ММАО-12	1:3:30:400	CH_2Cl_2	60	80	-	20	34	4	-	15	
14					CHCl_3		93	-	16	36	6	5	28	
15	Cp_2HfCl_2 (3)	HAlBu^i_2	ММАО-12	1:3:30:400	CH_2Cl_2	120	84	2	53	20	6	2	-	
16					CHCl_3	60	60	-	42	15	3	-	1	

¹Выход продуктов определяли с помощью ГХ-МС реакционной массы после гидролиза; ²в продуктах реакции происходит изменение региоселективности и миграция двойной связи.

Замена ММАО-12 на $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2$ -активатор приводила к значительному снижению конверсии субстрата. Так, реакция протекала только в хлороформе, а конверсия гексена-1 и выход димера **17** за 16 ч составили 75% и 71% соответственно (Таблица 5, строка 4). 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 $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2$ в хлорсодержащих растворителях: реакция проходила с конверсией гексена-1 $>99\%$ и преимущественным образованием тетрамеров **21** (69%) (Таблица 5, строка 5).

Под действием системы на основе Cr_2ZrCl_2 , HAlBu^i_2 и ММАО-12 в CHCl_3 был получен димер **17** с выходом до 98% (строка 7). Проведение реакции в CHCl_3 в отсутствие HAlBu^i_2 способствовало образованию тетрамеров гексена-1 с выходом 89% (Таблица 5, строка 8). Наибольший выход димера **17** (99%) наблюдался при активации системы $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ нейтральным $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в среде CH_2Cl_2 при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}]:[\text{гексен-1}] = 4:16:1:1000$ (строка 9). Активация системы $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ 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 °С приводила к образованию олигомеров **22-1** и тетрамеров **21** как в CH_2Cl_2 , так и в CHCl_3 (Таблица 5, строки 11, 12).

В ходе изучения зависимости каталитических свойств систем от природы металла в составе катализатора показано, что в результате замены Zr (**2**) на Ti (**1**) или Hf (**3**) происходит снижение конверсии алкена и хемоселективности реакции. В присутствии Cr_2TiCl_2 (**1**) в CH_2Cl_2 или CHCl_3 преимущественно образовывались олигомеры (**22-1**, до 47%) (Таблица 5, строка 14), тогда как в случае использования комплекса Cr_2HfCl_2 (**3**) в реакционной смеси преобладал димер (**17**, до 53%) (Таблица 5, строка 15).

Таким образом, использование хлорсодержащих растворителей в каталитических системах на основе $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ (**4**) или Cr_2ZrCl_2 (**2**), изобутилаланов и активаторов (ММАО-12, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) ускоряло образование димеров и позволяло однореакторно получать неклассические тетрамеры гексена-1 с выходом до 89%. Применение Cr_2TiCl_2 (**1**) и Cr_2HfCl_2 (**3**) в составе каталитических систем приводило к снижению их активности и увеличению доли олигомерных продуктов.

2 ЯМР исследование структуры промежуточных комплексов в системах $\text{L}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ (AlBu^i_3)-активатор

С целью идентификации промежуточных соединений, определяющих направления реакций димеризации и олигомеризации алкенов, с помощью ЯМР спектроскопии исследована структура и реакционная способность гидридных комплексов, образующихся в системах цирконоцен-АОС-активатор. Так, реакция Cr_2ZrCl_2 с HAlBu^i_2 при соотношении 1:(3-5) сопровождалась образованием комплексов **23c** и **26c** (Схема 2)². При добавлении 2-3 экв. HAlBu^i_2 наблюдалось образование комплексов **23c** и **28c** (Схема 2). Комплексы **23a-c**, **26a-c**, **28a-c** также были обнаружены в реакции $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ с ClAlR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$). С помощью спектроскопии DOSY были определены коэффициенты диффузии (D_t), гидродинамические радиусы (R_h) и гидродинамические объемы (V_h) комплексов **23c**, **26c**, **28c**. Коэффициенты диффузии комплексов уменьшались в ряду **23c** ($11,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$) $>$ **26c** ($9,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$) $>$ **28c** ($7,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$), что соответствовало росту R_h до 3,2; 3,8; 4,7 Å соответственно, и коррелировало с изменением теоретических значений их молекулярных масс. Добавление ММАО-12 увеличивало относительное количество

² Parfenova, L. V. Role of Zr,Al Hydride Intermediate Structure and Dynamics in Alkene Hydroalumination with XAlBu^i_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Bu}^i$), Catalyzed by Zr η^5 -Complexes / L. V. Parfenova, P. V. Kovyazin, I. E. Nifant'ev, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // Organometallics. – 2015. – V. 34, № 14. – P. 3559-3570.

