

На правах рукописи

Ивченко Павел Васильевич

**ДИЗАЙН И СИНТЕЗ МЕТАЛЛОЦЕНОВ 4 ГРУППЫ - ЭФФЕКТИВНЫХ
ПРЕКАТАЛИЗАТОРОВ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНОВ**

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 2013

Работа выполнена в лаборатории координационных металлоорганических соединений кафедры органической химии химического факультета государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Новокшонова Людмила Александровна
заведующая лабораторией полимеризации на твердых поверхностях Института химической физики имени Н. Н. Семёнова РАН (Москва)

доктор химических наук, профессор
Устынюк Николай Александрович
заведующий лабораторией металлоорганических соединений Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН (Москва)

доктор химических наук
Трифонов Александр Анатольевич
ведущий научный сотрудник Института металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН (Нижний Новгород)

Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН (Москва)

Защита состоится 19 марта 2014 года в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д 501.001.69 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 337.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан " " 2014 года.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета,
доктор химических наук

Т. В. Магдесиева

Актуальность темы. Создание универсальных высокоэффективных катализаторов полимеризации алкенов, позволяющих получать гомо- и сополимеры с заданными свойствами, является фундаментальной научной задачей. Потенциал традиционных гетерогенных катализаторов недостаточен для синтеза всего спектра востребованных материалов. Альтернатива состоит в использовании моноцентровых инициаторов полимеризации, наиболее перспективным классом которых являются сэндвичевые и полусэндвичевые комплексы элементов 4 группы - металлоценовые прекатализаторы (рис. 1).

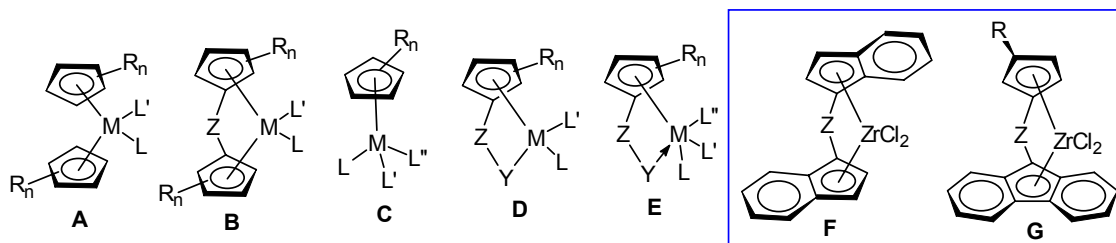


Рисунок 1. Основные структурные классы циклопентадиенильных комплексов элементов 4 группы. **A** - сэндвичевые; **B** - сэндвичевые анса-; **C** - полусэндвичевые; **D** - полусэндвичевые с заданной геометрией (constrained geometry); **E** - полусэндвичевые с донорной группой в боковой цепи. (R_n - заместители или конденсированные фрагменты; Z - мостиковая группа; Y - гетероатом, образующий ковалентную (D) или донорно-акцепторную (E) связь с атомом металла 4 группы M; L, L', L'' - лиганды). Катализаторы изотактической полимеризации - C_2 (F) и C_1 (G) симметричные анса-цирконоцены.

Это обусловлено:

- гомогенной природой металлоценовых катализаторов и, как следствие, их высокой производительностью: некоторые цирконоцены более чем порядок превосходят по активности современные гетерогенные системы (титан-магниевые, хромовые);
- высокой стабильностью металлоценовых катализаторов. Следствием этого является однотипность каталитических частиц (общепринятый термин "single-site catalyst", который можно перевести как "моноцентровый катализатор", и отражает этот факт), благодаря чему металлоцены способны катализировать образование полимеров с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \sim 2$). Наиболее важным следствием стабильности и однотипности металлоценовых каталитических частиц является возможность дизайна катализатора на лигандном уровне;
- вариативностью структуры и геометрии металлоценовых катализаторов, следствием чего является их способность полимеризовать прохиральные олефины с образованием полимеров различных типов и степени стереорегулярности. Дизайн структуры металлоцена позволяет получать разнообразные сополимеры, мало доступные при использовании классических гетерогенных катализаторов: фактически, это открывает путь к созданию принципиально новых материалов;
- возможностью получения на базе металлоценов уникальных гетерогенных катализаторов, сочетающих в себе преимущества современных технологических схем и "моноцентровый" характер образующихся полимеров.

Создание каждого нового металлоценового катализатора полимеризации представляет собой полноценную научно-практическую задачу на стыке молекулярного катализа (постановка задачи), препаративной органической химии (синтез лигандов), металлоорганической химии (синтез комплексов) и химии высокомолекулярных соединений (получение и анализ полимеров).

Способность *ansa*-цирконоценов (**F** и **G**, рис. 1) катализировать изотактическую полимеризацию терминальных алкенов, а также относительная "открытость" каталитического центра в этих комплексах, облегчающая координацию и внедрение мономера, обусловили наибольший интерес исследователей именно к этому структурному типу. Перспективные направления использования *ansa*-цирконоценов представлены на рисунке 2.

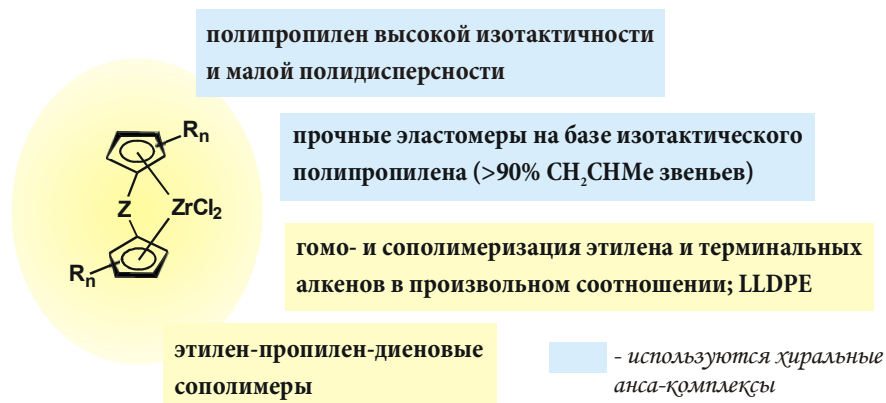


Рисунок 2. Перспективные направления использования *ansa*-цирконоценов в каталитической полимеризации алкенов.

Целью работы являлось решение фундаментальной задачи по созданию новых металлоценовых катализаторов гомо- и сополимеризации терминальных алкенов.

Научная новизна и практическая значимость. Исследовано катализируемое основаниями взаимодействие замещенных циклопентадиенов и инденов с карбонильными соединениями. Установлено, что реакция приводит к образованию продуктов различных типов - алкилиденбис(циклопентадиенов) и бис(инденов), спиробипенталенов, гексагидроазуленонов. Разработан общий, эффективный и масштабируемый метод синтеза бис-циклопентадиенильных и бис-инденильных лигандов с одночленными углеродными мостиками, применимость метода продемонстрирована синтезом 40 новых соединений. Изучен частный случай реакции - катализируемая основаниями димеризация фульвенов в дигидропенталены, показано, что реакция может быть проведена в перекрестном варианте, при использовании фульвена инденильного ряда. Установлено, что диарилфульвены инертны в реакции с циклопентадиенами, для получения бис-циклопентадиенильных соединений с диарилметиленовым мостиком предложен метод, основанный на взаимодействии никелоцена с диарилдигалогенметанами.

Установлено, что переметаллирование дистаннированных производных бис-циклопентадиенильных и бис-инденильных лигандов под действием MCl₄ (M = Zr, Hf) приводит к образованию *ansa*-металлоценов с высокими выходами. Показано, что переметаллирование протекает стереоселективно, позволяя осуществлять направленный синтез *рац*- или *мезо*-форм металлоценов. С использованием разработанной методики (наряду с традиционными методами) получено 33 новых *ansa*-металлоцена с одночленными углеродными мостиками.

Исследована каталитическая активность ряда *ansa*-цирконоценов с -CMe₂-мостиком в полимеризации пропилена в присутствии полиметилалюмоксана (MAO). Показано, что при использовании бис-инденильных соединений с -CMe₂-мостиком, содержащих объемные заместители в положении 3 инденильного фрагмента, полимеризация пропилена протекает со 100% региоселективностью, и реализуется принципиально новый механизм потери цепи с образованием концевой *i*Bu-C(=CH₂)CH₂CH-группы. Найдено, что бис-циклопентадиенильные и бис-инденильные комплексы с -CMe₂-мостиком, содержащие объ-

емные заместители, образуют полипропилен высокой стереорегулярности, в частности, комплексы $[\text{CMe}_2(3\text{-tert-BuC}_5\text{H}_3)_2]\text{ZrCl}_2$ и $[\text{CMe}_2(2\text{-Me-4-tert-BuC}_5\text{H}_2)_2]\text{ZrCl}_2$ катализируют образование полимера с изотактическим индексом $>99\%$, максимальным среди известных на сегодняшний день катализаторов полимеризации пропилена. Таким образом, продемонстрирован высокий потенциал использования *анса*-цирконоценов с одночленными углеродными мостиками при получении стерео- и региорегулярного полипропилена.

Найден путь введения 1-адамантильного заместителя в структуру циклопентаденильного лиганда, использующий реакцию никелоцена с 1-бромадамантаном, впервые получены цирконоцены, содержащие 1-адамантильный фрагмент, исследована их каталитическая активность в полимеризации пропилена.

Синтезированы стабильные индены, содержащие алкинильный заместитель, и исследованы их химические свойства. Установлено, что 2-(фенилэтинил)-1H-инден и 3-(фенилэтинил)-1H-инден имеют принципиально различную реакционную способность по отношению к нуклеофилам: первый реагирует как C-H кислота и способен выступать в качестве η^5 -лиганда, второй вступает в реакцию нуклеофильного присоединения. Некаталитическая реакция 3-(фенилэтинил)-1H-индена и его аналогов с нуклеофилами протекает как сопряженное присоединение и является новой, при ее исследовании получено 43 замещенных индена, которые могут быть использованы в синтезе металлоорганических соединений.

Впервые синтезированы цирконоцены, содержащие алкинильный заместитель.

Синтезирован ряд структурных аналогов эффективных катализаторов полимеризации - 2-метил-4-арилденильных комплексов, содержащих новые для этого класса типы заместителей: третичный алкильный, триметилсилильный, 1-пирролильный в положении 4; а также циклоалкильный в положении 2.

На основе вновь полученных диметил- и 2-циклоалкил-3H-циклопента[*a*]нафталинов синтезированы структурные аналоги 2-метилбензиденильных комплексов.

Разработан эффективный метод получения циклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофена, использующий реакцию кросс-сочетания с участием впервые полученного 3-тиенилмагний галогенида.

В синтетическую практику введена реакция дилитийбиариллов гетероциклического ряда с карбаматами, позволяющая синтезировать ключевые соединения для получения циклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофена, индено[2,1-*b*]тиофенов и дигидроиндено[2,1-*b*]индолов - лигандов для создания новых типов металлоценовых катализаторов полимеризации, "гетероценов".

Разработан удобный метод получения 1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфолов, основанный на использовании реакции [4+2]-циклоприсоединения между 3-винил-1H-инденами и RPCl_2 с последующим восстановлением продукта алюмогидридом лития.

Сформулирована концепция "координационной готовности" лиганда, использованная в дизайне эффективных металлоценовых катализаторов гомо- и сополимеризации пропилена. Показано, что электронные и структурные факторы, способные стабилизировать катионные реакционные частицы, совместно со стерическими, препятствующими процессам потери цепи, оказывают положительное влияние на каталитическую активность цирконоценов 4 группы. Предложен перспективный путь модификации инденильных лигандов введением заместителей в положения 5 и 6.

Синтезирован ряд 4-арилзамещенных тетрагидро-*s*-индаценов. Получено 13 *анса*-цирконоценов на их основе. Показано, что вновь полученные комплексы превосходят бис-

инденильные аналоги в процессах гомо- и сополимеризации пропилена как по активности, так и по комплексу физико-химических свойств образующихся полимеров.

На основе алкокси-замещенных инденов синтезировано 6 C₁ и C₂-симметричных *анса*-цирконоценов. Показано, что вновь полученные комплексы обладают высокой каталитической активностью в процессах гомо- и сополимеризации пропилена, а также уникальной термической стабильностью, позволяющей эффективно проводить полимеризацию при недоступных ранее в гомогенном катализе температурах и концентрациях.

Синтезированы бис-инденильные *анса*-комплексы, содержащие *tert*-бутилдиметилсилоксигруппы, конденсированные диоксолановый, дигидрофурановый и дигидропирролильный фрагменты.

Разработан новый рацемо-селективный метод синтеза *анса*-цирконоценов, основанный на взаимодействии дилитиевых производных бис-инденильных лигандов с амидным комплексом циркония, Zr(NH-*tert*-Bu)Cl₃(THF)₂. Установлено, что реакция наиболее эффективна при получении бис-инденильных комплексов с электронодонорными фрагментами, что, с учетом уникальных каталитических свойств этих соединений, выводит их на лидирующую позицию среди металлоценовых катализаторов стереорегулярной полимеризации алкенов.

Основные положения, выносимые на защиту: синтез циклопентаденильных и бис-циклопентаденильных лигандов, содержащих новые типы заместителей или мостиковых групп. Дизайн эффективных металлоценовых катализаторов полимеризации с учетом стерических и электронных эффектов заместителей. Концепция "координационной готовности" лиганда - способности к стабилизации каталитически активных частиц, достигаемой в случае бис-инденильных *анса*-комплексов введением конденсированных алициклических или электронодонорных фрагментов в положения 5 (6) инденильной системы. Получение *анса*-металлоценов 4 группы с использованием как общепринятых, так и принципиально новых, в том числе, стереоселективных методов.

Апробация работы. Результаты исследования были представлены и докладывались на 7 российских и международных конференциях с 1995 по 2011 гг, в том числе на XI-th FECHEM Conference on Organometallic Chemistry (Parma, 1995), VI Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Нижний Новгород, 1995), международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2001", (Москва, 2001), III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003), Международной конференции "Каталитическая полимеризация олефинов" (Москва, 2004), Российской конференции "Современное состояние и тенденции развития металлоорганического катализа полимеризации олефинов" (Черноголовка, 2008), Российском конгрессе по катализу "Роскатализ" (Москва, 2011).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы представлены в 26 публикациях в российских и иностранных журналах, в том числе в 2 обзорах, в 7 тезисах докладов на конференциях международного и всероссийского уровня, и в 13 базовых патентах (общее число патентов - 64, из них 3 российских).

Личный вклад автора. Диссертация представляет собой результаты исследований, выполненных в период 1993-2012 лично автором или при его непосредственном участии в сотрудничестве с коллегами кафедры органической химии Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, а также сотрудниками исследовательских центров компании Basell (в настоящее время - LyondellBasell Industries). Вклад автора состоял в постановке целей и

задач исследования, планировании и проведении экспериментов, анализе, обобщении и интерпретации результатов, подготовке публикаций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (482 наименования) и приложения. Работа изложена на 436 страницах, включая 50 рисунков, 335 схем и 38 таблиц (основная часть), а также 15 таблиц приложения (31 страница).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Обусловлена актуальность темы диссертации, рассмотрены ключевые понятия и современное состояние исследования теории и механизмов металлоценовой полимеризации алкенов, установления связи между структурой и каталитической активностью, синтетических подходов к металлоценовым прекатализаторам.

Глава 1. *анса*-Цирконоцены с одночленным углеродным мостиком.

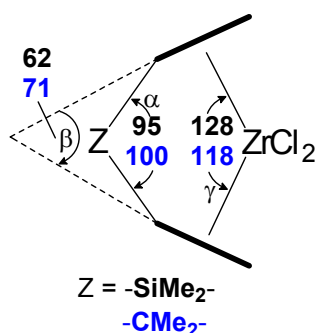


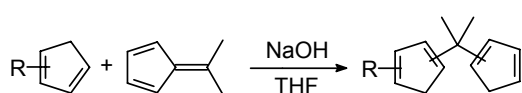
Рисунок 3. Геометрия *анса*-цирконоценов с одночленными мостиками.

Одним из ключевых факторов, влияющих на геометрию *анса*-комплекса, является природа мостика между η^5 -связанными кольцами. Цирконоцены с $-\text{CMe}_2$ -мостиком являются наиболее "открытыми", что приводит к увеличению их активности в полимеризации алкенов (рис. 3).

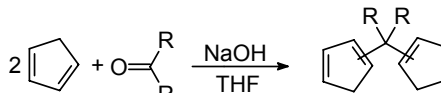
Синтез лигандов с одночленным углеродным мостиком.

Исследования каталитических свойств *анса*-металлоценов с C_1 -мостиками были затруднены отсутствием общего синтетического подхода к соответствующим лигандам. Известные к моменту начала настоящей работы бисциклопентадиены с алкилиденовыми мостиками были получены взаимодействием литиевых или натриевых производных циклопентадиена и его аналогов с фульвенами; реакции протекали с высокими выходами только в случае несимметричных соединений (например, при взаимодействии FluLi с фульвенами) и не могли быть использованы для синтеза *симметричных* бис-циклопентадиенильных и бис-инденильных лигандов. Однако было известно, что циклопентадиен и его аналоги *в принципе способны* в присутствии оснований взаимодействовать с альдегидами и кетонами, образуя бис-циклопентадиенильные соединения с алкилиденовыми мостиками.

Предпринятое нами исследование ставило целью разработку общего препаративного метода синтеза алкилиденбисциклопентадиенов и их аналогов. Приступая к работе, мы исходили из того, что основность MOH ($M = \text{Na}, \text{K}$) в сольватирующих растворителях достаточна для депротонирования замещенных циклопентадиенов и инденов, а также из того, что фульвены являются продуктами первой стадии реакции циклопентадиенов с карбонильными соединениями. Мы установили, что при взаимодействии циклопентадиенов и индена с 6,6-ди-



- 1; R = H, 82%
2; R = Me, 31%
3; R = *t*-Bu, 36%
4; CpR = 1-инденил, 42%



- 1; R=Me, 67%
5; R,R=(CH₂)₄, 26%
6; R,R=(CH₂)₅, 28%.

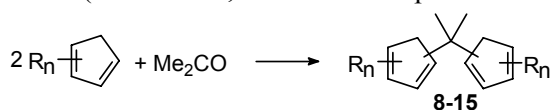
Схема 1

метилфульвеном в системе NaOH/THF образуются соединения 1-4. Предпо-

жение о возможности введения в реакцию циклопентадиенов и карбонильных соединений было подтверждено синтезом бис-циклопентадиенильных соединений **1**, **5** и **6** (Схема 1).

Система NaOH/THF оказалась неэффективной при проведении реакции между карбонильными соединениями и замещенными циклопентадиенами, а также инденом. Мы предположили, что использование вместо THF бидентатного растворителя - диметоксиэтана (DME) - позволит решить проблему вследствие увеличения основности MOH за счет эффективной сольватации катиона щелочного металла. Исследуя реакцию между инденом и ацетоном, мы показали эффективность смеси KOH/ DME, образование Ind₂CMe₂ (**7**) в которой протекает с выходом 71%. Система KOH/ DME может быть использована в синтезе широкого круга соединений с -CMe₂-мостиком. Исходя из различных замещенных циклопентадиенов и инденов были получены ранее неизвестные углеводороды **8-15** общей формулы Cr[#]CMe₂Cr[#], где Cr[#]-замещенный циклопентадиен или инден (таблица 1).

Таблица 1. Взаимодействие замещенных циклопентадиенов и инденов с ацетоном (KOH/DME, соотношение реагентов 2:1, ~80 °C).



Продукт	Исходный CrR _n ¹⁾	Время р-ции, ч.	Выход ²⁾	Продукт	Исходный CrR _n ¹⁾	Время р-ции, ч.	Выход ²⁾
8		2	44	12		4	60
9		2	39	13		3	65
10		4	43	14		4	62
11		4	43	15		4	48

¹⁾ CrR_n представляют собой смеси изомеров по положению двойных связей;

²⁾ Продукты выделены и спектрально охарактеризованы в виде дилитиевых производных.

Также было исследовано взаимодействие индена с различными карбонильными соединениями. Было установлено, что с высокими выходами реакция протекает с незатрудненными кетонами; бензальдегид также вступают в реакцию. Затрудненные кетоны - ацетофенон, метилизопропилкетон, бензофенон, пинаколин и дициклопропилкетон - целевых продуктов не образовывали, причем в двух последних случаях не были выделены даже соответствующие фульвены (таблица 2).

Соединения **1-6** и **8-15** представляют собой смеси изомеров по положению двойных связей. Для подтверждения структуры, а также для дополнительной очистки были приготовлены дилитиевые производные **2a**, **3a**, **8a-15a**. Дилитиевое производное **2a** представляет собой смесь изомеров по положению метильной группы в соотношении 55:45; **3a**, **8a-15a** являются индивидуальными соединениями.

Также было установлено, что взаимодействие циклопентадиенов с ацетоном может протекать по другому пути: 1,3-диметилциклопентадиен и 1-метил-3-фенилциклопентадиен реагировали с избытком ацетона в системе KOH/DME с образованием спиросоединений **21** и **22** (Схема 2, рис. 4). Спиросоединение **21** является единственным продуктом реакции (аналогичный **11** и **12** продукт не образуется).

Таблица 2. Взаимодействие индена с различными карбонильными соединениями (соотношение реагентов 2:1, ~80 °С).

Продукт р-ции	Кетон	Время р-ции, ч	Выход, %	Продукт р-ции	Кетон	Время р-ции, ч	Выход, %
16		2	62	19		3	73
17		2	76	реакция не идет		6	-
18		2	68	20		5	60
реакция не идет		4	17			4	80
		6	-			4	82

ют **21** и **22**, соответственно. Однако выходы этих продуктов реакции являются низкими, ~10%. б) Циклопентадиен, метилциклопентадиен и *трет*-бутилциклопентадиен в качестве основных продуктов образуют кетоны **23**, **25** и **26**, соответственно. Побочным продуктом реакции с циклопентадиеном является соединение **24** (схема 3). в) Незамещенный и монозамещенные циклопентадиены спиросоединений, подобных **21** и **22**, не образуют.

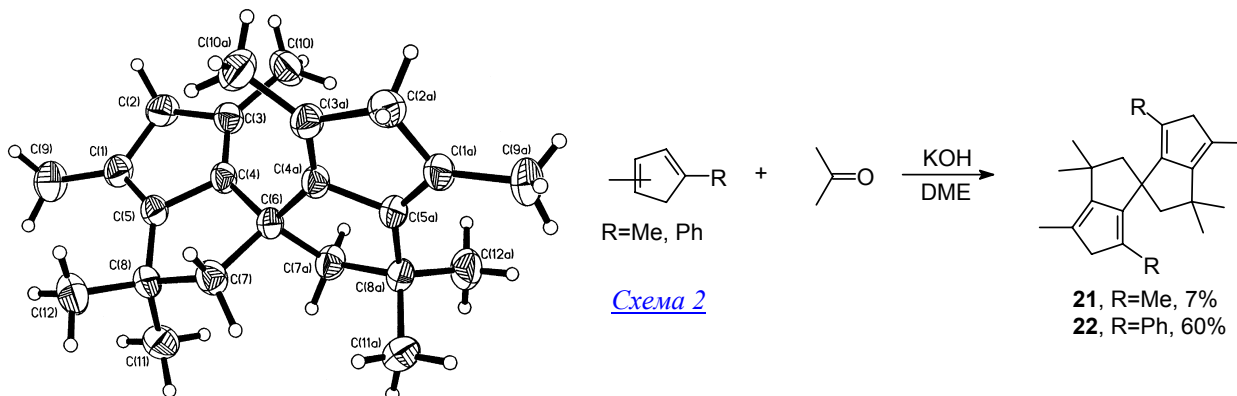
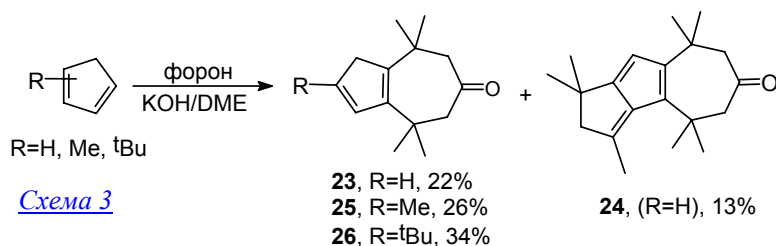


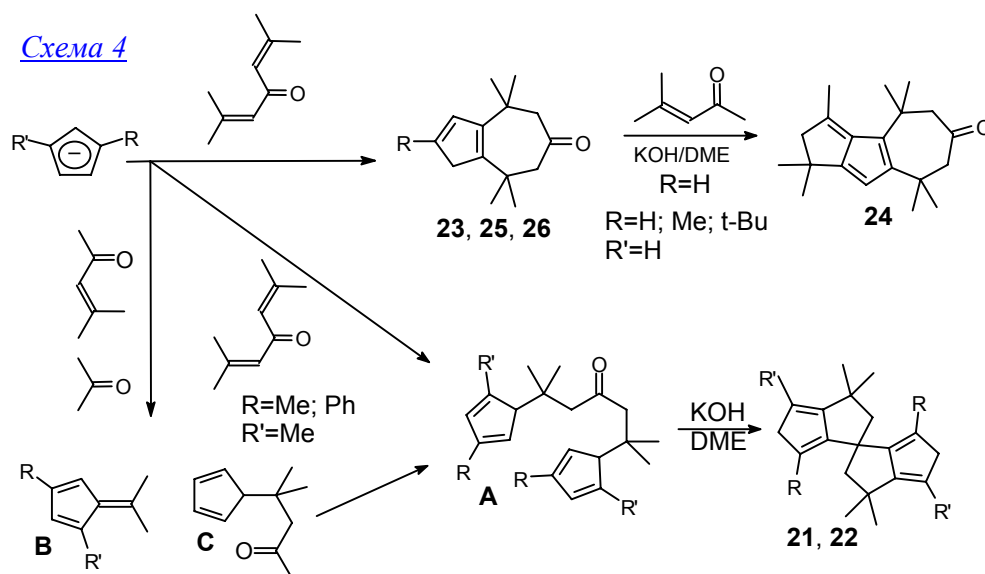
Рисунок 4. Молекулярная структура соединения **21**.



Предлагаемый нами механизм представлен на схеме 4. Очевидно, что как ацетон, так и форо́н, находясь в сильноосновной системе КОН/ДМЕ, по механизму альдольной конденсации или ретроальдольной реакции достаточно быстро превращаются в равновесную смесь: *ацетон* + *ме-*

зитилоксид + форон. Именно поэтому и образуется соединение **24** - формальный продукт реакции **23** с мезитилоксидом.

Стерически незатрудненные циклопентадиены взаимодействуют с фороном быстро по обеим стадиям, образуя продукты **23**, **25** и **26**. 1,3-Дизамещенные циклопентадиены в силу стерических затруднений не способны к образованию продуктов, аналогичных **23**, и реакция с фороном приводит к интермедиатам типа **A** (схема 4), которые далее превращаются в спиросоединения **21** и **22** (схема 4). Интермедиат **A** является реакционноспособным карбонильным соединением и способен взаимодействовать с циклопентадиенами, что, вероятно, и является причиной низкого выхода при реакции 1,3-диметилциклопентадиена и 1-метил-3-фенилциклопентадиена с фороном. Высокий выход **22** в реакции с ацетоном может быть объяснен реализацией альтернативного механизма - взаимодействием быстро образующихся продуктов конденсации **B** и **C** (схема 4) в отсутствие дизамещенного циклопентадиена.



Структура **23** доказана методом РСА (рис. 5).

Установив возможные причины, препятствующие образованию целевых бис-циклопентадиенильных соединений исходя из 1,3-диметил- и 1-метил-3-фенилциклопентадиена

и ацетона, мы провели реакции между этими циклопентадиенами и вновь полученными фульвенами **27** и **28**. При взаимодействии 1,3-диметилциклопентадиена с фульвеном **27** в системе KOH/DME соединение **29** образовывалось с низким выходом (17%), наряду с ним в образовывалось спиросоединение **21**.

В то же время, в системе EtONa/DMF как 1,3-диметилциклопентадиен, так и 1-метил-3-фенилциклопентадиен гладко вступали в реакцию с фульвенами **27** и **28**, образуя целевые бис-циклопентадиенильные мостиковые соединения **29** и **30**, присутствия спиросоеди-

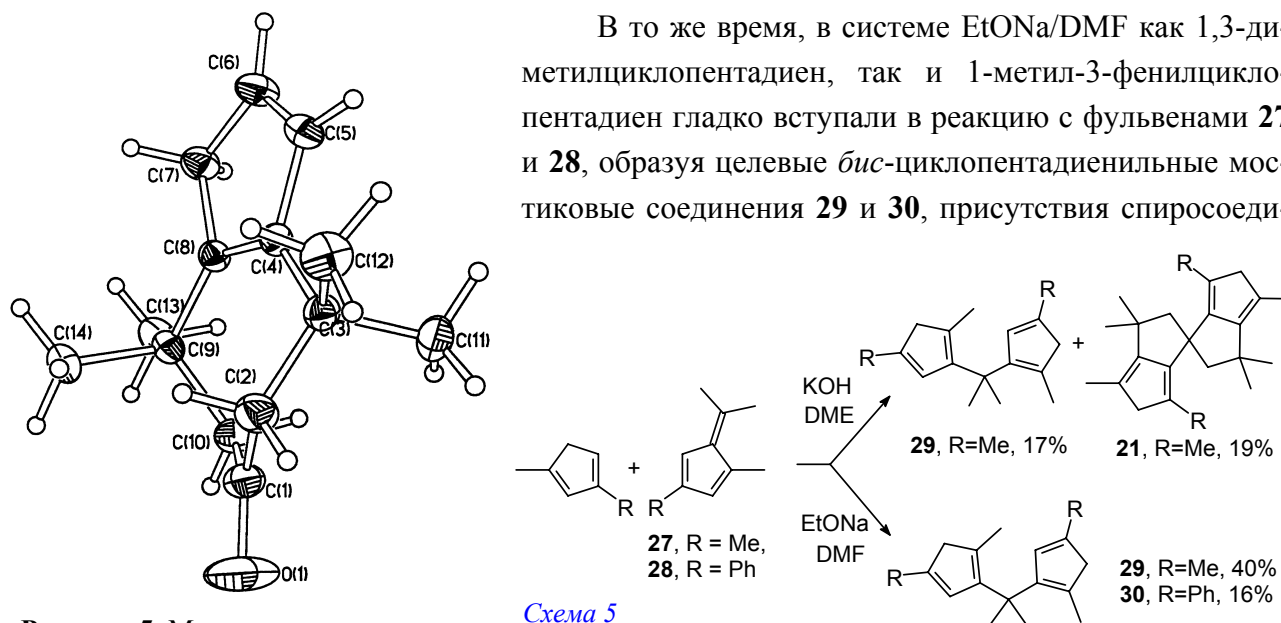
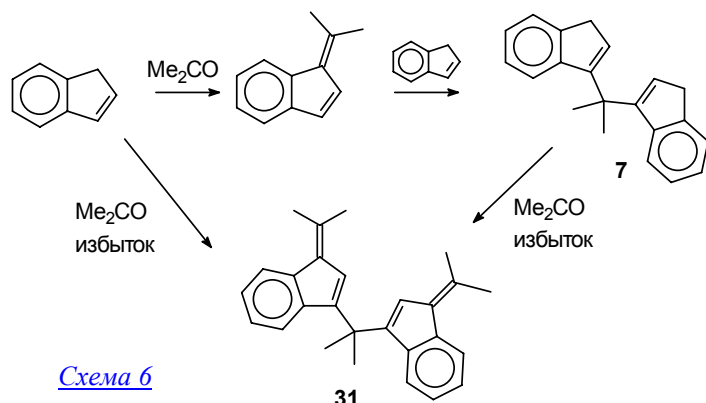


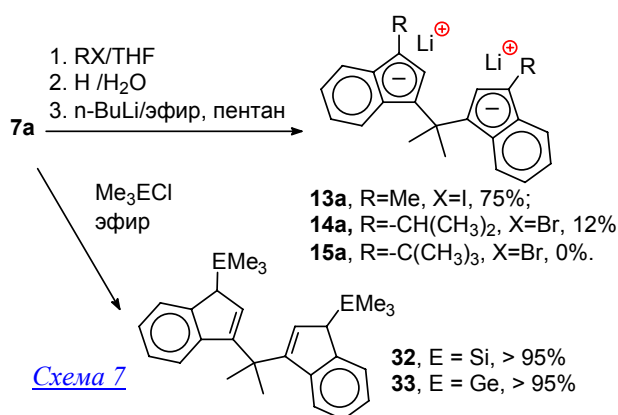
Рисунок 5. Молекулярная структура соединения **23**.

Схема 5

нений в реакционных смесях зафиксировано не было (схема 5). Последний факт является подтверждением механизма образования спиросоединений (схема 4). Мы предполагаем, что именно отсутствие воды в реакционной смеси исключает протекание побочных реакций, обусловленных равновесием фульвен \rightleftharpoons [циклопентадиен + (ацетон \rightleftharpoons мезитилоксид \rightleftharpoons фрон)].



Учитывая доступность соединений **7** и **31**, мы приняли решение о поиске альтернативных подходов к углеводородам **13-15**, заключающихся в алкилировании дилитиевого производного **7a**, или



нуклеофильном присоединении к **31**. Было показано, что первым методом с высоким выходом можно получить только метильное производное **13**, выход изопропильного аналога **14** составляет лишь 12%, а соединение **15** не образуется вообще. Аналоги **15**, соединения с SiMe₃- и GeMe₃- заместителями (**32** и **33**, соответственно) были получены исходя из **7a** с высокими выходами (схема 7). Подход, основанный на использовании **31**, был изучен на примере взаимодействия с LiAlH₄ и MeLi. Было найдено, что взаимодействие **31** с LiAlH₄ приводит к образованию **14**. Неожиданной оказалась инертность **31** по отношению к LiMe: соединение *не реагировало даже при кипячении в THF в течение нескольких часов*. Таким образом, установлено, что метилированный бис-инден **13** предпочтительнее всего получать алкилированием дилитиевой соли **7a**, изопропильное производное **14** - исходя из дифульвена **31**, а *трет*-бутильное производное **15** - только конденсацией *трет*-бутилиндена с ацетоном.

Димеризация 6,6-диметилфульвена в присутствии оснований с образованием бис-циклопентадиенильного мостикового соединения **34** известна давно.

Механизм реакции аналогичен превращению, рассмотренному выше и представляет собой два последовательных нуклеофильных присоединения по экзоциклическим двойным связям (схема 8). Для осуществления реакции с замещенными фульвенами в качестве основания мы использовали NaN(SiMe₃)₂, получив из 2-изопропил-6,6-диметил- и 2-*трет*-бутил-

В системе KOH/DME возможна и дальнейшая функционализация **7**, который гладко реагировал с ацетоном в присутствии оснований с образованием дифульвена **31** (схема 6, **31** был получен и непосредственно из индена и ацетона при введении в реакцию избытка последнего). Строение углеводорода **31** было подтверждено методом РСА (рис. 6).

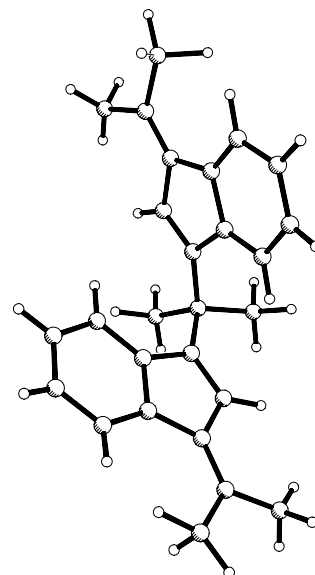


Рисунок 6. Молекулярная структура соединения **31**.

6,6-диметилфульвена ранее неизвестные углеводороды **35** и **36** в виде дилитиевых производных **35a** (смесь изомеров) и **36a**. (схема 8).

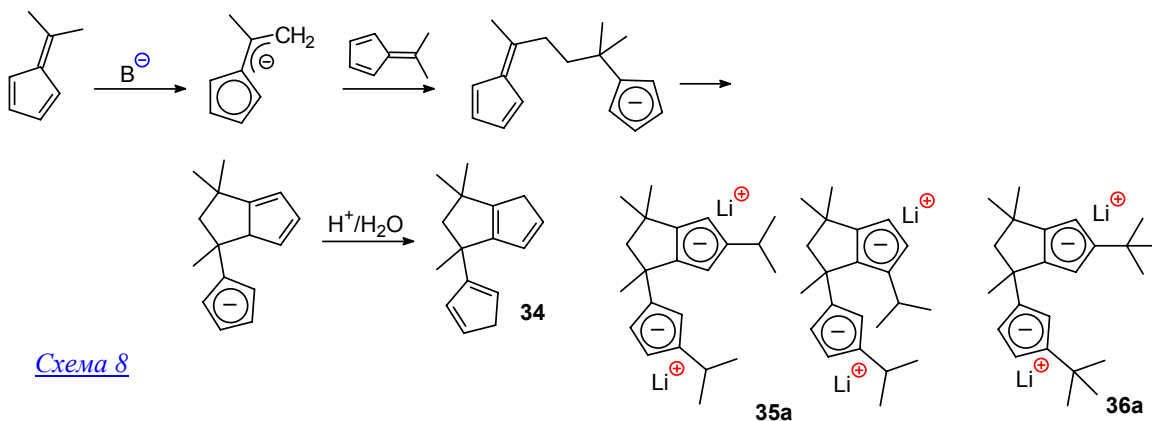


Схема 8

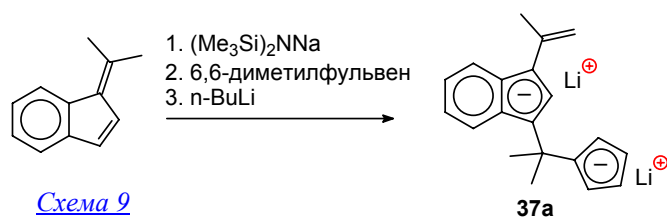


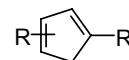
Схема 9

Перекрестная реакция была проведена между 6,6-диметилфульвеном и 1-(1-метилэтилиден)(1H)инденом: последний прибавлением эквивалента $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ в THF количественно перевели в соответствующий анион, к которому прибавили

6,6-диметилфульвен и, после нейтрализации и стандартной обработки, избыток раствора бутиллития, получив соединение **37a** (схема 9).

В качестве исходных соединений для синтеза целевых бис-циклопентадиенильных соединений с метиленовым мостиком нами был выбран ряд 1,3-дизамещенных циклопентадиенов (схема 10),

Схема 10



R=Me, R'=tBu;
R=Me, R'=Ph;
R=R'=iPr;
R=iPr, R'=tBu;
R=R'= Ph.

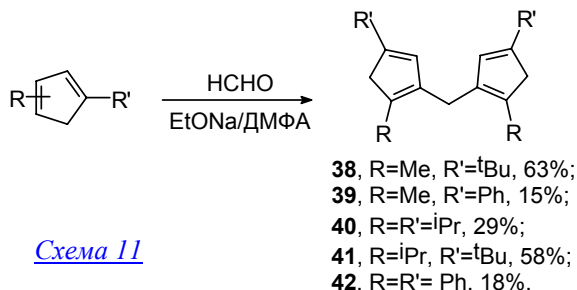


Схема 11

исходя из которых реакцией с формалином в системе EtONa/ДМФА были получены бис-циклопентадиенильные соединения **38-42** (схема 11, продукты представляют собой смеси изомеров по положению кратных связей).

Примечательным является тот факт, что при взаимодействии 1-изопропил-3-*трет*-бутилциклопентадиена с формалином, кроме целевого бис-циклопентадиенильного соединения **41**, с выходом 30% образовывался и побочный продукт **43**, содержащий три

циклопентадиенильных кольца, соединенных метиленовыми мостиками (схема 12). Суммарный выход **41** и **43** составил 88%, являясь

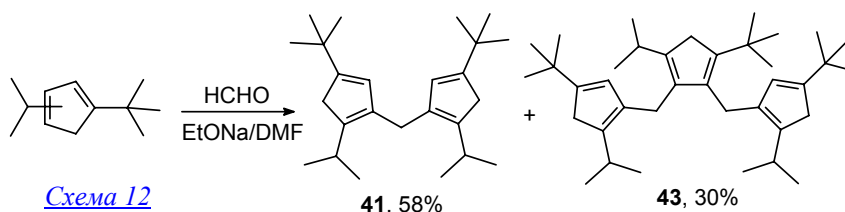


Схема 12

максимальным из достигнутых в реакциях циклопентадиенов с карбонильными соединениями. Для идентификации **43** было проведено его рентгеноструктурное исследование (рис. 7).

Ранее было показано, что наличие метильной группы в положении 2 инденильного фрагмента *анса*-цирконоцена, содержащего короткий мостик ($>\text{SiMe}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), приводит к увеличению молекулярной массы получаемого полипропилена, и было принято решение получить аналоги $(3-t\text{-Bu-Ind})_2\text{CH}_2$, содержащие метильную группу в положении 2 замещенных

инденильных фрагментов. В качестве заместителей были выбраны *tert*-бутил, *орто*-толил и α -нафтил. 3-Арилинденны **44** и **45** были получены из 2-метилинданона-1.

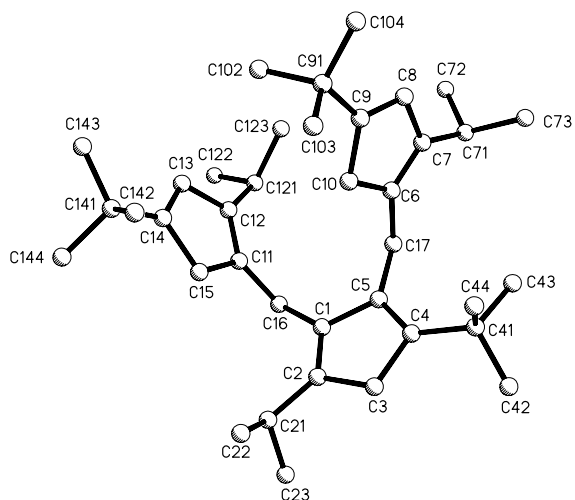
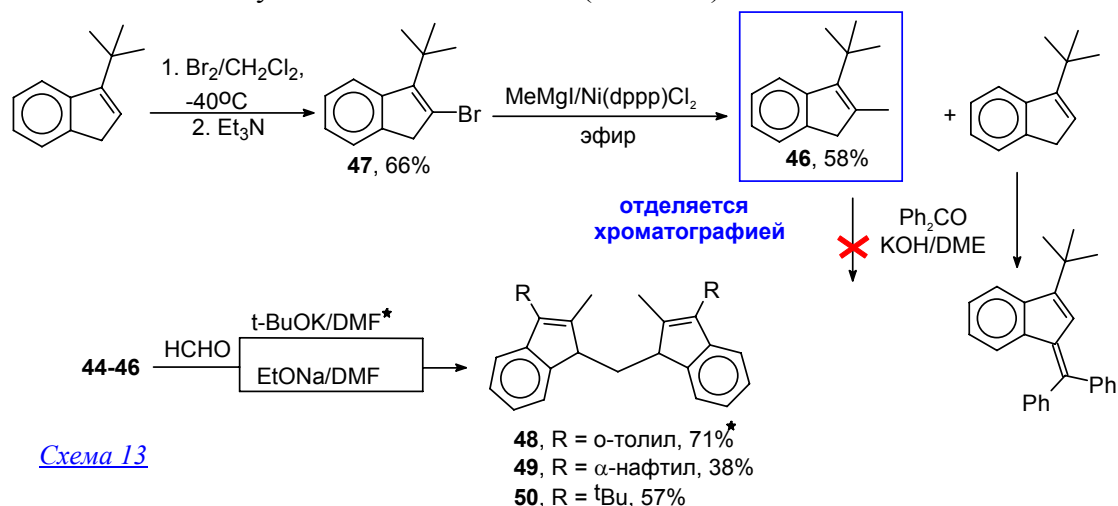


Рисунок 7. Молекулярная структура соединения **43**.