комплекса **28c** в системе и приводило к образованию тяжелого аддукта **28c·MAO** с D_t $1,9 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ и R_h $19,5 \text{ \AA}$ (Рисунок 1).

В реакции Cp_2ZrCl_2 с AlBu^i_3 (1:5) образовывался алкилхлорид **31**, который затем трансформировался в комплексы **32** и **23c**, находящиеся в межмолекулярном обмене через промежуточное соединение **33²** (Схема 2). При добавлении ММАО-12 к системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_3$ наблюдалось появление сигналов комплексов **28c·MAO** (Схема 2).

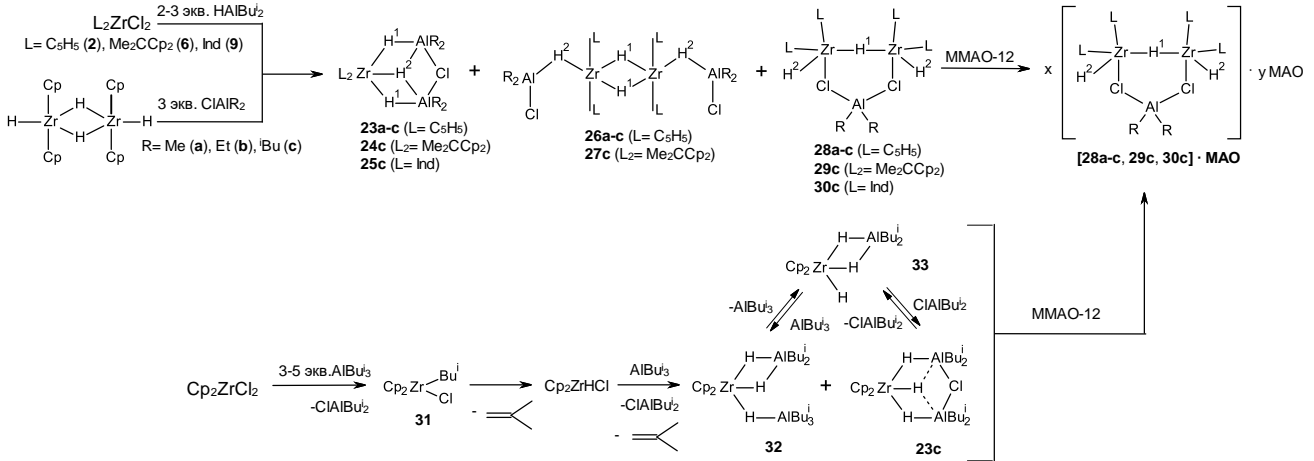


Схема 2

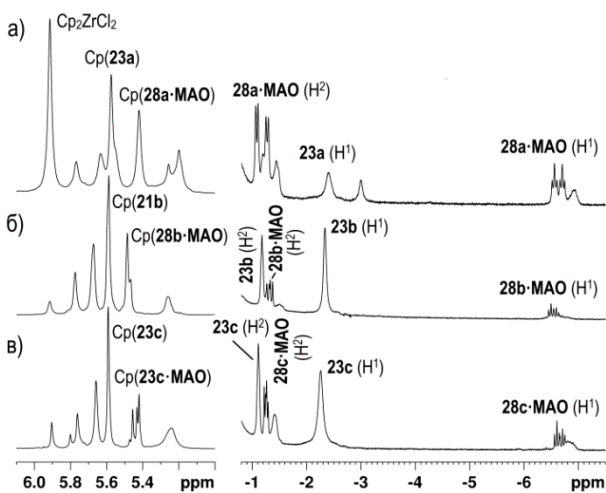


Рисунок 1 – ЯМР ^1H системы $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2\text{-MMAO-12}$ в C_7D_8 ($T = 299,2 \text{ K}$, интенсивность сильнополюсных сигналов увеличена): а) ClAlMe_2 , $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:1,5:3$; б) ClAlEt_2 , $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{MMAO-12}] = 1:3:6$;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