Синтезировать 2-метил-3-*tert*-бутилинден **46** этим методом не удалось, и был задействован альтернативный подход к 2-алкилинданам, использующий кросс-сочетание 2-броминдена **47** с MeMgI. Реакция осложнялась восстановлением до 3-*tert*-бутилиндана (соотношение **46**: 3-*tert*-бутилинден составило ~ 2:1), продукты разделили с использованием различия в реакционной способности по отношению к бензофенону (схема 13). Дзамещенные индены **45** и **46** гладко реагировали с формалином в системе EtONa/DMFA, образуя целевые соединения **49** и **50** с хорошими выходами, тогда как **44** в этих условиях образовывал только соответствующий фульвен. Замена EtONa на ^tBuOK позволила получить и соединение **48** (схема 13).



Синтез *анса*-металлоценов 4 группы с одночленным углеродным мостиком. Для получения *анса*-комплексов 4 группы обычно используется метод, заключающийся во взаимодействии дилитиевых (калиевых, магниевых) производных лигандов с MCl₄. Протекание реакции зачастую осложняется побочными процессами, в основном, образованием олигомерных и полимерных продуктов. Мы установили, что использование дилитиевых солей не позволяет достичь высоких выходов *анса*-цирконоценов с одночленным углеродным мостиком. Это заставило нас предпринять отдельное исследование с целью поиска общего эффективного метода синтеза *анса*-комплексов с короткими мостиками. Наиболее перспективной представлялась реакция переметаллирования доступных и относительно устойчивых дистаннированных или дисилилированных производных под действием MCl₄ (M = Zr, Hf). В качестве модельных был выбран ряд *анса*-металлоценов несложной структуры. Бис-циклопентанильные или бис-инденильные соединения были обработаны минимальным избытком BuLi и затем, без выделения дилитиевого производного, Me₃SnCl. Полученные дистаннированные производные без дополнительной очистки вводились в реакцию с MCl₄. В результате (схема 14) были достигнуты высокие величины выходов продуктов, в том числе и содержащих CMe₂-мостик.

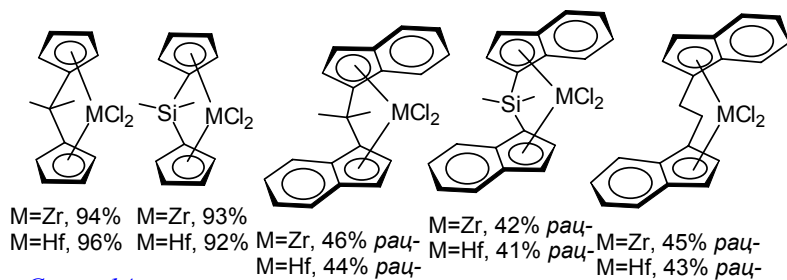


Схема 14

Также было исследовано взаимодействие дистаннированных бис-циклопентадиенов с TiCl_4 . Оказалось, что с высокими выходами исходя из ди- SnMe_3 производных могут быть получены

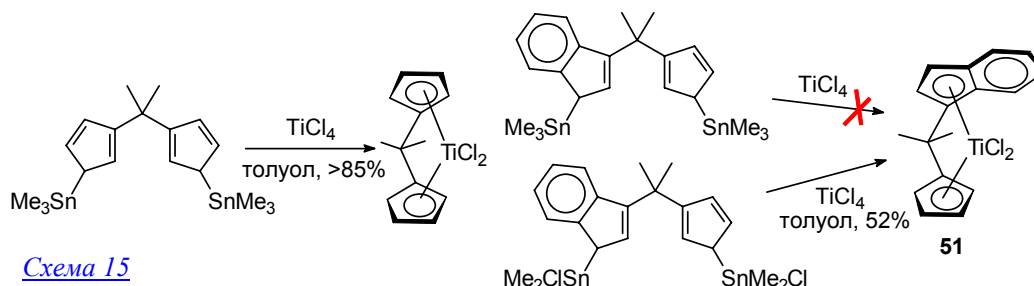
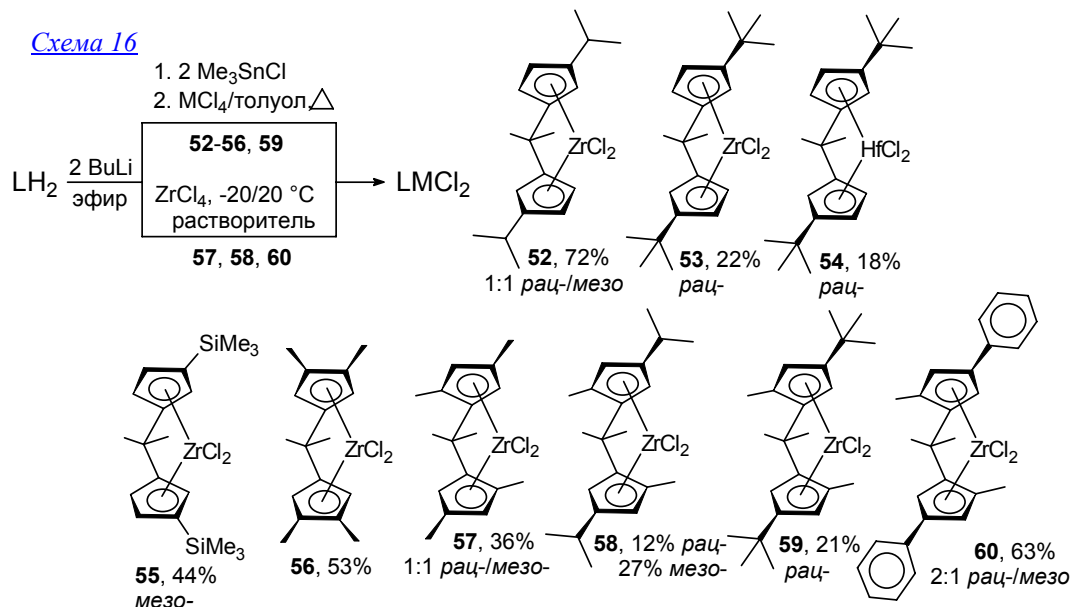


Схема 15

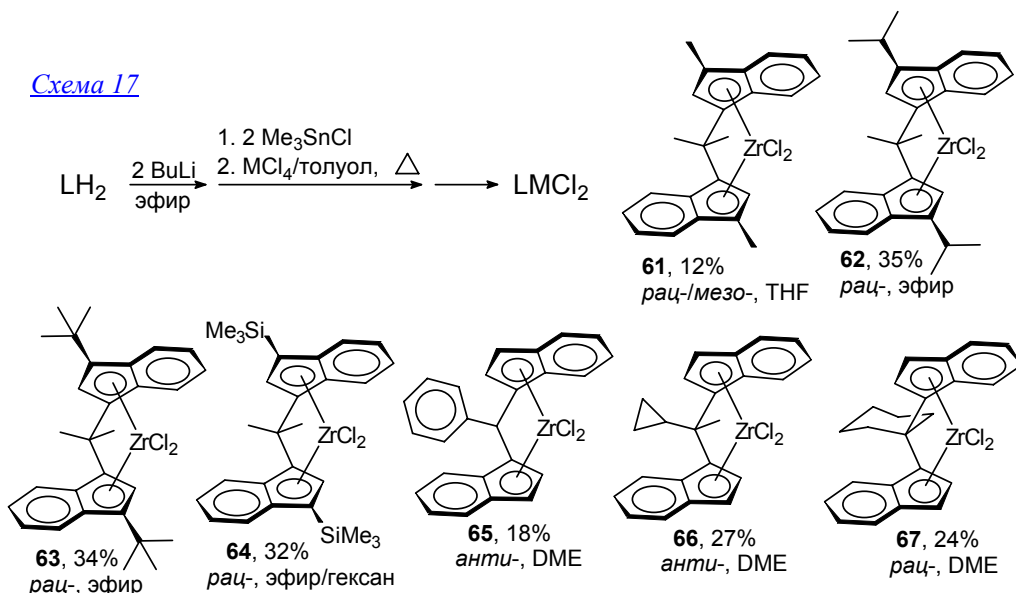
только бис-циклопентадиенильные комплексы, при наличии в лиганде инденильного фрагмента образуются продукты восстановления. Использование ди- SnMe_2Cl производного **4** позволило получить ранее не описанный титановый комплекс **51** (схема 15). Бисинденильный комплекс реакцией переметаллирования $\text{Sn} \rightarrow \text{Zr}$ синтезировать не удалось.

Новые *анса*-металлоцены **52-60** с $-\text{CMe}_2-$ мостиком были получены как прямым взаимодействием дилитиевых производных с ZrCl_4 , так и переметаллированием дистаннированных производных (на схеме 16 приведены формулы соединений с указанием выходов и диастереомерного состава продуктов). Все комплексы были очищены перекристаллизацией из эфира, за исключением соединения **58** (гексан), однако далеко не во всех случаях удалось выделить чистые *рац*-формы цирконоценов.



Ряд бис-инденильных комплексов **61-67** был получен аналогично бис-циклопентадиенильным комплексам с использованием переметаллирования дистаннированных производных (схема 17). Дистаннированные бис-инденильные мостиковые соединения реагировали с ZrCl_4 заметно медленнее бис-циклопентадиенильных аналогов. Кроме того, невысокая растворимость комплексов **61-67** существенно упростила процедуру выделения чистых *рац*-форм.

Схема 17



Было найдено, что бис-триметилстаннильное производное **68** лиганда **13** может быть легко разделено на диастереомерные формы, причем *анти*-**68** практически количественно отделяется кристаллизацией. Строение **68** было подтверждено РСА (рис. 8). Взаимодействие **68** с ZrCl_4 протекало стереоспецифично, приводя к образованию *рац*-**61** (схема 18).

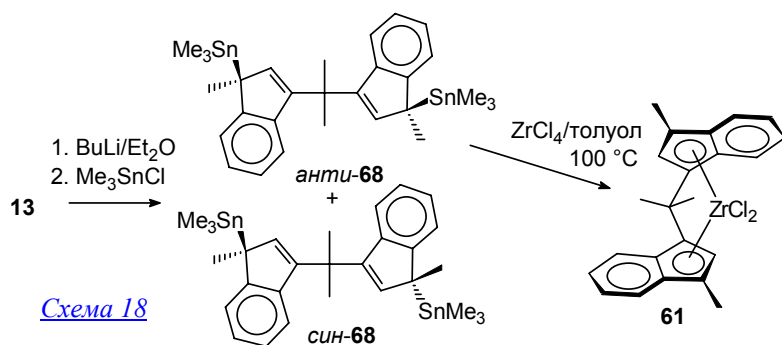


Схема 18

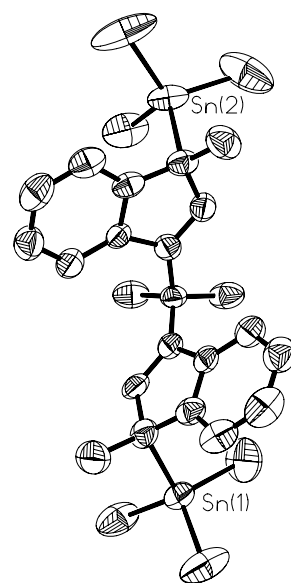


Рисунок 8. Молекулярная структура **68**.

Комплексы **63**, **64** и **67** были исследованы методом РСА. Молекулярные структуры **63** и **64** приведены на рис. 9. Наличие короткого изопропилиденового мостика и объемных заместителей в положениях 3 инденильных фрагментов обуславливает заметные искажения в структуре комплексов: так, например, наблюдаются заметные отклонения связей $\text{C}(3)\text{-C}(t\text{Bu})$ и $\text{C}(3)\text{-Si}$ от плоскостей циклопентадиенильных колец (10.0 , 8.2° и 8.0° , соответственно).

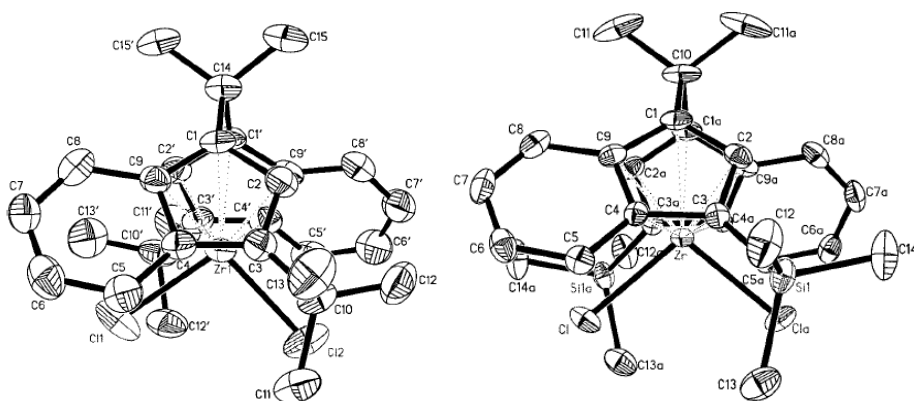


Рисунок 9. Молекулярная структура комплексов **63** и **64**.

Молекулярная структура **67** приведена на рис. 10. Молекула имеет заметные напряжения вследствие наличия короткого циклогексилиденового мостика - так, например, углы между связями $\text{C}(1)\text{-C}(10)$ и $\text{C}(1')\text{-C}(10)$, и плоскостями соответствующих Cp колец равны

13.7 и 14.9°. Величина угла C(1)-C(10)-C(1') - 99.8° - значительно меньше тетраэдрического (109.5°). Углы между нормальными к плоскостям Cp и линиями Zr-центroids Cp составляют 5.1 и 4.9° для C(1)...C(9) и C(1')...C(9') колец, соответственно, что иллюстрирует "открытость" атома Zr.

Комплексы на основе "димера фульвена" на момент начала настоящей работы известны не были. Нам удалось получить производные титана, циркония и гафния **69-71**. Исходя из **29**, в виде смесей изомеров, были получены циркониевый и гафниевый комплексы **72** и **73** (схема 19).

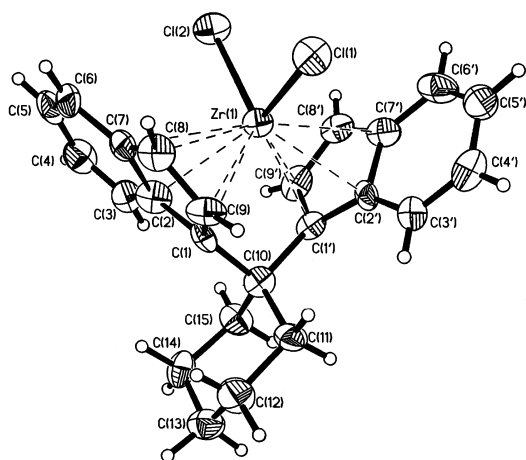


Рисунок 10. Молекулярная структура **67**.

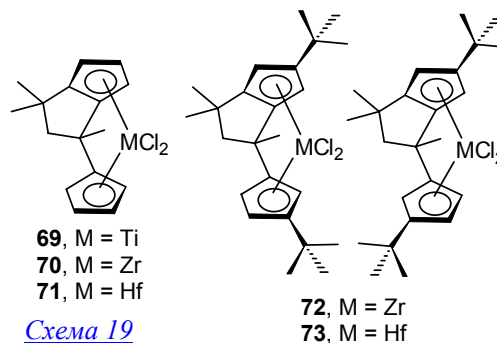


Схема 19

Бис-циклопентадиенильные *анса*-цирконоцены с метиленовым мостиком **74-78** удалось выделить и охарактеризовать только в виде смесей диастереомеров (причина - в меньшей растворимости *мезо*-форм). Бис-инденильные *анса*-цирконоцены **79** и **80** были получены взаимодействием дилитиевых производных **49** и **50** с ZrCl₄ в CH₂Cl₂. *Рау*-формы этих соединений оказались менее растворимыми, что позволило выделить их кристаллизацией (схема 20). Получить цирконоцен, исходя из **48**, не удалось.

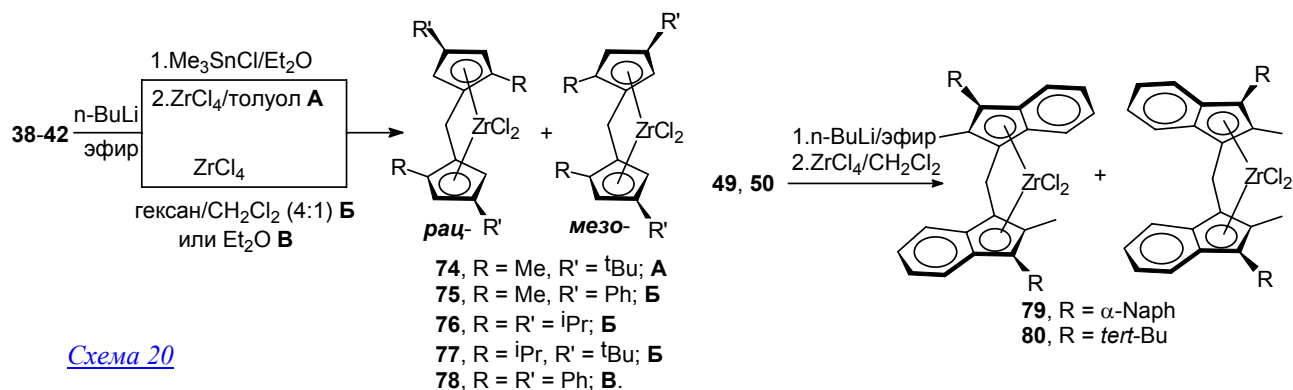


Схема 20

анса-Цирконоцены с *N*-метилпиперидиновым мостиком. Наличие донорного атома в структуре бис-циклопентадиенильного лиганда может привести к тому, что этот атом будет дополнительно координироваться по атому металла в *анса*-комплексе, что закономерно приведет к резкому снижению каталитической активности. Но как поведет себя комплекс, в котором донорный атом удален от циклопентадиенильных фрагментов и одновременно из-за жесткости получаемого металлоцена неспособен к прямому взаимодействию с Zr? Для получения ответа на этот вопрос мы синтезировали лиганды **81**, **82** и комплексы с *N*-метилпиперидиновым мостиком **83** и **84** (схема 21). Структура **83** была подтверждена методом РСА (рисунок 11).

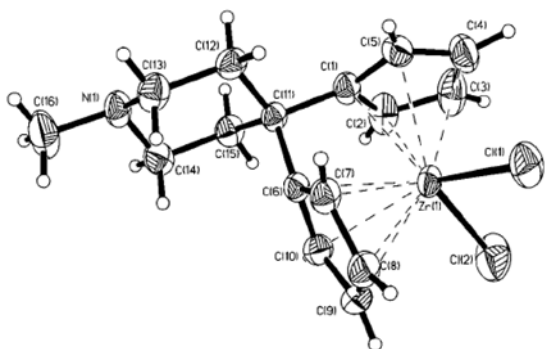
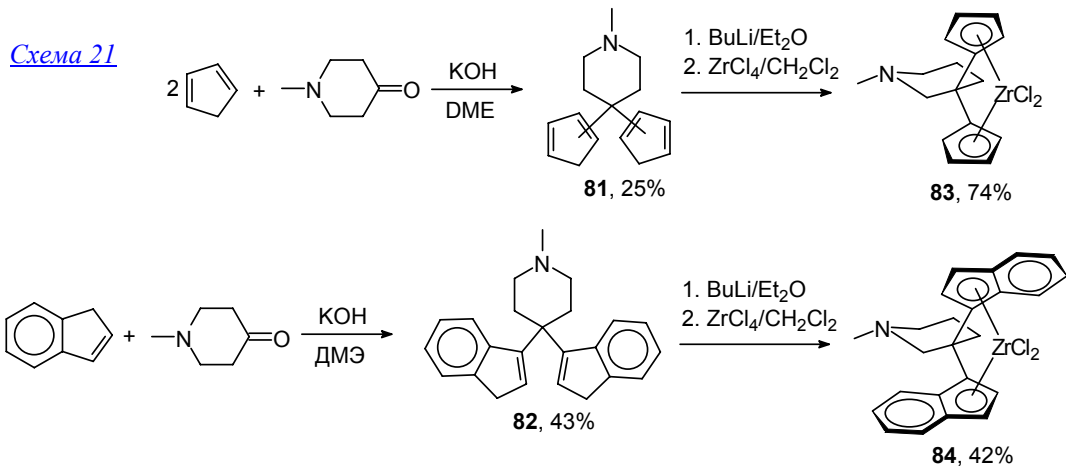
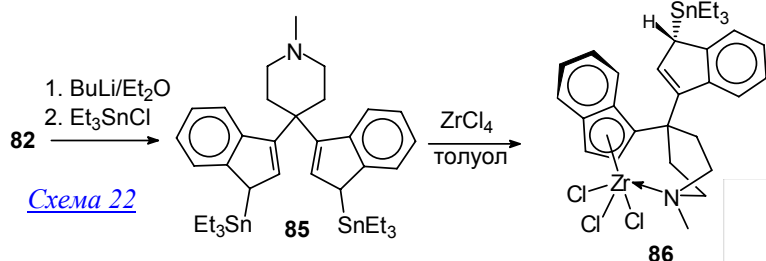


Рисунок 11. Молекулярная структура **83**.



цию (за счет вращения относительно связи C(1')-C(10)), для которой расстояние Zr-Sn является максимальным. Конформация второго инденильного фрагмента является фиксированной из-за специфической координации атома Zr (искаженная табуретка). Пиперидиновый цикл принимает конформацию скрученной ванны, а не более выгодную энергетически конформацию кресла, что приводит к значительным искажениям координационной сферы Zr.

Бис-циклопентадиенильные *анса*-цирконоцены с диарилметиленовым мостиком. Известно, что наличие *арильных* заместителей в коротком мостике между циклопентадиенильными кольцами оказывает позитивное влияние на каталитические свойства *анса*-цирконоценов, приводя к увеличению молекулярной массы образующегося полимера. В этой связи нам представлялось актуальным получение ранее не описанных соединений, аналогичных *анса*-комплексу **53** и содержащих диарилметиленовый мостик вместо диметилметиленового.

Мы также синтезировали дистаннированное производное **85** и ввели его в реакцию с ZrCl₄. Было установлено, что основным ее продуктом является бесцветное кристаллическое вещество, содержащее два неэквивалентных инденильных фрагмента (ЯМР). Окончательную ясность внесли результаты РСА (рис. 12): оказалось, что продуктом является полусэндвичевый комплекс **86** (схема 22).