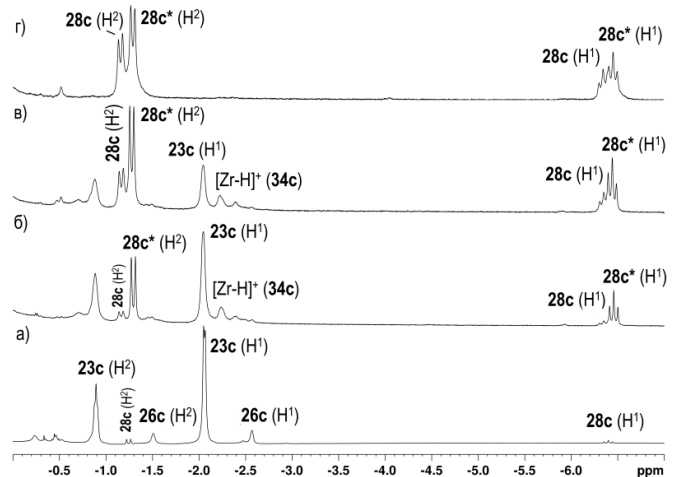


Рисунок 2 – ЯМР ^1H системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ в C_6D_6 ($T = 299 \text{ K}$): а) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:5:0$; б) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:3:0,25$; в) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:3:0,45$; г) $[\text{Zr}]:[\text{Al}]:[\text{B}] = 1:3:0,5$. Порядок смешивания реагентов в (б-г): $\text{AlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]\text{-Cp}_2\text{ZrCl}_2$

Добавление активатора $(\text{Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ к системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_2$ ($[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:(2-3)$) сопровождалось исчезновением сигналов гидридных атомов комплексов **23c** и **26c** в спектрах ЯМР и появлением наряду с интермедиатом **28c** аддукта **28c*** с активатором (легкая и тяжелая фракция) (Рисунок 2). Аналогичная картина наблюдалась в смеси $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2$ при добавлении $(\text{Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ или $\text{V(C}_6\text{F}_5)_3$. Полученный в данной

системе комплекс **28b** характеризовался коэффициентом диффузии $7,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, что соответствовало R_h 4,9 Å. Появление в системе активатора $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ приводило к образованию аддуктов **28b***, **28b**** (легкая и тяжелая фракция) с коэффициентами диффузии $5,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ и $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ и радиусами частиц 6,9 и 17,2 Å соответственно.

Вероятно, комплекс **28b** взаимодействовал с перфторфенилалюминием (Схема 3), 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 $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2$. 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 (δ_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 , в течение первых 5 мин реакции. Кросс-корреляция дублетного сигнала гидридного атома при δ_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 δ_F -120,78 м.д. в спектрах ^1H - ^{19}F НМВС свидетельствовала об образовании аддуктов **28b*** и **28b**** при координации комплекса **28b** с $\text{R}_n\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_{3-n}$.

Следует отметить, что 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 **34c**, вероятно, катионного типа $[\text{Cp}_2\text{ZrH}]^+$ ³, сигналы протонов которого находились в диапазоне от -6,6 до -0,1 м.д. (Схема 3).

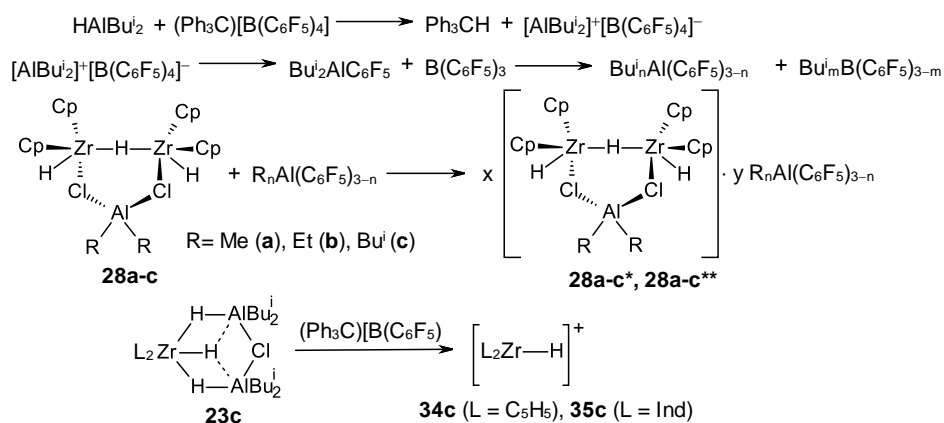


Схема 3

В реакции $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ (**6**) с HAlBu^i_2 при соотношении $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:1,7$ наблюдалось образование комплексов **27c** и **29c** (Таблица 7). При увеличении относительного количества HAlBu^i_2 до соотношения $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:3$, в спектре ЯМР ^1H регистрировались сигналы тригидридного комплекса **24c** (Таблица 7). В условиях недостатка HAlBu^i_2 , когда в каталитической системе существовали комплексы **27c** и **29c**, добавление ММАО-12 приводило к появлению тяжелой фракции и ассоциата **29c**·МАО. Добавление $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ к системе $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ (1:1), содержащей комплекс **24c**, сопровождалось изменением равновесия за счет реакции HAlBu^i_2 с борорганическим реагентом, результатом чего являлось восстановление исходного цирконоцендихлорида и появление комплексов **27c** и **29c**.