Молекула **86** представляет собой гетеробиметаллический комплекс. Связанный с атомом Sn инденильный фрагмент занимает конформа-

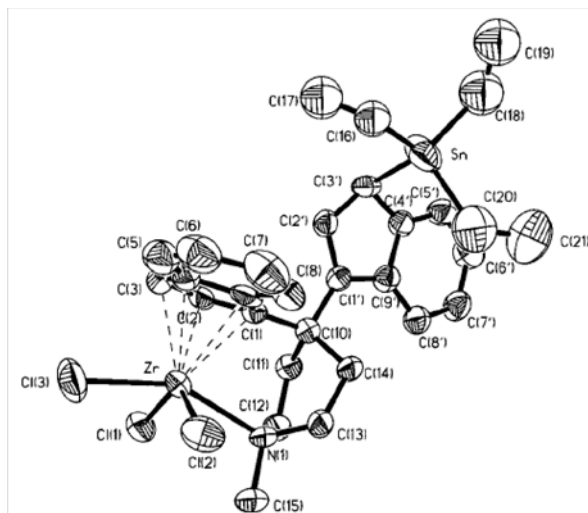
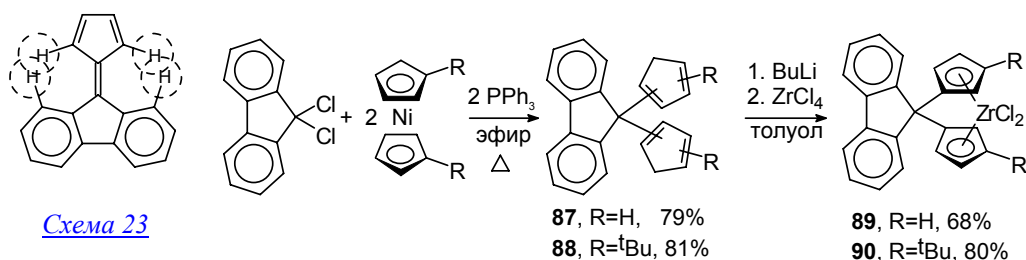


Рисунок 12. Молекулярная структура соединения **86**

Ранее сообщалось, что простейший представитель бис-циклопентадиенильных соединений с диарилметиленовым мостиком - Cr_2CPh_2 - может быть легко получен двумя способами: взаимодействием Ph_2CBr_2 с CrCu-PEt_3 или реакцией Ph_2CCl_2 с никелоценом. Воспроизвести методики не удалось (реакции приводили к образованию 6,6-дифенилфульвена). Не увенчались успехом и попытки получения Cr_2CPh_2 взаимодействием CrNa с 6,6-дифенилфульвеном. Мы предположили, что высокая стабильность 6,6-дифенилфульвена является препятствием к образованию Cr_2CPh_2 , и ввели в реакцию с никелоценами 9,9-дихлорфульрен, образование фульвена из которого затруднено стерически (схема 20), получив целевые бис-циклопентадиенильные соединения **87** и **88**. Взаимодействием дилитиевых производных



с ZrCl_4 в толуоле удалось синтезировать *анса*-цирконоцены **89** и **90**. Молекулярная структура **89** была подтвер-

ждена методом РСА (рис. 13).

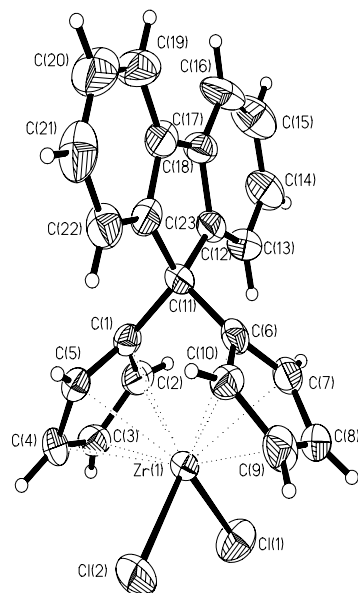


Рисунок 13. Молекулярная структура соединения **89**.

монстрировали очень высокую стереоселективность (**59** и по сей день является абсолютным лидером). В свою очередь, комплексы **63** и **64** показали 100% региоселективность.

Свойства бис-инденильных комплексов **63** и **64** были изучены в серии одно-

типных экспериментов (50 °С, жидкий пропилен, MAO) в сравнении с рядом бис-инденильных аналогов; результаты приведены в таблице 4. Мы установили, что тип мостика оказывает непосредственное влияние на свойства цирконоценов: при переходе **I-III-IV** (в ря-

Каталитическая активность цирконоценов с одночленным углеродным мостиком. Вновь синтезированные цирконоцены с одночленным углеродным мостиком в первую очередь исследовались в качестве катализаторов гомогенной полимеризации пропилена в присутствии MAO.

Часть комплексов показала умеренную активность, однако для **53**, **59**, **63** и **64** были получены заслуживающие внимания результаты полимер-тестов (таблица 3). Соединения **53** и **59** проде-

Таблица 3. Полимеризация пропилена в присутствии *анса*-цирконоценов с - CMe_2 - мостиком (жидкий пропилен, MAO).

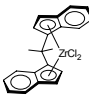


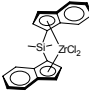
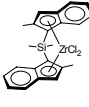

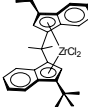
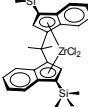
	53	59	63	64
Al/Zr _г	3000	8000	8000	3000
T, °C	50	50	50	50
Акт., кг/ммоль·ч	15.5	72.6	124.6	38.1
[η], дл/г	0.26	0.89	0.89	0.78
M _w /M _n		1.90		
т. пл.	153	162	153	140
mmmm, %	99.44	99.45	94.8	87.36
2,1-, %	0.35	0.16	0	0

ду $-\text{Me}_2\text{C}- < -\text{CH}_2\text{CH}_2- < -\text{Me}_2\text{Si}-$) M_v растет от 10^4 до 5×10^4 с увеличением изотактичности от 80 до 90%.

Однако замещение группой R в положение 3 инденильного фрагмента оказывает более существенное влияние на каталитическую активность; размер R определяет как степень изотактичности, так и молекулярную массу PP: так, при переходе от **I** (R=H) к **63** (R=^tBu) M_v увеличивается от 11 000 до 88 000, и в то же время *mmmm* растет от 80 до 95%. Объяснить этот факт можно "обращением" энантиоселективности каталитического центра (конкуренция влияния R и инденильного фрагмента), что подтверждается свойствами комплекса $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ **61**, который катализирует образование полностью аморфного полимера с низкой молекулярной массой. По стереоселективности **63**, характеризующийся *mmmm* (50 °C) = 95% и т. пл. (PP) = 152 °C, превосходит все комплексы сравнения (таблица 4).

Ранее было показано, что наличие 2,1-фрагментов сильно снижает молекулярную массу iPP, т.к. степень β-Н переноса после 2,1-внедрения мономера выше наблюдаемой после 1,2-внедрения. Региоспецифичность комплексов **63** и **64** является дополнительным преимуществом по сравнению с **I**, **II** и **VI**.

Таблица 4. Влияние структуры лиганда на свойства образующегося полипропилена.

								
	I	II	III	IV	V	VI	63	64
Изотактич-ность ^{a)}	0.958	0.973	0.983	0.979	0.988	0.723	0.989	0.973
<i>mmmm</i> , %	80.6	87.7	91.8	90.3	94.2	19.9	94.8	87.3
RI ^{b)}	0.3	0.5	2.8	0.4	0.3	0	0	0
т. пл., °C	127	134	131	144	148	аморф.	152	138
M_v ^{b)}	11100	33600	6700	56000	231500	15800	88700	69700

а) Определена в соответствии с моделью энантиоморфного каталитического центра. б) RI - региоошибки, (2,1 *erythro* + 2,1 *threo* + 3,1) без учета концевых групп. в) Вычислено по данным $[\eta]$ согласно $[\eta] = K(M_v)^\alpha$, $K = 1.85 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.737$.

Введением объемных заместителей в положение 3 инденильных фрагментов мы надеялись затруднить процесс β-Н переноса после первичного внедрения. Однако анализ концевых групп показал, что для **VI**, **63** и **64** становятся существенными другие реакции переноса цепи, в частности, β-Ме элиминирование. Данные ¹H ЯМР анализа ненасыщенных концевых групп низкомолекулярных полипропиленов, полученных с использованием **II**, **I**, **VI**, **63**, **64** и *rac*- $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-}^t\text{Bu-4,5,6,7-H}_4\text{-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ (**63-H₄**), в жидком пропилене при 70 °C, приведены в таблице 5.

Комплекс **63** демонстрирует наивысшую селективность для β-метильного переноса (43.2% аллильных групп). Отметим, что **63**/MAO при 70 °C катализирует и образование iPP с заметным содержанием изобутенильных ($\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCHMe}-$, ~30%) концевых групп, которые являются продуктом *нового процесса переноса цепи*. Анализ концевых групп PP, полученного с использованием **63-H₄**/MAO показал еще более высокое содержание изобутенильных концевых групп (46.6% vs 30.4%) и существенно меньшее - аллильных (7.8 vs 43.2%) по сравнению с **63**. Присутствие изобутенильных концевых групп в полимере, образование которого катализируют вновь полученные нами комплексы **63** и **64**, может служить подтверждением гипотезы об образовании $\text{Cp}'_2\text{Zr}^{\oplus}-\text{CMe}_2\text{P}$ (P - полимерная цепь) как ключевого интермедиата для эвимеризации и внутримолекулярного β-Н переноса. Для **63** β-Н перенос за-

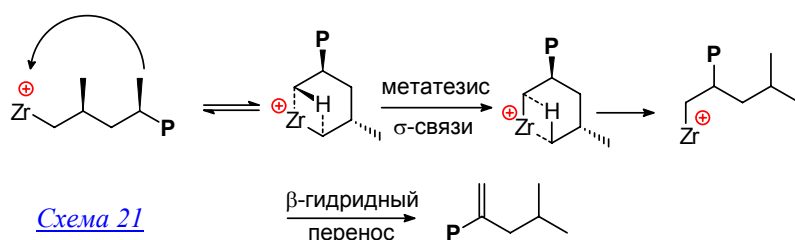
труднен стерически (*3-трет*-бутилинденильным лигандом), что приводит к возрастанию вклада β -метильного переноса; но, с другой стороны, конформация, приводящая к β -метильному переносу, может способствовать и образованию *трет*-алкильных интермедиатов типа $\text{Cp}'_2\text{Zr}^+-\text{CMe}_2\text{P}$. Это и может приводит к эпимеризации, а также реализации альтернативных процессов переноса цепи (в том числе внутримолекулярных): β -H переноса как от одной, так и от двух *гем*-метильных групп, или β -H переноса от α -метиленовой группы.

Анализ спектров ЯМР полимеров позволил сделать еще одно важное наблюдение относительно механизма полимеризации: мы зафиксировали наличие нового типа концевой группы - $i\text{Bu-C(=CH}_2\text{)P}$. Для *iPP* системы **63**/MAO, доля такого "внутреннего" винилидена (15.5%) выше доли "нормального" (10.9%), а для **64** он становится основным (62.7%). Мы считаем, что образование внутреннего винилиденового фрагмента конкурирует с β -Me элиминированием, что указывает на то, что его формирование требует наличия стерических затруднений вблизи каталитического центра (но *меньших* по сравнению с необходимыми для протекания β -Me элиминирования). Это подтверждается тем, что в случае более "нагруженной" системы, **63-H₄**, "внутренние" винилиденовые фрагменты вообще не образуются, содержание аллильных фрагментов снижается до 7.8%, PP имеет низкую молекулярную массу ($P_n = 14$). Наиболее вероятным механизмом образования фрагмента $i\text{Bu-C(=CH}_2\text{)P}$ нам представляется протекание внутримолекулярного метатезиса σ -связи (схема 21).

Таблица 5. Распределение олефиновых концевых групп в PP, полученных с использованием **II**, **I**, **VI**, **63**, **63-H₄** и **64** (жидкий мономер, 70 °C).

Кат.	% от общего числа ненасыщенных концевых групп					P_n ^{a)}	Частота переноса цепи		
	a	b	d	e	f		перв. β -H	β -Me	втор. β -H
II	29.5	13.9	-	-	39.1	384	1.1×10^{-3}	-	1.5×10^{-3}
I	69.0	10.5	-	-	20.5	134	5.9×10^{-3}	-	1.5×10^{-3}
VI	39.2	9.1	-	51.7	-	221	2.2×10^{-3}	2.3×10^{-3}	-
63	10.9	15.5	30.4	43.2	-	327	1.7×10^{-3}	1.3×10^{-3}	-
63-H₄	45.6	-	46.6	7.8	-	14	6.7×10^{-2}	5.6×10^{-3}	-
64	21.6	62.7	3.8	11.9	-	283	3.1×10^{-3}	4.2×10^{-3}	-

а) По данным спектров ¹H ЯМР. P_n определено из расчета одна двойная связь на цепь.

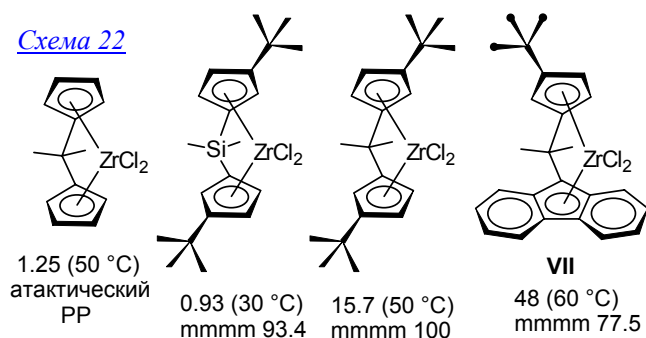


Итак, **63** и **64** по сравнению с **II** и **I** образуют полимер с большей массой по причине их региоспецифичности и, видимо, относительной затрудненности β -H переноса после первичного

внедрения. Вместе с тем, несмотря на демонстрируемую региоспецифичность, **63** и **64** катализируют образование *iPP*, молекулярная масса которого не покрывает востребованный химической индустрией интервал. Тем не менее, синтетическая доступность этих комплексов, а также тот факт, что *мезо*-формы **63** и **64** совершенно не активны в гомополимеризации пропилена, делает эти соединения потенциальными кандидатами для *производства* низкомолекулярного изотактического полипропилена с абсолютной регио- и высокой стереорегулярностью.

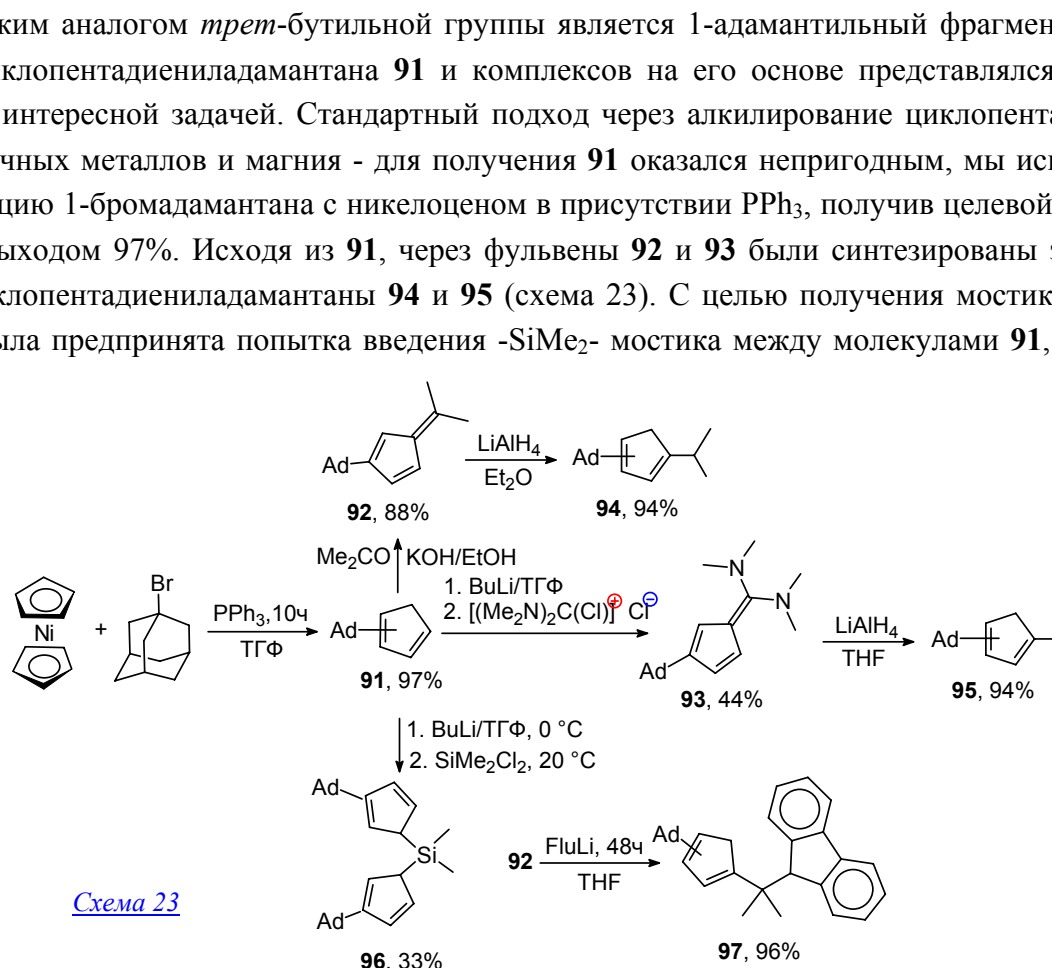
Глава 2. НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ.

В середине 90-х годов наиболее перспективной в области металлоценового катализа представлялась "экстенсивная" тактика исследований, поиск аналогов прототипа, металлоцена с *определённым* мостиком, отличающихся положением и *типом* заместителей или конденсированных с η^5 -связанным кольцом фрагментов. Таким образом, синтез металлоценов, содержащих *принципиально новые* структурные типы циклопентадиенильных лигандов, представлялся привлекательными как с теоретической, так и с практической точки зрения.



Циклопентадиениладамантан и комплексы на его основе. Дизайн новых цирконоценов на ранних этапах с включал в себя изучение влияния объемных заместителей в циклопентадиенильных кольцах лиганда на каталитические свойства комплексов. Было показано, что *анса*-цирконоцены с *трет*-бутильными группами в положении 3 катализируют изотактическую полимеризацию пропилена, причем такая модификация структуры иногда сопровождается и ростом активности комплекса (схема 22).

Близким аналогом *трет*-бутильной группы является 1-адамантильный фрагмент - и синтез 1-циклопентадиениладамантана **91** и комплексов на его основе представлялся нам достаточно интересной задачей. Стандартный подход через алкилирование циклопентадиенидов щелочных металлов и магния - для получения **91** оказался непригодным, мы использовали реакцию 1-бромадамантана с никелоценом в присутствии PPh_3 , получив целевой продукт **91** с выходом 97%. Исходя из **91**, через фульвены **92** и **93** были синтезированы замещенные циклопентадиениладамантаны **94** и **95** (схема 23). С целью получения мостиковых лигандов была предпринята попытка введения $-SiMe_2-$ мостика между молекулами **91**, **94** и



95. Она привела к успеху только в случае **91**, выход **96** составил 33%. Синтезировать бисциклопентадиенильные соединения с $-SiMe_2-$ мостиком не удалось, в то же время взаимодействие **92** с $FluLi$ привело с высоким выходом к несимметричному лиганду **97** (схема 23).

Исходя из полученных лигандов, нам удалось синтезировать три цирконоцена - сэндвичевый комплекс **98**, а также *анса*-соединения **99** и **100** (схема 24). Сравнительная оценка

каталитической активности комплексов VII (схема 22) и 100 в процессе полимеризации пропилена показала, что iPP, полученный при катализе 100, по степени изотактичности и величине температуры плавления незначительно превосходит полученный при использовании VII, в то же время 100 заметно проигрывает комплексу сравнения по каталитической активности.

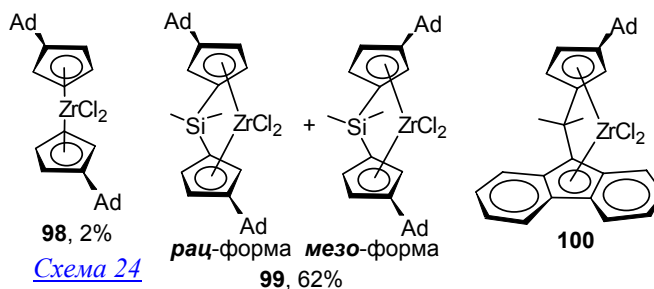
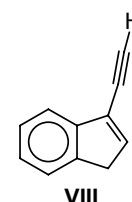


Схема 24

2-(Фенилэтинил)-1H-инден и анса-цирконоцены на его основе. 3-(Фенилэтинил)-1H-инден.

Несмотря на то, что инденильные комплексы элементов 4 группы активно изучались начиная с 80-х годов, некоторые классы замещенных инденов - например, адкинилинденены - оказались незаслуженно обойдены вниманием. Единственный известный представитель соединений этой группы, 3-этинил-1H-инден VIII, является нестабильным соединением с неизученными свойствами. На наш взгляд, металлоцены, построенные на основе алкинилинденов, могли представлять интерес как представители нового класса инденильных комплексов, а также в качестве исходных соединений для превращения в более сложные структуры.



2-(Фенилэтинил)-1H-инден 101 и 3-(фенилэтинил)-1H-инден 102 были получены нами взаимодействием PhC≡CMgBr с соответствующими инданонами с последующей дегидратацией полученных спиртов с присутствии кислоты (схема 25).

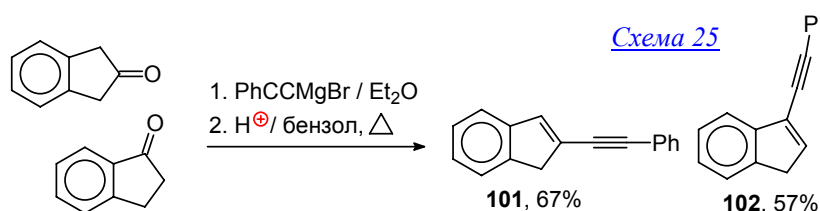


Схема 25

Соединение 101 демонстрировало свойства, характерные для замещенных инденов: литиевое производное 101a было введено в реакции с 1,2-дибромэтаном и SiMe₂Cl₂ с

образованием мостиковых лигандов 103 и 105. анса-Цирконоцены 107 и 108 были получены через переметаллирование дистаннированного производного 106, и взаимодействием дилитиевого производного 105 с ZrCl₄, соответственно (схема 26). Строение 107 было доказано методом РСА (рис. 14).

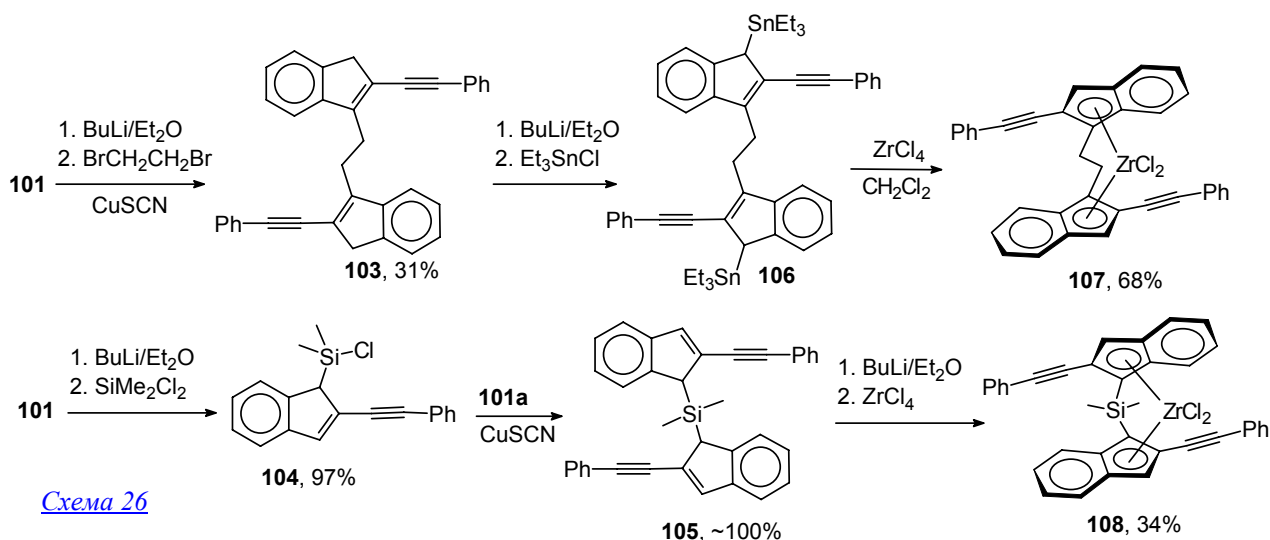


Схема 26

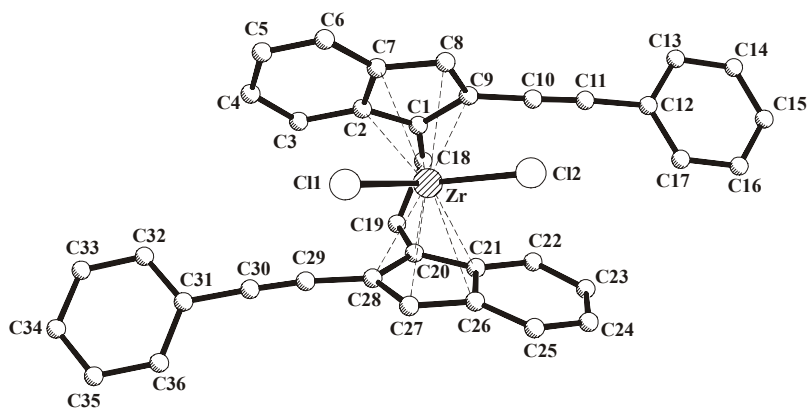


Рисунок 14. Молекулярная структура соединения **107**.

Несмотря на структурную близость к **101**, соединение **102**, при попытке депротонирования BuLi в эфире образовало неидентифицируемую смесь полимерных продуктов. Кроме того, не наблюдалось и образования ожидаемого фульвена **X** при реакции **102** с ацетоном в присутствии пирролидина; нам удалось выделить в небольшом количестве кристаллическое соединение **109**, строение которого было доказано методом РСА (рисунок 15, схема 27). Реакция **102** с избытком пирролидина привела к **109** с высоким выходом.

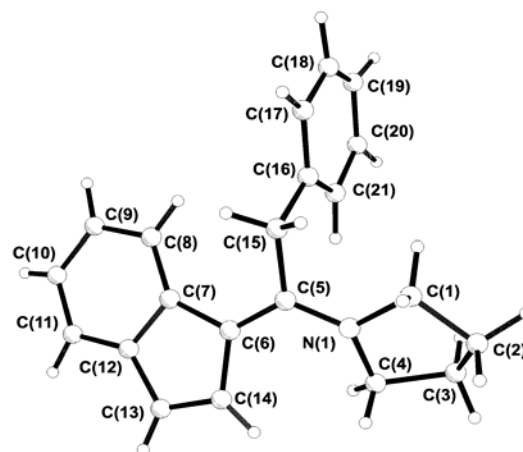
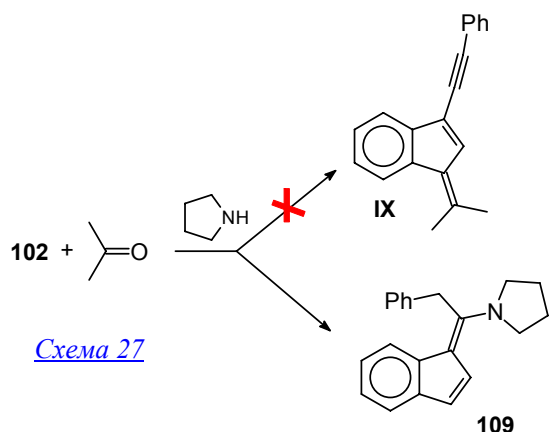
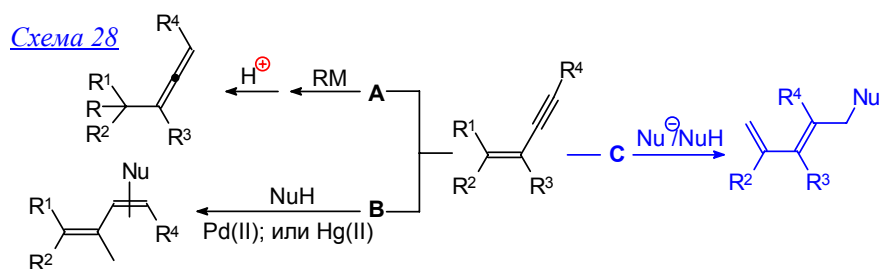


Рисунок 15. Молекулярная структура соединения **109**.

Известно два основных направления реакций сопряженных енинов с нуклеофилами: приводящее к образованию алленов (путь А, схема 28, RM - активное металлоорганическое соединение), и приводящее к диенам - продуктам нуклеофильного присоединения по C≡C (путь В, схема 28, катализируется комплексами металлов, активны енины с терминальной тройной связью).

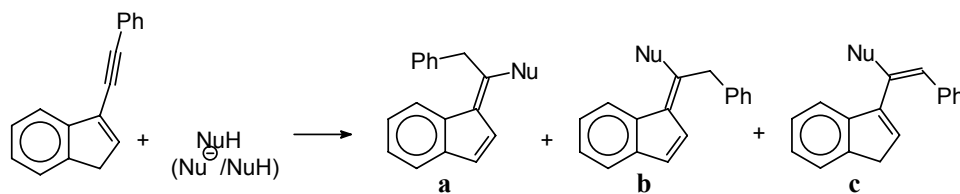


Нами же на примере образования **109** при реакции **102** с пирролидином открыт новый путь взаимодействия сопряженных енинов с нуклеофилами: не катализируемое переходными металлами нуклеофильное присоединение со сдвигом системы сопряженных связей (путь С, схема 28). Открытая нами реакция являлась новой. В связи с этим, мы исследовали взаимодействие **102** и его аналогов с аминами и другими нуклеофилами с целью определения синтетического потенциала реакции и установления наиболее вероятного ее механизма.

Соединение **102** было введено в реакции с рядом N-, C-, O- и S-нуклеофилов. Оказалось, что удовлетворительные выходы аддуктов достигаются, если нуклеофил является основанием средней силы. Так, с алифатическими аминами реакция протекает гладко (таблица 6), однако с арилами и гидразинами практически не идет. В то же время при введении в реакцию нуклеофилов - сильных оснований RLi и т.п.) образуются смеси полимерных про-

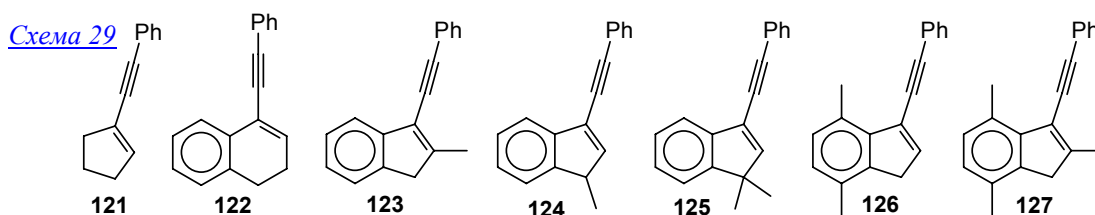
дуктов. Кроме того, с некоторыми аминами образуются смеси аддуктов трех типов - изомерных фульвенов, а также замещенных алкенилинденов (таблица 6).

Таблица 6. Взаимодействие 3-(фенилэтинил)-1*H*-индена **102** с нуклеофилами.



Нуклеофильный реагент	Условия	Аддукт, выход (%)		
		тип a	тип b	тип c
NHMe ₂	Et ₂ O, 20 °C	110E , 93%	-	-
NHEt ₂	Et ₂ O, 20 °C	111E , 32%	111Z , 49%	-
n-BuNH ₂	Et ₂ O, 20 °C	112E , 11%	112Z , 66%	-
<i>tert</i> -BuNH ₂	Et ₂ O, 20 °C	113E , 11%	113Z , 70%	-
пирролидин	Et ₂ O, 20 °C	109 , 93%	-	-
пиперидин	Et ₂ O, 20 °C	114E , 10%	114Z , 15%	115 , 58%
морфолин	Et ₂ O, 20 °C	116E , 10%	116Z , 20%	117 , 60%
EtONa/EtOH	EtOH, 20 °C	118E , 88%	-	-
<i>tert</i> -BuSNa/ <i>tert</i> -BuSH	THF, 20 °C	119E , 96%	-	-
(EtO) ₂ PONa	THF, 20 °C	120E , 94%	-	-

соединение **102**. При этом оказалось, что **101**, **121**, **122** и **125** в реакции нуклеофильного присоединения не вступают.



Индены **123**, **126** и **127** взаимодействовали с нуклеофилами с образованием однотипных продуктов (тип c, таблица 7), что может быть объяснено стерическими затруднениями при образовании аддуктов фульвенового типа (**a** и **b**). Соединение **124** реагировало с нуклеофилами с образованием смесей продуктов, реакция протекала гладко только в случае вторичных аминов и *трет*-бутилмеркаптана. Важно, что реакции фенилэтинилинденов с натриевыми производными (EtONa, *tert*-BuSNa, (EtO)₂PONa, натриймалоновым эфиром) гладко протекали только в присутствии сопряженных кислот (EtOH, *tert*-BuSH, диэтилфосфоната или диэтилмалоната). *Транс*-конфигурация аддуктов алкенилинденильного типа (тип c, таблицы 7 и 8) была доказана экспериментом NOE DIFF (для соединения **139**).

Наиболее вероятным нам представляется механизм реакции, представленный на схеме 30. Мы считаем, что на первой стадии процесса **102** частично изомеризуется в аллен **A**. Будучи фульвеном, соединение **158** взаимодействует с молекулой пиррола с образованием аниона **F**, который может быть представлен в виде двух резонансных форм: **F1** и **F2**, отличающихся локализацией отрицательного заряда. Такая локализация отражает возможные направления протонирования аниона - с образованием как фульвенов, так и алкенилинденов.

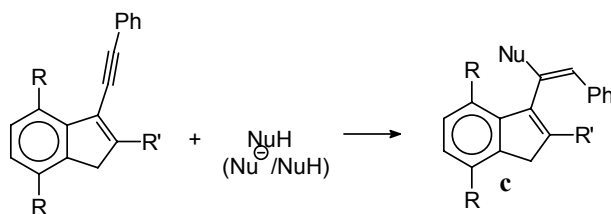
Стереоселективность нуклеофильной атаки по аллену **A** (*анти*-присоединение относительно фенильной группы) объясняется стерическими факторами. В результате мы наблюдаем образование именно *E*-изомеров соединений **115**, **117**, **128-157**. В продукте нуклеофильного присоединения к **A** возможен поворот группы PhHC= относительно связи C-C, следст-

Был синтезирован ряд аналогов соединения **102**, содержащих структурный фрагмент C=C-C≡C с эндоциклической двойной связью (соединения **121-127**, схема 29).

Эти соединения и **101** были введены в реакции с теми же реагентами, что и

вие чего в некоторых случаях образуются изомерные фульвены типа **a** и **b** - продукты протонирования конформеров **F1-F2** и **F3-F4**, соответственно.

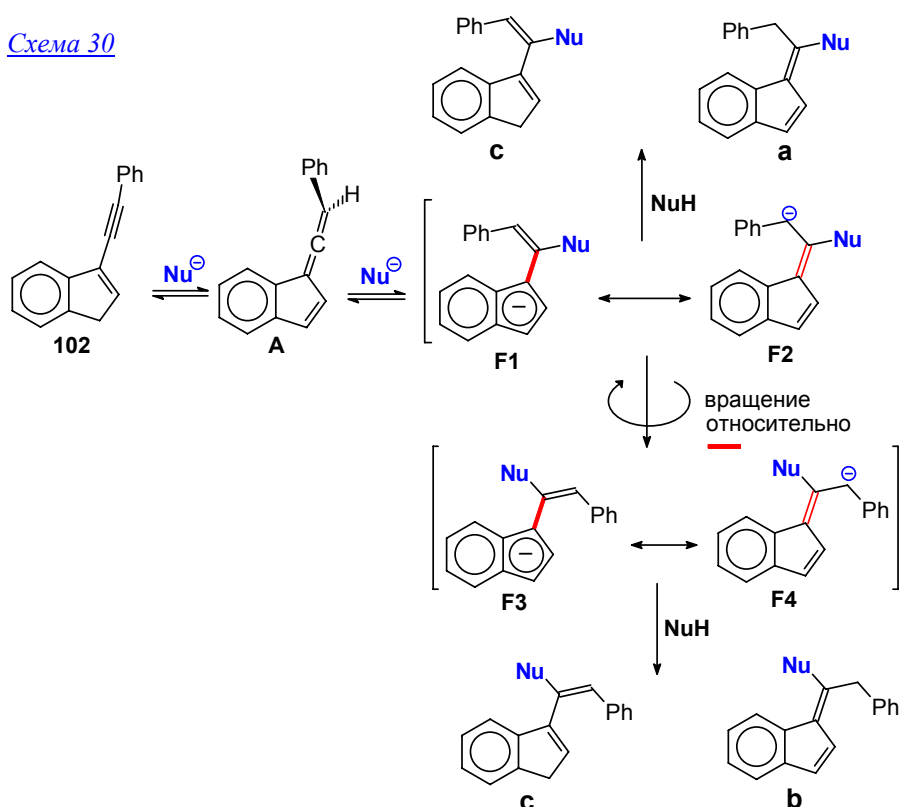
Таблица 7. Взаимодействие замещенных (3-фенилэтинил)-1*H*-инденов с нуклеофилами.



Нуклеофильный реагент	Условия	123	126	127
NHMe ₂	Et ₂ O, 20 °C	128, 95%	129, 98%	130, 82%
NHEt ₂	Et ₂ O, 20 °C	131, 93%	132, 89%	133, 85%
n-BuNH ₂	Et ₂ O, 20 °C	134, 81%	135, 76%	136, 90%
пирролидин	Et ₂ O, 20 °C	137, 81%	138, 92%	139, 98%
пиперидин	Et ₂ O, 20 °C	140, 95%	141, 94%	142, 92%
морфолин	Et ₂ O, 20 °C	143, 85%	144, 98%	145, 96%
EtONa/EtOH	EtOH, 20 °C	146, 95%	147, 89%	148, 90%
<i>tert</i> -BuSNa	THF, 20 °C	149, 86%	150, 90%	151, 71%
(EtO) ₂ PONa	THF, 20 °C	152, 81%	153, 96%	154, 84%
(EtOOC) ₂ CHNa	THF, 20 °C	155, 91%	156, 89%	157, 98%

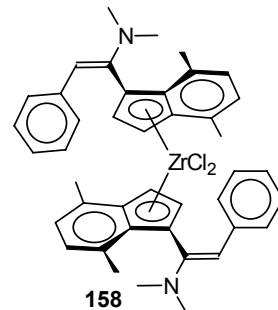
1*H*-индена, не способных к образованию аналогов аллена **A** (**101**, **125**) или мезомерно стабилизированных аддуктов **F1** и **F3** (**122**, **123**).

Схема 30



Соотношение аддуктов **a**, **b** и **c** определяется относительной устойчивостью анионных интермедиатов, продуктов, легкостью вращения относительно связи (Inden)C-C(Nu), и зависит от условий проведения реакции. Еще одним доказательством предлагаемого механизма является инертность структурных аналогов 3-(фенилэтинил)-

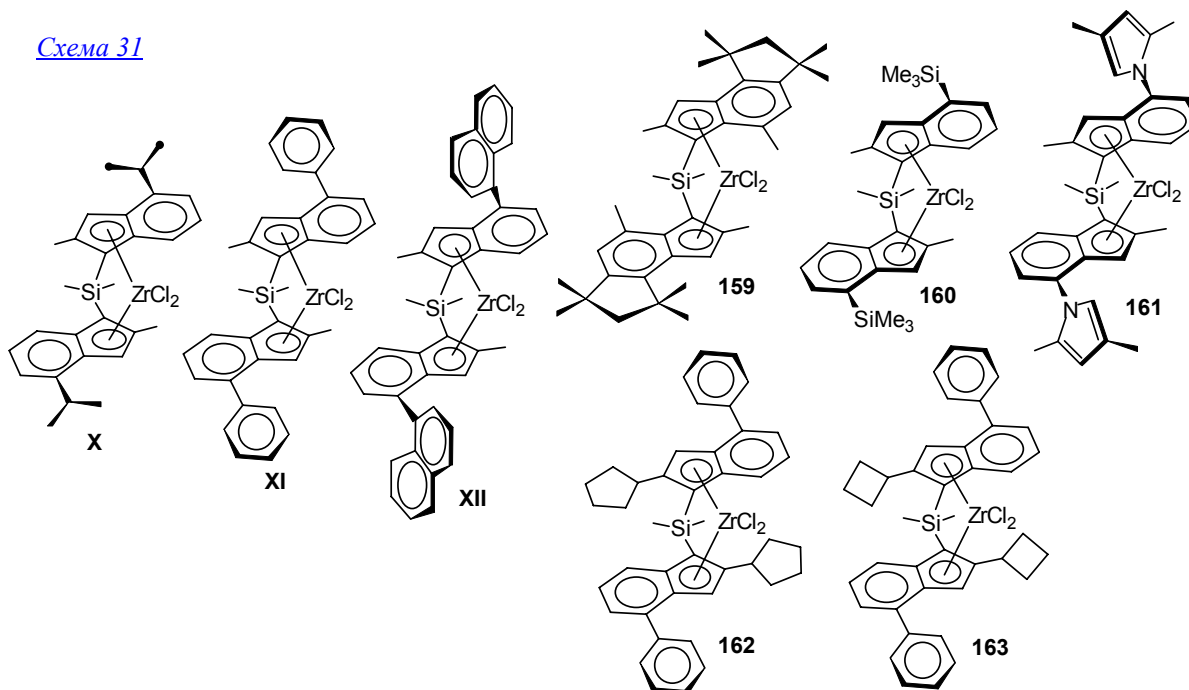
Для демонстрации возможности использования аддуктов нуклеофилов и 3-(фенилэтинил)инденов в препаративной химии металлоценов, мы ввели **129** в реакцию с BuLi и ZrCl₄, получив в виде смеси изомеров цирконоцен **158**.



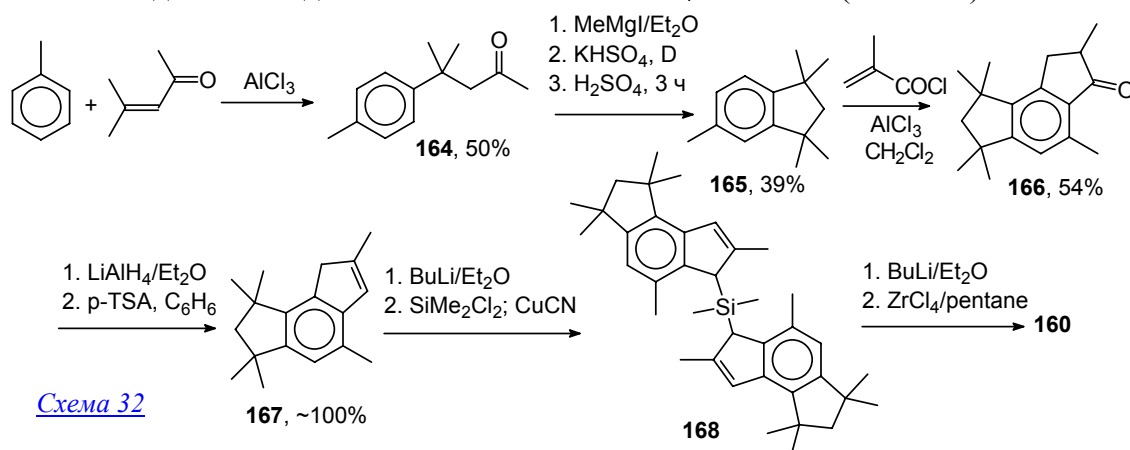
Бис-инденильные анса-цирконоцены - структурные аналоги **2-метил-4-арилинденильных комплексов**. В 1992 году появилось сообщение о высокой активности **2-метил-4-изопропилинденильных комплексов X**, через год были запатентованы **2-метил-4-арилинденильные анса-цирконоцены XI и XII** (схема 31), которые на момент начала наших

исследований являлись наиболее эффективными гомогенными катализаторами изотактической полимеризации пропилена. Рассматривая соединения **X-XII** в качестве структур-прототипов, мы синтезировали ряд новых 2,4-дизамещенных инденов, бис-инденильных лигандов с $-\text{SiMe}_2-$ мостиком и *анса*-цирконоценов **159-163** (схема 31).