³ 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, M. W. Day, H. H. Brintzinger // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133, № 6. – P. 1805-1813.

Таблица 7 – ЯМР ^1H и ^{13}C (δ , м.д., 400,13 МГц (^1H), 100,62 МГц (^{13}C), 298К, C_7D_8) гидридных комплексов

Комплекс	$\delta_{\text{H}} \text{Ср}$	$\delta_{\text{C}} \text{Ср}$	$\delta_{\text{H}} \text{H}^1$	$\delta_{\text{H}} \text{H}^2$
28a ¹	5,52 (с, 20H)	108,0	-6,64 (т, 17,6 Гц, 1H)	-1,19 (д, 17,6 Гц, 2H)
28b ¹	5,48 (с, 20H)	107,6	-6,53 (т, 17,0 Гц, 1H)	-1,39 (д, 17,0 Гц, 2H)
28c ¹	5,61 (с, 20H)	108,5	-6,35 (т, 17,6 Гц, 1H)	-1,18 (д, 17,6 Гц, 2H)
28a·MAO	5,42 (с, 20H)	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)
28a·MAO (тяжелая фракция)	5,11-5,33	107,6	-6,92 (уш.т, 1H)	-1,44 (уш.д, 2H)
28b·MAO	5,49 (с, 20H)	107,8	-6,50 (т, 17,0 Гц, 1H)	-1,35 (д, 17,0 Гц, 2H)
28b·MAO (тяжелая фракция)	5,20 (уш.с, 20H)	107,8	-6,91 – -7,10 (м, 1H)	-1,34 – -1,24 (м, 2H)
28c·MAO	5,47	108,1	-6,44 (т, 17,6 Гц, 1H)	-1,27 (д, 17,6 Гц, 2H)
28c·MAO (тяжелая фракция)	5,30	107,9	-6,54 (уш.т, 17,3 Гц, 1H)	-1,22 (д, 17,3 Гц, 2H)
28b ^{*2} (28b·R_nAl(C₆F₅)_{3-n})	5,30 (с, 20H)	107,7	-6,62 (т, 16,8 Гц, 1H)	-1,51 (д, 16,8 Гц, 2H)
28b ^{**2} (28b·R_nAl(C₆F₅)_{3-n})	5,06 (с, 20H)	107,5	-6,87 (уш.т, 16,8 Гц, 1H)	-1,72 (уш.д, 16,8 Гц, 2H)
24c ³	6,11; 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)
27c ³	6,28; 6,23; 5,66; 5,37 (с, 2H) 1,15; 1,12 (NOESY)		-1,10 (уш.с, 1H)	-0,81 (уш.с, 1H)
24c·MAO	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)
29c·MAO	6,12; 5,67; 5,42; 4,85; 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)
29c ^{*4} (29c·R_nAl(C₆F₅)_{3-n})			-3,59 (т, 18,3 Гц, 2H)	-1,34 (д, 18,3 Гц, 2H)
25c ⁵	7,43; 6,89; 5,36 (м, 4H) 6,38 (м, 2H)		-0,92 (уш.с, 2H)	0,07 (NOESY)
30c·MAO	5,92; 5,08; 4,62 (м, 4H) 7,49; 7,19 (д, 8,3 Гц, 4H) 6,99-7,16 (м, 8H)		-6,11 (т, 18,5 Гц, 1H)	0,05 (COSY HH)
30c ^{*4} (30c·R_nAl(C₆F₅)_{3-n})	5,82 (уш.т, 3,0 Гц, 4H) 5,02; 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 (**28a-c**) получены в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlR}_2$ (R= Me (**a**), Et (**b**), Buⁱ (**c**)); ²комплексы получены в системе $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlEt}_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ в d_6 -бензоле; ³T = 250 K; ⁴комплексы получены в системе $\text{L}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B(C}_6\text{F}_5)_4]$; ⁵T = 292 K

В реакции $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**9**) с HAlBu_2 формировался комплекс **25c**,² для которого было 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 **25c**, полученному в системе $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}_2$ (1:3), наблюдалось образование ассоциата **30c*** и исходного катализатора **9**. Как и в случае *анса*-циклопентадиенильного комплекса **29c**, взаимодействие ММАО-12 с **30c**, полученного в результате реакции $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**9**) с HAlBu_2 (1:3), давало ассоциат **30c·МАО**, которому соответствовали сигналы протонов при δ_{H} -6,11 и 0,05 м.д. в спектрах ЯМР ^1H (Таблица 7). Увеличение содержания HAlBu_2 до соотношения $[\text{Zr}]:[\text{Al}] = 1:8$ в системах $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (**9**)- HAlBu_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 **35c** $[\text{L}_2\text{ZrH}]^+$ ³ (Схема 3).

С целью изучения реакционной способности комплексов **23a-c**, **24c**, **25c**, **26a-c**, **27c**, **28a-c**, **29c**, **30c** по отношению к алкену непосредственно в ампулу ЯМР добавляли гексен-1 (Схема 4). При добавлении алкена в первую очередь в реакцию вступали тригидные комплексы **23a-c**, **24c**, **25c**, давая продукты гидрометаллирования **15**. Образование димеров **17** наблюдалось в системах, содержащих интермедиаты **28a-c**, **29c**, **30c** (Рисунок 3).

Появление алкена в системе с гидридными частицами катионного типа $[\text{L}_2\text{ZrH}]^+$, наблюдавшихся в системах $\text{L}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}_2$ -активатор при определенных соотношениях, приводило к образованию олигомеров **22**.

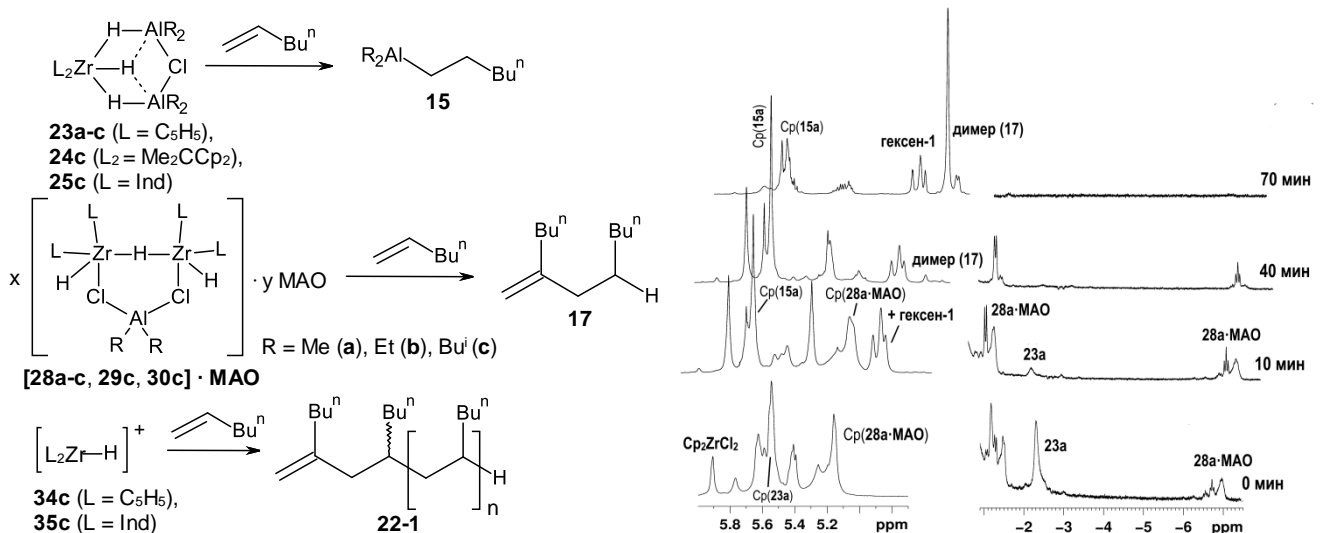


Схема 4

Таким образом, ЯМР исследование систем $\text{L}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}_2$ -активатор показало образование различных гидридных кластеров, определяющих направления гидрометаллирования, димеризации и олигомеризации алкенов.