[Схема 31](#)



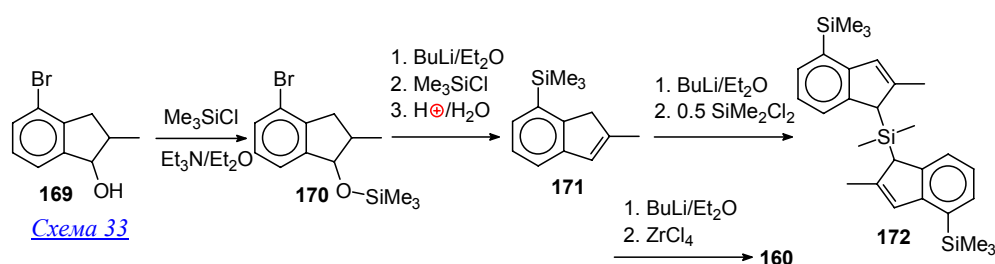
Ключевым исходным соединением в синтезе **159** являлся полученный из кетона **164** пентаметилиндан **165**, который селективно взаимодействует с метакрилоилхлоридом с образованием **166**. Восстановление и дегидратация последнего привели к индену **167**. Мостиковый лиганд **168** был получен реакцией **167** с BuLi и SiMe_2Cl_2 в присутствии CuCN , цирконоцен **159** - взаимодействием дилитиевой соли **168** с ZrCl_4 в пентане (схема 32).



[Схема 32](#)

По данным предварительных полимер-тестов, комплекс **159** уступал комплексу сравнения **X**, в связи с чем подробных исследований каталитических свойств не проводилось.

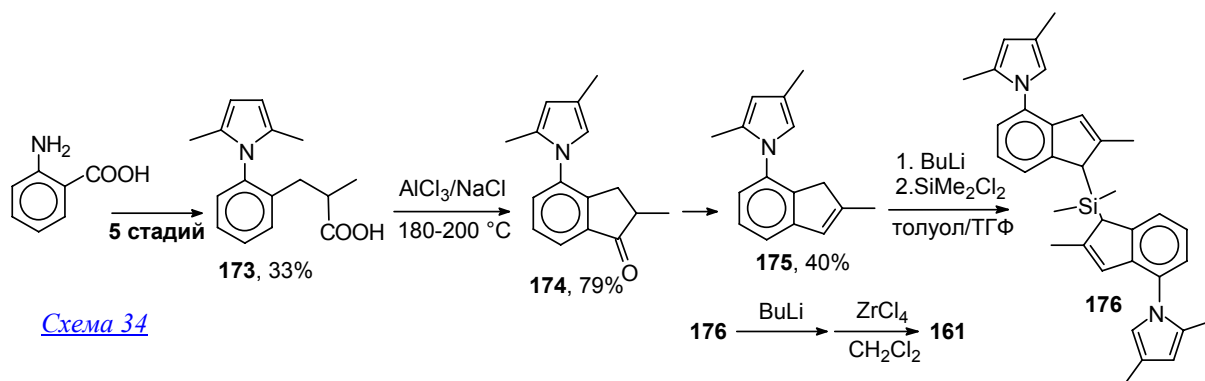
При получении комплекса **160** ключевой стадией являлось металлирование и силилирование **170** - силилового эфира инданола **169**, гидролиз продукта реакции привел к индену **171**. Ли-



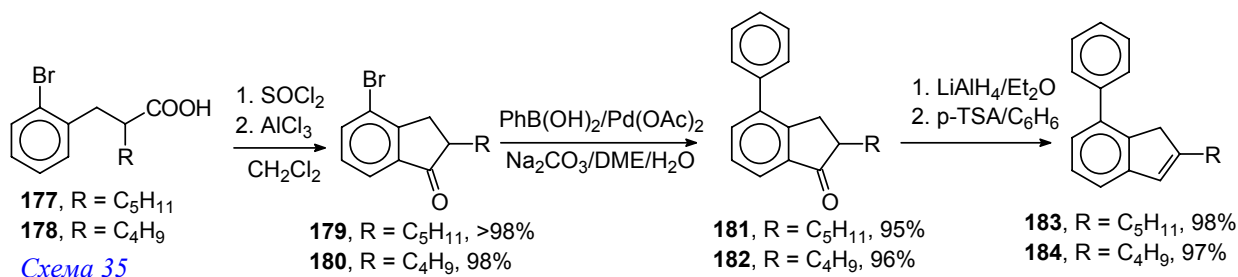
[Схема 33](#)

ганд **172** и цирконоцен **160** были получены по стандартной методике (схема 33). Металлоцен **160** катализировал образование атактического полипропилена.

Комплекс **161** представляет собой первый из синтезированных металлоценов, структурно близких комплексу Шпалека **XI** и содержащих гетарильный заместитель в положении 4. Ключевое соединение **174** было получено из замещенной гидрокоричной кислоты **173** циклизацией в расплаве $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$, реакция сопровождалась *количественной* (!) миграцией одной из метильных групп в пиррольном кольце. Дальнейшие стадии - получение индена **175**, мостикового лиганда **176** и цирконоцена **161** - трудностей не составили (схема 34).



Синтез комплексов **162** и **163** был предпринят в связи с тем, что нашими коллегами был установлен положительный эффект от замены метильной группы в положении 2 в комплексе **XI** на изопропильную (циклоалкильный фрагмент занимает промежуточное положение между Me и iso-Pr). Введение циклопентильного и циклобутильного фрагментов представлялось оптимальным, циклопропильный заместитель был исключен из-за низкой устойчивости в присутствии электрофильного сокатализатора - MAO. Ключевыми соединениями являлись соответствующие 2-циклоалкил-4-броминданоны **179** и **180**, полученные из замещенных коричных кислот **177** и **178**. Арилирование инданонов по Сузуки до **181** и **182**, восстановление и дегидратация привели к инденам **183** и **184** (схема 35), мостиковые лиганды и комплексы были получены по стандартным методикам.



На стадии выделения *рац*-форм **163** и **164** мы использовали методику, заключающуюся в длительном кипячении смесей стереоизомеров в DME в присутствии LiCl, в результате которого наблюдалось полное разрушение *мезо*-форм наряду с *частичной* деструкцией *раце*-матов, что и позволило выделить последние.

Бензинденильные системы. *анса*-Цирконоцен **XIII** на основе 2-метилбенз[е]индена демонстрирует высокую активность в полимеризации пропилена. Для этого комплекса также характерна высокая устойчивость к суппортированию, что делает его структурные аналоги привлекательными с точки зрения использования в современных технологических схемах. Мы осуществили синтез его ближайших структурных аналогов - цирконоценов **185** и **186** (схема 35) с целью сравнительной оценки каталитической активности в полимеризации пропилена. Замещенные бензиндены **187** и **188** были получены исходя из 2,6- и 2,7-диметилнафталинов с

использованием малонового синтеза. Вновь полученные комплексы были исследованы в качестве катализаторов полимеризации пропилена в присутствии MAO (соотношение Al/Zr 500:1), полимеризацию проводили без растворителя при 70 °С в течение 1 часа. Результаты полимер-теста приведены в таблице 8.

Схема 36

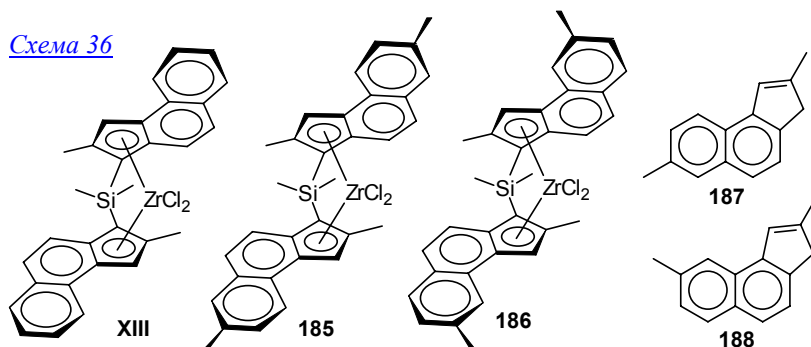


Таблица 8. Результаты сравнительного полимер-теста цирконоценов XI, 185 и 186.

№	Активность, кг/(ммоль×ч)	$[\eta]$, dL/g	т. пл.
XIII	127	1.8	144
185 (r/m 5:1)	121	2.1	143.5
186 (r/m 6:4)	193	2.1	144.7

Эти данные четко показывают, что соединение **186**, даже будучи использованным в виде смеси *рац*- и *мезо*-форм (последняя существенно менее активна) превосходит прототип **XIII** как по активности, так и по молекулярной массе образующегося полимера.

Мы предположили, по аналогии с инденильными комплексами, что введение объемного заместителя в положение 2 бензинденильного фрагмента способно кардинально менять каталитические свойства *ansa*-цирконоценов. Для проверки этого предположения были синтезированы

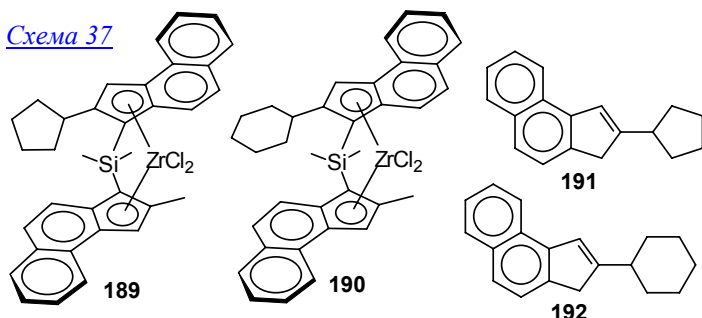
C_1 -симметричные комплексы **189** и **190** (схема 37). Ключевыми соединениями для синтеза этих комплексов являлись

2-циклоалкил-3*H*-

циклопента[*a*]нафталины **191** и **192**, для получения которых была использована альдольно-кетоновая конденсация **XIV** с циклопентанонам и циклогексанонам с последующим гидрированием, вос-

становлением $LiAlH_4$ и дегидратацией. Мостиковые лиганды были получены в две стадии (схема 38).

Схема 37



становлением $LiAlH_4$ и дегидратацией. Мостиковые лиганды были получены в две стадии

(схема 38).

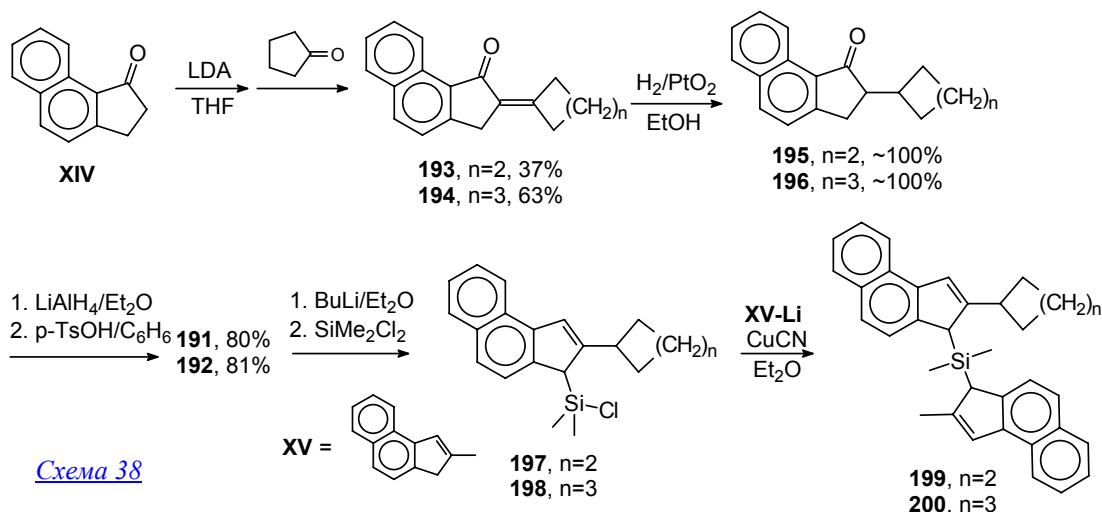
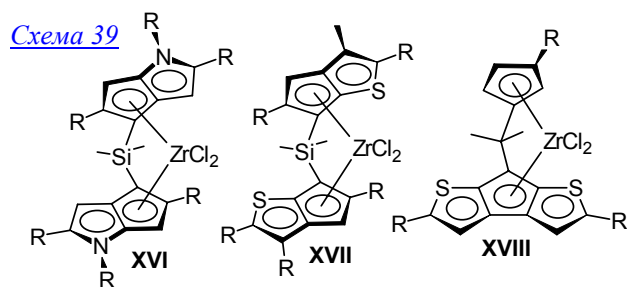


Схема 38

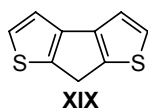
Цирконоцены **189** и **190** синтезировали взаимодействием дилитиевых производных **199** и **200** с $ZrCl_4$ в пентане. Для получения псевдо-*рац*-форм использовали метод, задействованный в синтезе **163** и **164** - нагревание в DME в присутствии LiCl. По каталитической активности **189** и **190** несколько уступали прототипу **XIII**, вследствие чего мы прекратили дальнейшие исследования в этой области.

Лиганды для синтеза гетероценов. "Гетероцены" - термин, применяемый для выделения в отдельную группу комплексов, включающих гетероциклический фрагмент, конденсированный с углеродным кольцом, η^5 -связанным с атомом металла. Первые гетероцены были получены в конце 90-х годов J. Ewen и коллегами, ими же было впервые показано, что комплексы структурных типов **XVI-XVIII** (схема 39) представляют несомненный интерес с точки зрения их использования в каталитической полимеризации алкенов.



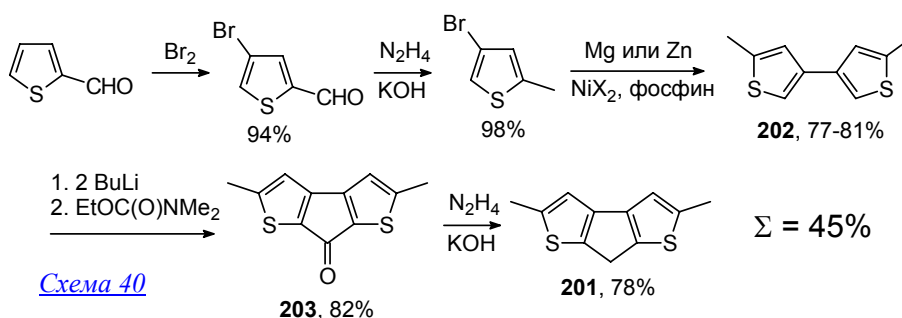
Наша исследовательская группа принимала непосредственное участие в исследованиях, связанных с синтезом как комплексов, близких к **XVI-XVIII**, так и соединений новых структурных типов. Следует отметить, что именно исследование каталитических свойств "гетероценов" позволило нам впоследствии утвердиться в правильности предположения о

принципиальной важности именно электронных эффектов заместителей в дизайне эффективных катализаторов полимеризации (этому вопросу посвящена глава 3 настоящей работы). Важнейшим фактором, определяющим направление исследований в области химии "гетероценов", являлся фактор синтетической доступности гетероциклических лигандов. Ниже изложены некоторые результаты, полученные в процессе поиска эффективных подходов к таким лигандам.



Циклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофен **XIX** - гетероаналог флуорена. Первые комплексы на его основе были получены Юэном и коллегами, в дальнейшем это направление интенсивно развивалось под руководством И. Нифантьева и Л. Рескони.

Основной проблемой, с которой столкнулись исследователи, являлась малая синтетическая доступность **XIX** и его аналогов. Максимальный интерес с точки зрения использования в качестве лиганда представляло диметильное производное **201**, для получения которого мы разработали простой и легко масштабируемый метод синтеза, использующий в качестве исходного доступное соединение - тиофен-2-карбальдегид (схема 40). Суммарный выход по пяти простым стадиям, исходя из тиофен-2-карбальдегида, составил 45%. Отметим, что 2-тиенилмагнийбромид на стадии получения **202** был синтезирован впервые.



Реакция дилитийбиариллов с карбаматами была применена и в синтезе других гетероциклических лигандов - индено[2,1-*b*]тиофена **205** и индено[2,1-*b*]индола **207** (схема 41).

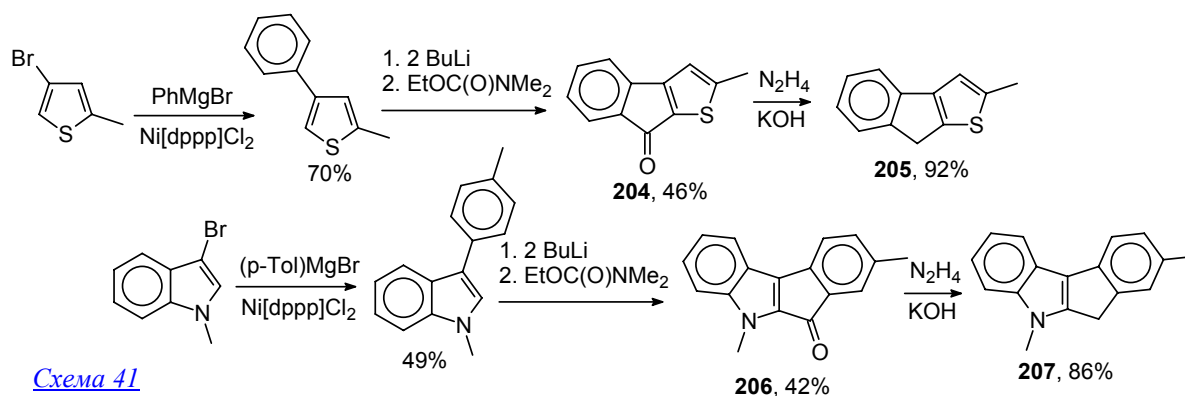


Схема 41

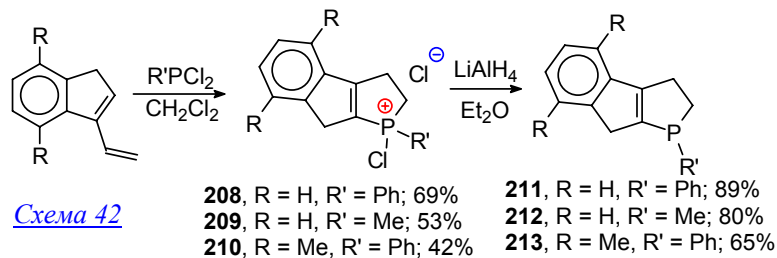


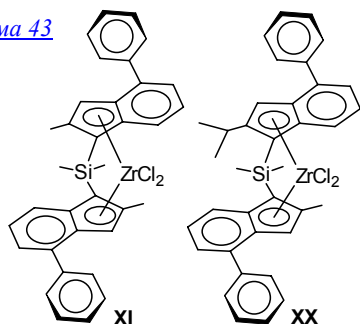
Схема 42

Также был разработан удобный метод получения 1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-b]фосфолов. Ключевой стадией синтетической цепочки являлась хелатропная реакция винилинденов с дихлорфосфинами, сопровождающаяся быстрой перегруппировкой и приводящая к образованию дихлорфосфониевых солей **208-210**. Восстановление продуктов LiAlH_4 привело к целевым соединениям **211-213** (схема 42).

Глава 3. ДИЗАЙН ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ КОНЦЕПЦИИ "КООРДИНАЦИОННОЙ ГОТОВНОСТИ" ЛИГАНДА.

Актуальной научно-практической задачей в области координационной полимеризации алкенов являлось создание эффективных катализаторов сополимеризации этилена и пропилена, позволяющих получать высокомолекулярные продукты с произвольным соотношением мономеров. При этом полимеры, содержащие небольшое количество этиленовых фрагментов, должны быть изотактическими, что ограничивает круг металлоценовых катализаторов C_1 и C_2 -симметричными *анса*-цирконоценами. По ряду причин в качестве прототипа был выбран один из наиболее эффективных на сегодняшний день катализаторов изотактической полимеризации пропилена - комплекс **XI**. Собственно, **XI** к производству пропилен-этиленовых сополимеров непригоден: уже в присутствии минимальных количеств этилена фатально снижается его активность, а также падает молекулярная масса полимера. Использование структурного подхода при дизайне новых катализаторов - варьирование геометрии лиганда и окружения реакционного центра - позволило лишь частично решить проблему: так, наш коллега, И. Окумура, синтезировал ряд C_1 -симметричных металлоценов (простейший представитель - **XX**, схема 43), которые, уступая **XI** по активности, позволяли получать *высокомолекулярные* сополимеры.

Схема 43

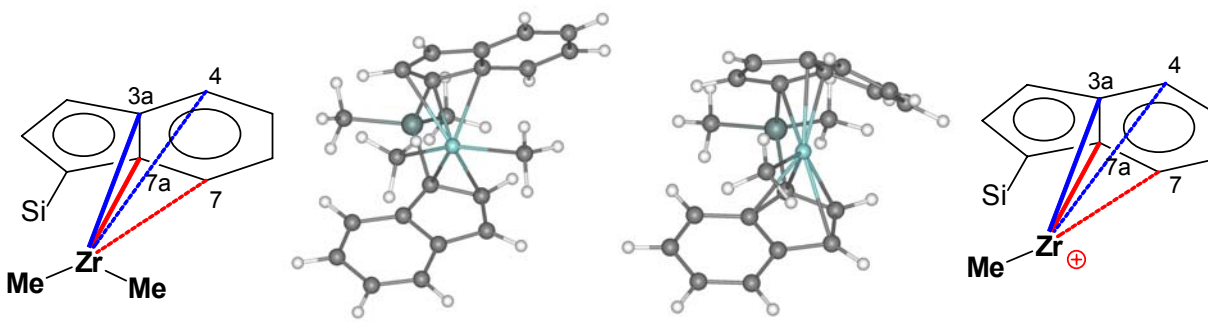



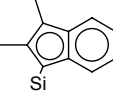

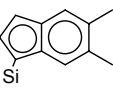
К началу века стало понятно, что не только геометрия лигандного окружения определяет каталитические свойства металлоценов, электронные свойства лигандов играют не менее существенную роль. Так, однозначно было установлено, что отрицательно на активности металлоценовых катализаторов сказывается наличие электроноакцепторных заместителей (за счет увеличения прочности связи Zr-R и склонности к комплексообразованию с Al-органическими соединениями с образованием частиц $\text{LZr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2^{\oplus}$).

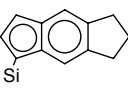
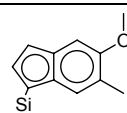
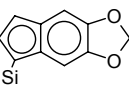
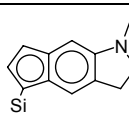
Единой точки зрения на влияние электронодонорных заместителей сформулировано не было. Отмечалось, что обусловленное присутствием донорных заместителей увеличение электронной плотности на Zr в каталитически активной частице LZrP^{\oplus} приводит к уменьшению стереоселективности полимеризации (за счет уменьшения вклада агостических взаимодействий), снижению энергии координации мономера - но, с другой стороны, ослабляет σ -связь Zr-P, облегчая образование переходного состояния реакции $\text{LZrP}^{\oplus} (\text{CH}_2=\text{CHR})^{\oplus} \rightarrow \text{LZrCH}_2\text{CHR-P}^{\oplus}$. Нифантьев и сопр. показали, что еще одним важным следствием введения электронодонорных фрагментов является увеличение степени разделенности ионной пары $\text{LZrP}^{\oplus} [\text{MAO}]^{\ominus}$, облегчающее внедрение мономера. И, наконец, мы предположили, что электронодонорные заместители должны стабилизировать каталитически активные частицы - как на стадии образования (LZrCH_3^{\oplus}), так и в процессе полимеризации (LZrP^{\oplus}).

Для оценки такой стабилизации мы провели квантово-химические расчеты для ряда бис-инденильных *анса*-цирконциенов, сравнивая энергию диссоциации $\text{LZrMe}_2 \rightarrow \text{LZrMe}^{\oplus} + \text{Me}^{\ominus}$. Расчеты показали, что введение донорных заместителей приводит к снижению энергии диссоциации на 6-14 ккал/моль (таблица 9), а с учетом минимизации искажений инденильного фрагмента лиганда при образовании LZrCH_3^{\oplus} , **функционализация именно в положении 5(б) инденильного фрагмента является оптимальной.**

Таблица 9. Энергия диссоциации для процесса $\text{LZrMe}_2 \rightarrow \text{LZrMe}^{\oplus} + \text{Me}^{\ominus}$ и искажения при образовании LZrCH_3^{\oplus} для ряда бис-инденильных *анса*-комплексов с -SiMe₂-мостиком. Данные расчета методом DFT (программа PRIRODA).



Лиганд				
$E_{\text{дисс}}$, ккал/моль	184.5	178.0	181.0	178.1
$\Delta d(\text{Zr-C}^{3a})$ —	0.298	0.288	0.287	0.298
$\Delta d(\text{Zr-C}^4)$ - - - -	0.834	0.870	0.823	0.782
$\Delta d(\text{Zr-C}^{7a})$ —	0.303	0.295	0.317	0.305
$\Delta d(\text{Zr-C}^7)$ - - - -	0.892	0.922	0.897	0.874

Лиганд				
$E_{\text{дисс}}$, ккал/моль	178.1	175.7	178.0	169.6
$\Delta d(\text{Zr-C}^{3a})$ —	0.287	0.297	0.245	0.292
$\Delta d(\text{Zr-C}^4)$ - - - -	0.713	0.700	0.502	0.576
$\Delta d(\text{Zr-C}^{7a})$ —	0.302	0.293	0.272	0.223
$\Delta d(\text{Zr-C}^7)$ - - - -	0.840	0.806	0.677	0.440

Также хотелось бы отметить, что при обсуждении влияния электроноакцепторных заместителей в лигандах мы рассматриваем демонстрируемый ими отрицательный индуктив-

ный эффект. Он в интересующих нас реакциях, в которых участвуют положительно заряженные частицы, статичен. Эффект электронодонорных заместителей является динамическим, проявляется "по требованию". Для обозначения совокупности электронных эффектов, проявляющихся в динамике, в ходе реакции, предлагается ввести термин "координационная готовность": в процессе полимеризации электронодонорная группа выступает в качестве своеобразного "электронного демпфера", способного либо к π -связыванию с π -системой металлоцепоного лиганда за счет конформационной подвижности (группы с неподеленной парой, +M-эффект), либо к донированию по системе σ -связей (алкильные заместители, +I-эффект), *если в таком дополнительном связывании/донировании возникает необходимость*.

Стабилизация ароматических катионных переходных состояний и интермедиатов введением конденсированного алициклического фрагмента. Введение электронодонорных заместителей - не единственный путь стабилизации катионных каталитических частиц. Дополнительная стабилизация может возникнуть при модификации структуры лиганда конденсированным алициклическим фрагментом. Указанием на возможность такого влияния на химические свойства субстрата в реакции с образованием положительно заряженных интер-

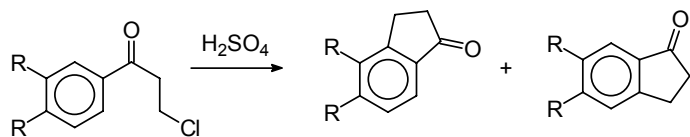
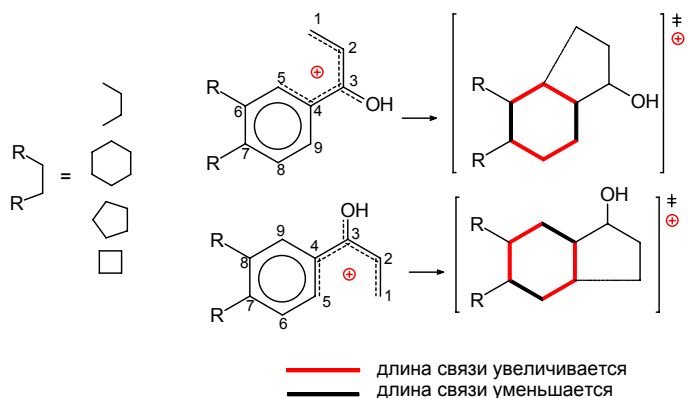


Схема 40

R, R = CH₃, CH₃; 1 : 2
 R, R = (CH₂)₄; 1 : 0.7
 R, R = (CH₂)₃; 1 : 4.5
 R, R = (CH₂)₂; 1 : 13

медиатов является исследованное нами поведение β -хлорпропионилиндана и его аналогов в циклизации по Назарову (схема 40), показывающие, что направление реакции определяет не столько наличие донорных алкильных групп, сколько размер конденсированного алифатического цикла.

С целью установления возможных причин влияния размера цикла мы провели квантово-химический расчет методом DFT (программа PRIRODA) для стадии циклизации соответствующих протонированных интермедиатов, арил(пропенил)кетон, в протонированные инданоны. Рассчитанные величины энергии активации для конкурирующих процессов позволили рассчитать соотношения продуктов α - и β -циклизации.



— длина связи увеличивается
 — длина связи уменьшается

Рисунок 16. Направление изменения длин связей в ароматических кольцах в процессе циклизации протонированных арил(пропенил)кетон

Полученные данные коррелировали с результатами эксперимента с высокой точностью, что позволило нам анализировать изменения структуры исходных интермедиатов, ПС и продуктов в процессе протекания циклизации. На рисунке 16 схематично показано, как изменяются длины связей в ароматических фрагментах при достижении переходного состояния. На основании данных расчета мы сделали вывод о том, что циклизация в β -положение облегчается частичным снятием углового напряжения в конденсированных циклических фрагментах ПС.

Конденсированный циклобутенильный фрагмент с точки зрения дизайна металлоцепоных катализаторов полимеризации интереса не представлял по причинам малой синтетической доступности и низкой устойчивости, основное внимание было сфокусировано на инданоне и его аналогах с целью использования в синтезе замещенных тетрагидроиндаценов.

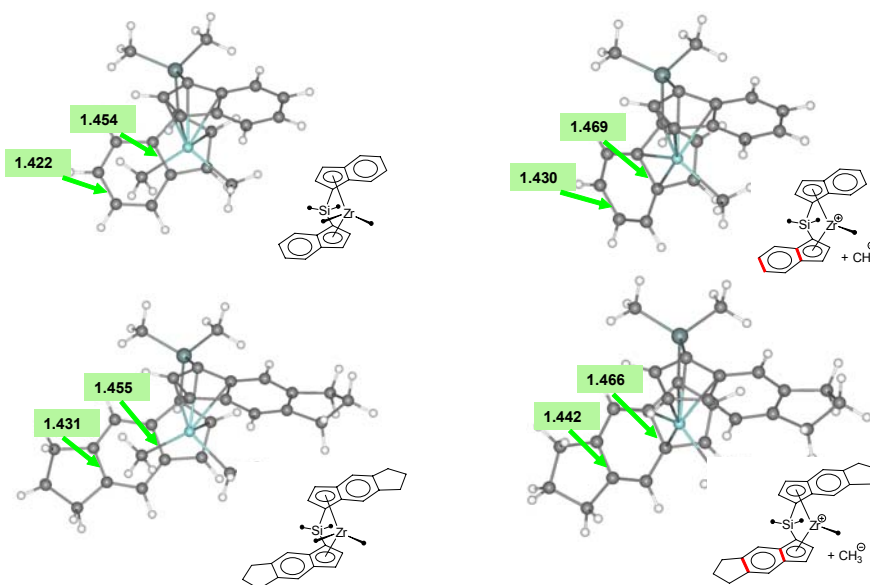
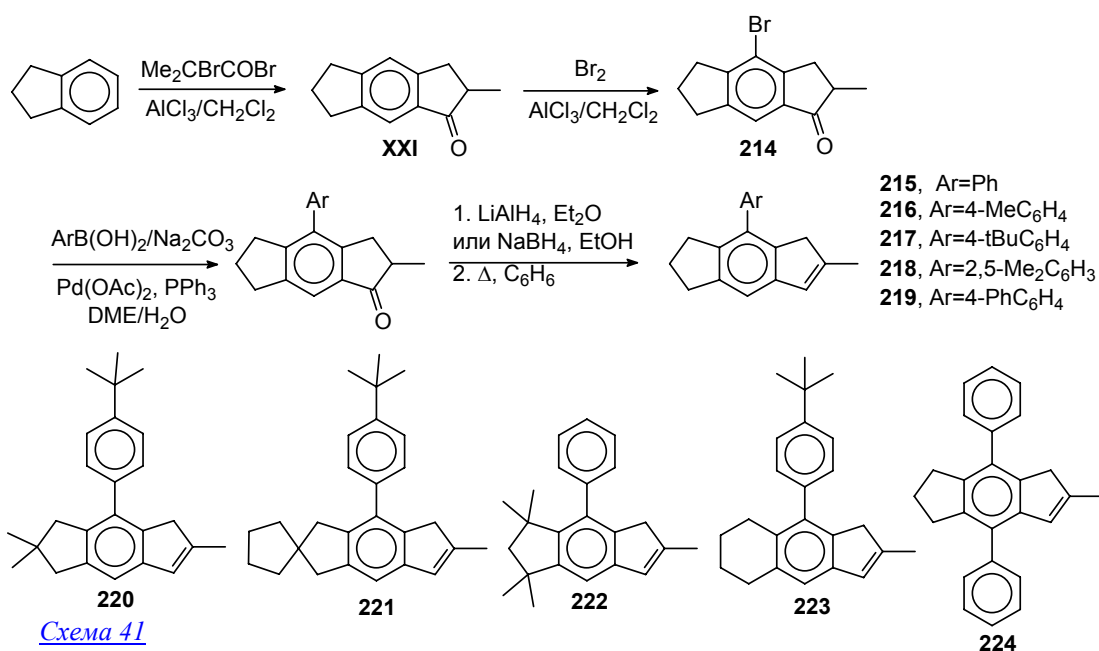


Рисунок 17. Структурные искажения при образовании метилцирконоцен-катионов для $\text{Me}_3\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ и $\text{Me}_3\text{Si}[\text{THIndacene}]_2\text{ZrCl}_2$.

Используя данные расчетов, мы установили аналогию между циклизацией и диссоциацией металлоцена $\text{LZrMe}_2 \rightarrow \text{LZrMe}^{\oplus} + \text{Me}^{\ominus}$ (рисунок 17): в обоих случаях наблюдается увеличение длины связи C-C, общей для инденильного и конденсированного алициклического фрагментов, приводящее к дополнительной стабилизации катиона за счет уменьшения углового напряжения в конденсированном алицикле.

Полученные данные явились еще одним аргументом в пользу тетрагидроиндаценовых лигандов.

2-Метил-4-арилтетрагидроиндацены **215-219** были получены из индана согласно схеме 41. В ту же последовательность реакций были введены замещенные инданы и тетралин, что привело к соединениям **220-223**. Инданон **XXI** также был обработан 2 эквивалентами брома с образованием дибромпроизводного, из которого удалось получить индацен **224** (схема 41).



Исходя из вновь полученных тетрагидроиндаценов **215-224** нами был синтезирован ряд мостиковых лигандов и *анса*-цирконоценов двух основных структурных типов.

C₁-симметричные бис-инденильные комплексы, содержащие 2-метил-4-арилтетрагидроиндаценовый фрагмент. Эти соединения представляют собой структурные аналоги **XX**. Мостиковые лиганды были получены взаимодействием литиевых производных **215-224** с SiMe_2Cl -производными 2-изопропил-4-арилindenов в присутствии каталитических количеств CuCN .

При получении *анса*-цирконоценов возник ряд трудностей: металлоцены удалось получить реакцией между дилитиевыми производными и $ZrCl_4$ в инертном неполярном растворителе (пентан) в присутствии минимальных количеств эфира (использование эфирных растворителей, толуола или CH_2Cl_2 к целевым продуктам не приводит). Были получены смеси диастереомеров с близкой растворимостью, псевдо-рацемические формы **225-234** (схема 42) удалось выделить с использованием *мезо*-селективной деструкции в системе DME/LiCl.

Схема 42

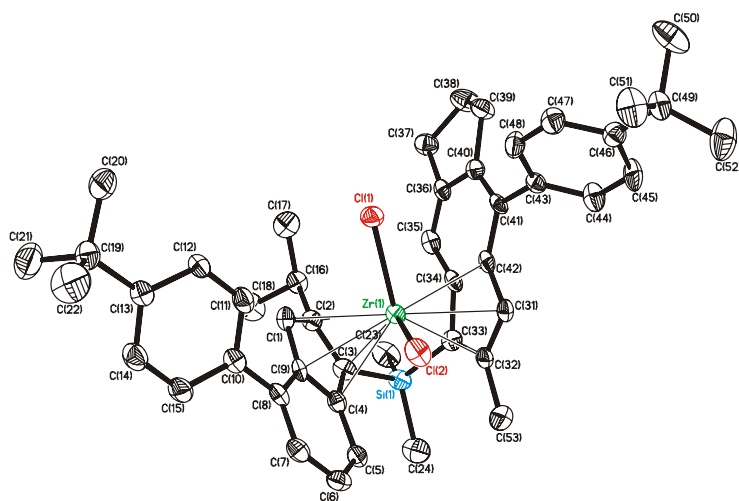
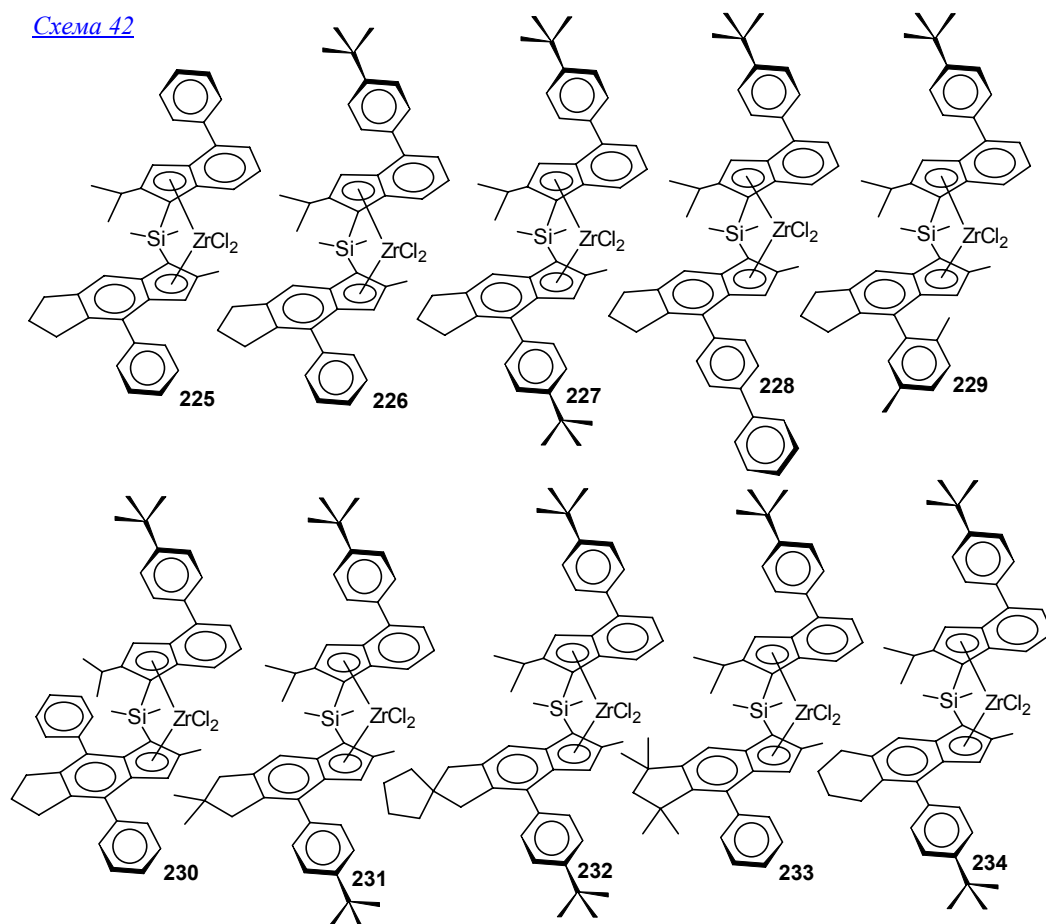


Рисунок 18. Молекулярная структура **227**.

бран комплекс **227**, (рис. 18).

Каталитические свойства вновь полученных соединений были изучены в исследовательском центре компании Basell Polyolefins. Ранее синтезированное соединение **XX** было использовано в качестве соединения сравнения. Для оценки каталитической активности были отобраны комплексы **226**, **227**, **229**, а также **230**, содержащий 4,8-

Сопоставление спектров смесей диастереомерных форм и продуктов кристаллизации после нагревания в DME в присутствии LiCl позволило сделать уверенный вывод о том, что все выделенные комплексы **225-234** представляют собой стереоизомеры одного и того же типа, однако для прямого доказательства геометрии необходимо было провести рентгеноструктурное исследование хотя бы одного из представителей. В качестве объекта для исследования был вы-

дифенилтетрагидроиндаценовый фрагмент. С этими соединениями был проведен ряд экспериментов, в которых использовались активированные MAO суппортированные на силикагеле катализаторы. Полимеризацию пропилена проводили как в отсутствие водорода, так и в его присутствии (0.5 л на 1 л жидкого мономера), результаты приведены в таблице 10.

Таблица 10. Каталитические свойства суппортированных (силикагель, 0.020 ммоль/г) комплексов в полимеризации пропена (MAO, 65 °С, жидкий пропилен, 1 час).

№	H ₂	Акт., кг/ ммоль×ч	т. пл.	I.V.	M _w , × 10 ³	M _w /M _n
226	-	63	157.8	4.11	591	3.4
226	+	213	155.7	2.22	298	3.5
227	-	63	159.0	3.72	548	2.7
227	+	244	157.6	1.86	251	2.7
229	-	125	157.4	4.57	795	2.8
229	+	244	159.3	1.74	219	2.2
230	-	119	160.3	2.77	355	2.1
230	+	244	159.1	2.06	253	1.9
XX	-	38	152.5	2.53	356	2.3
XX	+	169	154.3	1.94	240	2.2

экспериментов по пропилен-этиленовой сополимеризации. Результаты приведены в таблице 11.

Полученные данные наглядно представлены на рисунке 19. Комплекс **230** также был протестирован в гомогенной полимеризации пропилена в присутствии MAO. Эксперимент проводили при температуре 65 °С, используя триизобутилалюминий в качестве перехватчика каталитических ядов. Соотношение Al (суммарно) / Zr составляло 28700.

Эксперименты проводили как в отсутствие водорода, так и в его присутствии (0.5 л на 1 л жидкого мономера). Сравнение полученных данных со свойствами комплекса **XI** (схема 43) позволяет сделать вывод о том, что некоторая потеря в активности от введения объемного заместителя в положение 2 компенсируется заменой инденильного фрагмента тетрагидроиндаценовым.

Таблица 11. Каталитические свойства суппортированных (силикагель, 0,020 ммоль/г) катализаторов на основе комплексов в сополимеризации пропена с этиленом (MAO, 65 °С, 3.5 л жидкого пропилена, 200 г этилена, 32 атм, 1 час).

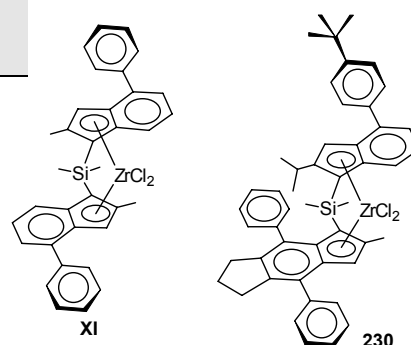
№	Акт., кг/ ммоль×ч	I.V.	M _w , × 10 ³	M _w /M _n	т. пл.	C2, %
226	194	4.91	728	3.9	123.5	4.7
227	463	4.80	909	3.1	123.3	3.8
229	263	4.95	994	3.7	119.7	4.7
230	263	4.30	594	2.3	108.1	6.2
XX	213	2.86	433	2.3	125.8	3.2

нового поколения, сочетающих в себе эластичность резин и прочность коммерческого изотактического полипропилена.