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

Поскольку в ходе исследования систем, состоящих из цирконоценов, АОС и активаторов, наблюдалось образование тяжелой фракции, дополнительно для определения размеров частиц (кроме метода DOSY) был использован метод спектроскопии кросс-корреляции фотонов (PCCS) в диапазоне 0,5 – 10000 нм.

Предварительно были проведены измерения размеров частиц различных типов активаторов в зависимости от природы растворителя (толуол, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , ТГФ, Et_2O). Значения диаметров частиц ММАО-12 в полярных растворителях находились в пределах 22-284 нм, тогда как переход к менее полярному толуолу сопровождался ростом размеров до 587 нм.

В реакции Cr_2ZrCl_2 с HAlBu^i_2 происходило образование структур с размерами частиц в пределах 92-543 нм во всем ряду растворителей (C_7H_8 , CH_2Cl_2 , CHCl_3). Добавление активаторов не вызывало существенное изменение размеров, которые принимали значения в интервале 101-568 нм. 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 .

В системе $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, в отличие от комплекса Cr_2ZrCl_2 , наблюдались более низкие значения размеров частиц, равные 96 и 104 нм в CHCl_3 и толуоле, соответственно. Добавление $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ к системе $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2$ приводило к появлению структур с диаметром 104 нм как в CHCl_3 , так и в толуоле. В системе $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2\text{-ММАО-12}$ размеры частиц составили 298-545 нм. Диаметр частиц на уровне 96 нм наблюдался в системе $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2\text{-(Ph}_3\text{C)[B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в толуоле, что было сопоставимо со значениями, полученными при применении нейтрального $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Таким образом, исследования ЯМР (DOSY) 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.

4 Синтез тиопроизводных димера гексена-1

С целью расширения возможных областей применения димеров и олигомеров терминальных алкенов изучена возможность получения S-функционализированных производных винилиденовых димеров.

Первоначально был рассмотрен вариант функционализации димера гексена-1 путем термического гидроалюминирования и дальнейшего преобразования образующегося АОС в тиопроизводные (Схема 5, маршруты А и В). Нагрев эквимольной смеси димера (17) и HAlBu^i_2 до 60-80 °С в толуоле в течение 3 ч приводил к образованию продукта гидроалюминирования (15) с выходом 90-95%. В результате барботирования реакционной смеси (15) кислородом получали продукт 36 с выходом до 89% (Схема 5, маршрут А). Далее спирт 36 трансформировали в тозилат 37, реакция которого с тиомочевинной (при соотношении 1:1) в этаноле в течение 8 ч приводила к образованию первичного тиола 38 с выходом до 41%. В качестве альтернативного был рассмотрен метод замены атома алюминия в составе АОС на атом серы. Для этой цели были изучены реакции АОС 15, полученного *in situ*, с диметилдисульфидом $(\text{MeS})_2$, тиомочевинной $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$ и P_2S_5 (Схема 5, маршрут В). Соединение 15 вступало в реакцию с 1-3 экв. Me_2S_2 при 20 °С в течение 16 ч, образуя тиоэфир R-SMe (39) с выходом до 63%.

В дальнейшем был разработан метод получения S-модифицированного димера алкена, основанный на реакции исходного субстрата с P_2S_5 в соотношении 1:1 в присутствии 0,8 мол.% TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил в толуоле. В этом случае третичный тиол – продукт Марковникова (40) был получен с выходом до 77%.

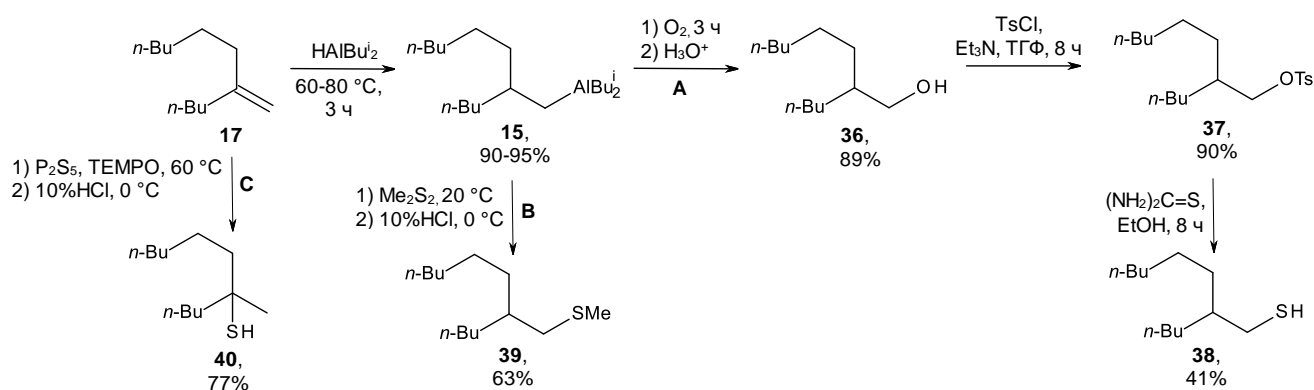


Схема 5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы разработаны новые каталитические системы Cr_2ZrY_2 ($\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$)-АОС-активатор 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 одnoreакторный метод получения тетрамеров гексена-1 – продуктов димеризации димера с выходом до 89% в каталитической системе на основе $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2]_2$ или Cr_2ZrCl_2 , изобутилаланов (ClAlBu^i_2 и HAlBu^i_2), MMAO-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 $[(L_2Zr)_2H_3]$ -каркасом, ассоциированные с сокатализатором, являются предшественниками каталитически активных центров реакции димеризации, позволяющие 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 $CH_2=CH-R$ ($R = Bu^n, Hex^n, Oct^n, Bu^i, CH_2Ph, Ph$) под действием каталитических систем Cp_2ZrY_2 ($Y = H, Cl$)- $XAlR_2$ ($X = Cl, H; R = Me, Et, Bu^i; X = R = Me, Et, Bu^i$)-активатор (ММАО-12, $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ или $B(C_6F_5)_3$). Установлено, что введение активаторов ММАО-12 или $B(C_6F_5)_3$ в системы $Cp_2ZrY_2-XAlR_2$ ($Y = H, Cl; X = Cl, H; R = Me, Et, Bu^i; X = R = Me, Et, Bu^i$) приводит к образованию винилиденовых димеров алкенов по типу «голова к хвосту» с выходом до 98%. В присутствии активатора ионного типа $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ 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 ($L = Cp, анса-Me_2CCp_2, анса-(Me_2C)_2Cp_2, анса-Me_2SiCp_2$), тогда как направление олигомеризации определяется действием комплексов с объемными циклопентадиенильными ($L = C_5Me_5, рац-H_4C_2[THInd]_2$) или электроноакцепторными инденильными ($L = Ind, Me_2CInd_2, H_4C_2[Ind]_2, VIPh[Ind]_2$) 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 $[Cp_2ZrH_2]_2$ или Cp_2ZrCl_2 , изобутилаланов, ММАО-12 или $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ 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 цирконоцендигрида 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 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$ -активатор, $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2$ -активатор и $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_2\text{-ClAlBu}^i_2$ -активатор, 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)оксида (TEMPO) приводит к селективному образованию третичного тиола с выходом до 77%.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. 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.

2. 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**, E.R. Palatov. – DOI 10.3390/catal11010039 // Catalysts. – 2021. – V. 11. – P. 39.

3. Kovyazin, P.V. Ti Group Metallocene-Catalyzed Synthesis of 1-Hexene Dimers and Tetramers / P.V. Kovyazin, **A.Kh. Bikmeeva**, D.N. Islamov, V.M. Yanybin, T.V. Tyumkina, L.V. Parfenova. – DOI 10.3390/molecules26092775 // Molecules. – 2021. – V. 26, № 9. – P. 2775.

4. Parfenova, L.V. Catalytic Properties of Zirconocene-Based Systems in 1-Hexene Oligomerization and Structure of Metal Hydride Reaction Centers / L.V. Parfenova, P.V. Kovyazin, **A.Kh. Bikmeeva**, E.R. Palatov, P.V. Ivchenko, I.E. Nifant'ev, L.M. Khalilov. – DOI 10.3390/molecules28062420 // Molecules. – 2023. – V. 28. – P. 2420.

5. Kovyazin, P.V. Modification of 1-hexene vinylidene dimer into primary and tertiary alkanethiols / P.V. Kovyazin, **A.Kh. Bikmeeva**, E.R. Palatov, L.V. Parfenova. – DOI 10.3390/M1379 // Molbank. – 2022. – M1379.

6. Ковязин, П.В. Димеризация алкенов в присутствии каталитической системы $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2\text{-}[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ / П.В. Ковязин, **А.Х. Бикмеева**, О.В. Мухамадеева, В.М. Яныбин, Л.В. Парфенова. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2022.4.12 // Вестник Башкирского университета. – 2022. – Т. 27, № 4. – С. 886-890.

Патент:

7. Патент РФ № 2770834. Способ получения винилиденовых димеров терминальных алкенов / Л.В. Парфенова, П.В. Ковязин, **А.Х. Бикмеева**, Э.Р. Палатов, О.В. Мухамадеева // Заявл. 25.02.2021, опублик. 22.04.2022. – Бюл. № 12.

Тезисы докладов в сборниках материалов конференций различного уровня:

8. Parfenova L.V. Zirconium Catalyzed Alkene Dimerization and Oligomerization: Mechanistic Insights and Prospects / L.V Parfenova, P.V. Kovyazin, **A.Kh. Bikmееva**, D.N. Islamov, T.V. Tyumkina // International Conference Catalysis and Organic Synthesis ICCOS-2019: abstracts of the reports. – Moscow, 2019. – P. 59.

9. Kovyazin P.V. Structure of Novel Hydride Zr, Al- Complexes and their Catalytic Activity in Linear Alkene Dimerization / P.V. Kovyazin, **A.Kh. Bikmееva**, L.V Parfenova // International Conference Catalysis and Organic Synthesis ICCOS-2019: abstracts of the reports. – Moscow, 2019. – P. 161.

10. Parfenova L.V. Bimetallic Zr,Al- Hydrides as Active Intermediates in Alkene Di- and Oligomerization / L.V. Parfenova, P.V. Kovyazin, **A.Kh. Bikmееva**, D.N. Islamov, T.V. Tyumkina. // Mechanisms of Catalytic Reactions: abstracts of the reports XI International Conference. – Sochi, 2019. – P. 245-246.

11. **Бикмеева А.Х.** Реакция изобутилаланов с терминальными алкенами в присутствии цирконоцендихлорида и метилалюмоксана / **А.Х. Бикмеева**, О.В. Мухамадеева, Э.Р. Палатов, П.В. Ковязин, Л.В. Парфенова // Актуальные вопросы современного материаловедения: тезисы докладов VI Международной молодежной научно-практической конференции. – Уфа, 2019. – С. 69-72.

12. **Бикмеева А.Х.** Ди- и олигомеризация алкенов в присутствии цирконоценовых комплексов, активированных борорганическими соединениями / **А.Х. Бикмеева**, Э.Р. Палатов // «Ломоносов-2020»: тезисы докладов XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Москва, 2020. – С. 456.

13. Kovyazin P.V. Stereoselective One-Pot Synthesis of Functionally Substituted Alkene Oligomers, Catalysed by Chiral Zirconocenes / P.V. Kovyazin, O.V. Mukhamadeeva, **A.Kh. Bikmееva**, E.R. Palatov, L.V. Parfenova // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: abstracts of the reports 6th International School Conference on Catalysis for Young Scientists. – Novosibirsk, 2021. – P. 310-313.

14. Парфенова Л.В. Механизмы реакций и новые синтетические возможности гомогенных каталитических систем на основе цирконоценов и алюминийорганических соединений / Л.В. Парфенова, П.В. Ковязин, Т.В. Тюмкина, **А.Х. Бикмеева**, Д.Н. Исламов, О.В. Мухамадеева // РОСКАТАЛИЗ: тезисы докладов IV Российского конгресса по катализу. – Казань, 2021. – С. 67-68.

15. **Бикмеева А.Х.** Роль Zr,Zr- и Zr,Al- гидридных интермедиатов в реакциях ди- и олигомеризации терминальных алкенов / **А.Х. Бикмеева**, Э.Р. Палатов, П.В. Ковязин, Л.В. Парфенова // РОСКАТАЛИЗ: тезисы докладов IV Российского конгресса по катализу. – Казань, 2021. – С. 325-326.

16. **Бикмеева А.Х.** Каталитическое действие цирконоценов в реакции олигомеризации алкенов и структура активных центров / **А.Х. Бикмеева**, П.В. Ковязин,

Э.Р. Палатов, Л.В. Парфенова // Лучшие катализаторы для органического синтеза (“Best in Catalysis: Representative OrgSyn Achievements”): тезисы докладов научной конференции-школы. – Москва, 2023. – С. 47.

17. **Бикмеева А.Х.** Исследование каталитического действия систем на основе цирконоценов в реакции олигомеризации алкенов и структуры металлгидридных интермедиатов / **А.Х. Бикмеева**, П.В. Ковязин, Э.Р. Палатов, Л.В. Парфенова // Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых: тезисы докладов III Всероссийской молодежной научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Толстикова Г.А. – Уфа, 2023. – С. 76.