Полученные данные позволяют заключить, что замена инденильного фрагмента тетрагидроиндаценовым в ряде случаев приводит к значительному увеличению каталитической активности цирконоцена с одновременным ростом молекулярной массы образующегося полипропилена.

Также был проведен ряд

Схема 43



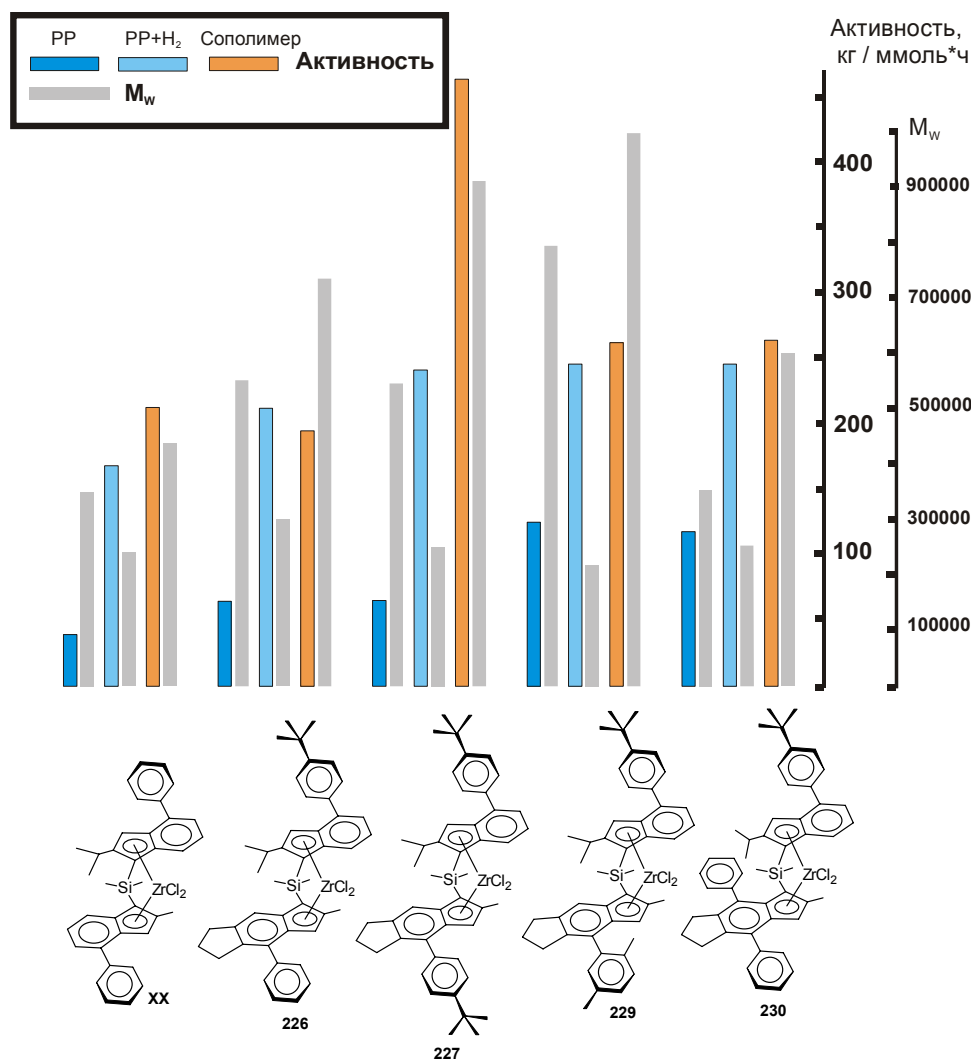
без H₂
755 кг/ммоль·ч
M_w 729000

без H₂
570 кг/ммоль·ч
M_w 1060000

в присутствии H₂
2800 кг/ммоль·ч
M_w 305000

Для процесса этилен-пропиленовой сополимеризации безусловным "лидером" является комплекс **227**. Активность этого соединения, равно как и масса образующегося сополимера, содержащего порядка 4% этилена, позволяет рассматривать его как перспективный катализатор получения полиолефиновых сополимеров

Таким образом, был сделан важный шаг в решении проблемы получения высокомолекулярных

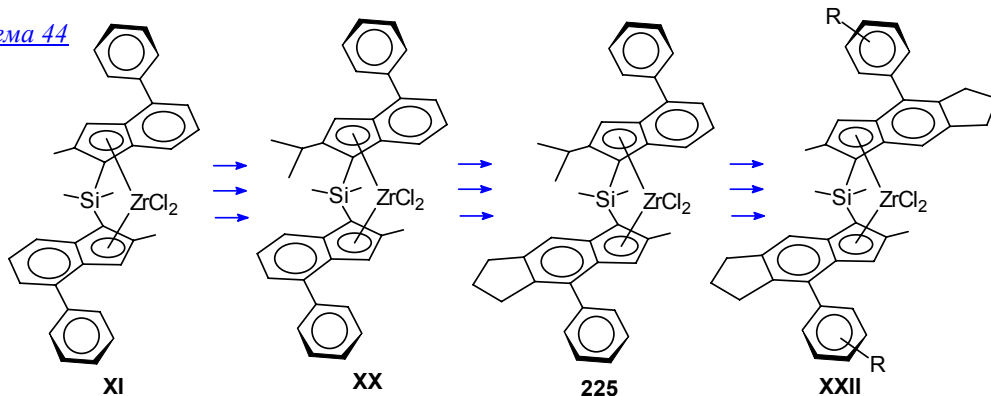


кулярных изотактических пропилен-этиленовых сополимеров с низким содержанием этилена. Следующий шаг - синтез C₂-симметричных комплексов, замена 2-изопропилиденильного фрагмента 2-метилтетрагидроиндаценовым (схема 44) - представлялся логичным: мы ожидали роста активности (обусловленного заменой объемного изопропилового заместителя метильным) и надеялись на сохранение тенденции в изменении массовых характеристик полимера.

Рисунок 19. Результаты полимер-тестов C₁-симметричных комплексов, а также бис-инденильного комплекса сравнения XX

Кроме того, мы рассчитывали на увеличение синтетической доступности комплексов XXII

[Схема 44](#)



по сравнению с 225 и аналогами, хотя бы из соображений симметричности структуры, снижающей растворимость комплексов и облегчающей

их выделение и очистку кристаллизационными методами.

C₂-симметричные бис-тетрагидроиндаценовые комплексы. Для получения мостиковых лигандов и комплексов было решено использовать наиболее доступные индацены 215-217. Лиганды с диметилсилиленовым мостиком 235-237 были синтезированы с близкими к количественному выходами взаимодействием литиевых производных 215-217 с SiMe₂Cl₂ в присутствии каталитических количеств CuCN и в без дополнительной очистки не нуждались. С основными экспериментальными трудностями мы столкнулись при получении цирконоце-

нов. Взаимодействие дилитиевых производных **235-237** с $ZrCl_4$ в диэтиловом эфире, толуоле или CH_2Cl_2 привело к образованию неидентифицируемых полимерных продуктов. Целевые соединения **238-240** удалось получить при проведении реакции в пентане, полученные смеси *рац*- и *мезо*-форм подвергли кипячению в DME в присутствии LiCl. Приемлемый (29%) выход *рац*-формы был достигнут только для соединения **240**, чистые (>98%) *рац*-формы комплексов **238** и **239** с использованием этой методики выделить не удалось (схема 45).

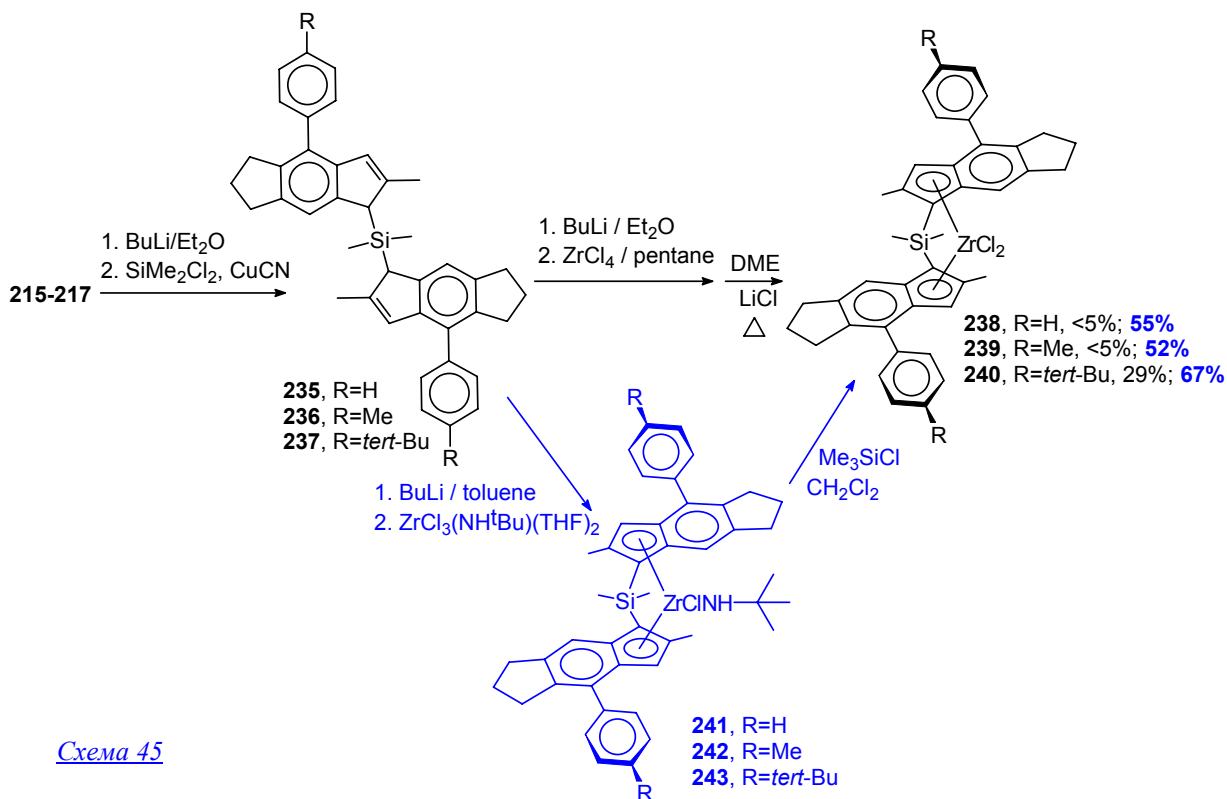


Схема 45

Ранее было показано, что в синтезе комплекса $[Me_2Si(2-MeInd)_2]ZrCl_2$ могут быть использованы рацемо-селективные методы: взаимодействие LLi_2 с бифенолятами $ZrCl_2(OAr)_2$ или циклическим амидом $ZrCl_2(PhNCH_2CH_2CH_2NPh)$. Суть этих методов заключается в использовании "про-рацемических" комплексов циркония, геометрия которых комплиментарна ориентации лиганда в *рац*-форме металлоцена. Кроме того, нашим коллегой, Р. Шевалье, при исследовании взаимодействия LLi_2 **XXIII** с получаемым *in situ* комплексом $ZrCl_3(THF)_2NH-tert-Bu$ было зафиксировано образование смеси диастереомеров амидных комплексов состава $LZrClNH-tert-Bu$ с преобладанием рацемической формы (схема 46). Обработка этой смеси $MeSO_2Cl$ позволила получить рацемо-обогащенный $[Me_2Si(2-MeInd)_2]ZrCl_2$.

Мы провели эксперименты с литиевым производным **235**, показавшие, что как в случае $ZrCl_2(3,5,3',5'$ -тетра-*трет*-бутил-2,2'-бифенолят), так и при использовании $ZrCl_2(PhNCH_2CH_2CH_2NPh)$ цирконоцен **238** не образуется, а получают побочные продукты полимерной природы. В то же время, эксперимент, проведенный с литиевым производным **235** и $ZrCl_3(THF)_2NH-tert-Bu$, показал следующее: образующаяся в ходе реакции смесь содержала, по данным спектроскопии ЯМР, порядка 70-80% рацемической формы амидного комплекса **241**. Обработка этой смеси $MeSO_2Cl$ с последующим удалением растворителей и перекристаллизация остатка в системе CH_2Cl_2 -гексан позволили получить целевое соединение **238** с умеренным (~30%) выходом. Был проведен ряд экспериментов по оптимизации метода, показавших, что использование $ZrCl_3(THF)_2NH-tert-Bu$ является оптимальным (селективность реакции с производными других первичных аминов ниже, вторичные амины

непригодны). Кроме того, была отработана методика выделения амидного комплекса **241** в чистом виде. Также мы установили, что для практически количественного превращения амидного комплекса **241** в дихлорид **238** следует использовать реакцию с Me_3SiCl в CH_2Cl_2 . С использованием оптимизированного таким образом метода реальные выходы диастереомерно чистых **238-240** во всех случаях превысили 50% (схема 45).

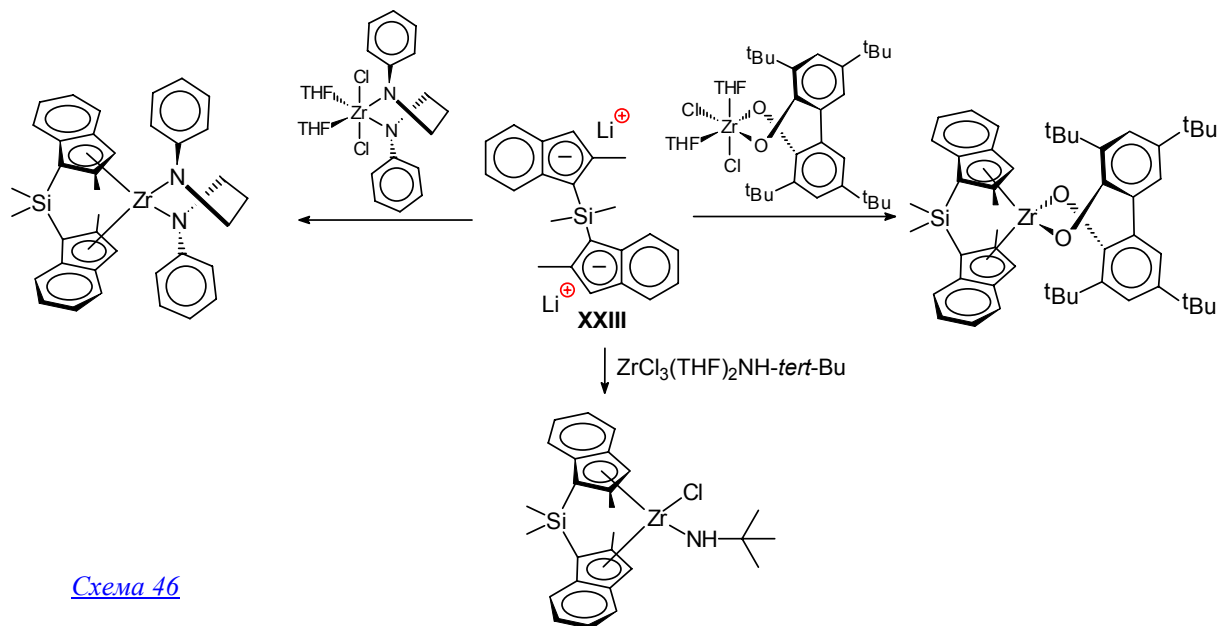


Схема 46

Для доказательства строения вновь полученных комплексов было выполнено рентгеноструктурное исследование дихлорида **238** и амида **241** (рисунок 20). Основные геометрические параметры комплексов близки. Единственное существенное отличие **241** состоит в замене одного из атомов хлора $\text{Me}_3\text{C-NH}$ -группой. Значительная величина угла C-N-Zr (147.7°) четко указывает на наличие $p\pi-d\pi$ взаимодействия между атомами азота и циркония.

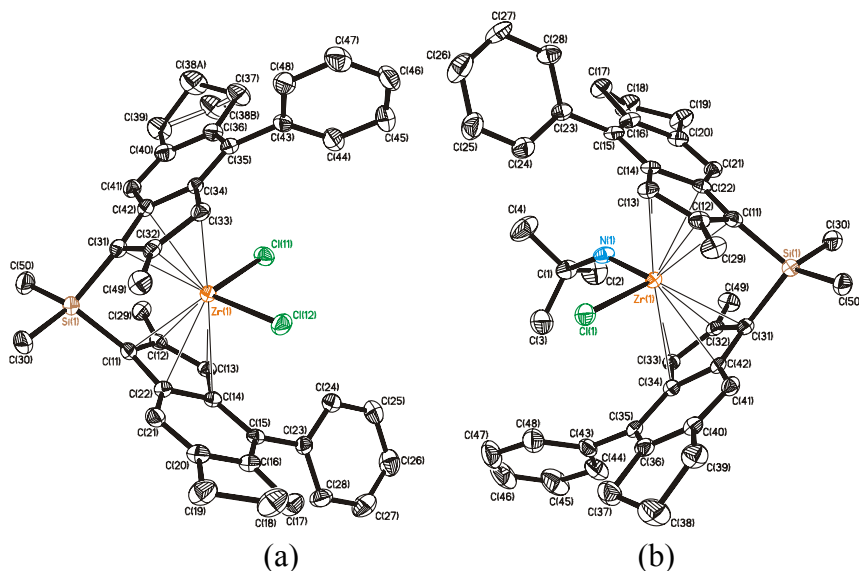


Рисунок 20. Молекулярные структуры комплексов **238** (a) и **241** (b).

$\text{Al/Zr} = 21$). Было получено 1.02 кг полимера, что соответствует активности $85 \text{ кг}/(\text{ммоль} \times \text{ч})$. Характеристики PP: M_w 1200000, M_w/M_n 3.9, т. пл. 153.4°C . Содержание растворимой в ксилоле фракции 0.06%. Также был проведен ряд экспериментов в аналогичных условиях в присутствии водорода. Результаты представлены в таблице 12. Мы видим, что комплекс **240** в присутствии небольших количеств водорода эффективно (активность более $100 \text{ кг}/(\text{ммоль} \times \text{ч})$

Для оценки каталитической активности был проведен ряд полимер-тестов соединения **240**, суппортированного на силикагеле. Эксперименты проводили в присутствии Et_3Al , металлоцен активировали MAO.

Гомополимеризация пропилена. Эксперимент проводили при 65°C , введя в реактор 3.5 кг пропилена, и 0.60 г катализатора (содержание металлоцена 0.02 ммоль/г,

катализирует полимеризацию пропилена, причем молекулярная масса образующегося полимера остается на приемлемом уровне.

Таблица 12. Каталитические свойства суппортированного (силикагель/MAO, Al/Zr = 21, 0.020 ммоль Zr / г катализатора) **240** в полимеризации пропилена (MAO, 65 °С, жидкий пропилен, 1 час) в присутствии H₂.

No.	Катализ., мг	H ₂ , NL	Активность, кг/(ммоль×ч)	I.V.
1	62.6	7	196.9	1.3
2	78.9	5	251.5	2.3
3	80.9	2.5	113.3	3.7
4	81.9	1.2	47.7	4.4

Таблица 13. Каталитические свойства суппортированного (силикагель/MAO, Al/Zr = 210, 0.040 ммоль Zr / г катализатора) **240** и **XXIV** в двухстадийной (а) полимеризации пропилена / (б) этилен-пропиленовой сополимеризации.

Комп.	Акт., кг/ (ммоль×ч) для а)	Акт., кг/ (ммоль×ч) для б)	C ₂ EPR, % вес	P-римо в ксилоле, %	I.V. p-римо в ксилоле	т. пл. p-римо в ксилоле
240	110.0	160	26.3	70.7	2.55	153.2
XXIV	62.5	57.5	21.0	65.9	0.71	152.0

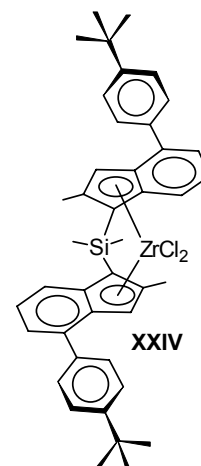
Таким образом, было установлено, что комплекс **240** эффективно катализирует этилен-пропиленовую сополимеризацию с образованием высокомолекулярного полимера. В связи с этим представлялось интересным оценить влияние соотношения этилен-пропилен на активность **240** и свойства образующегося сополимера. Для этого была проведена серия экспериментов, в которых в течение 5 минут проводилась преполимеризация чистого пропилена, а

Таблица 14. Каталитические свойства суппортированного (силикагель/MAO, 0.020 ммоль Zr / г катализатора) **240** в этилен-пропиленовой сополимеризации (21 атм, 60 °С). Данные для растворимой в ксилоле фракции.

No.	Кат., мг	Al/Zr	C3 (г) загрузка	C2 % вес. загрузка	Акт., кг/ ммоль×ч	C2% вес.	I.V.
1	67.0	285	703	45	545	43.6	3.7
2	67.0	285	703	30	509	32.0	3.8
3	73.1	285	699	73	127	57.0	3.7
4	79.2	262	700	30	302	21.8	3.7
5	60.9	262	698	61	223	49.0	3.7
6	54.8	262	697	21	286	15.3	3.3
7	54.8	262	698	13	119	8.5	3.8

Сополимеризация этилена и пропилена.

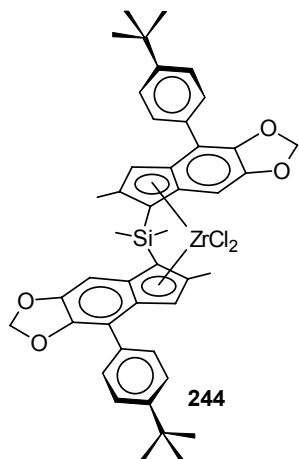
Сравнительный полимер-тест **240** и комплекса **XXIV** был проведен в режиме двухстадийного эксперимента: первоначально полимеризовали пропилен (30 атм, 70 °С) в присутствии водорода, затем - смесь этилена



и пропилена в соотношении 1:3 (21 атм, 60 °С). Результаты эксперимента и некоторые характеристики полученного полимера приведены в таблице 13.

затем - сополимеризация этилен-пропиленовой смеси (таблица 14).

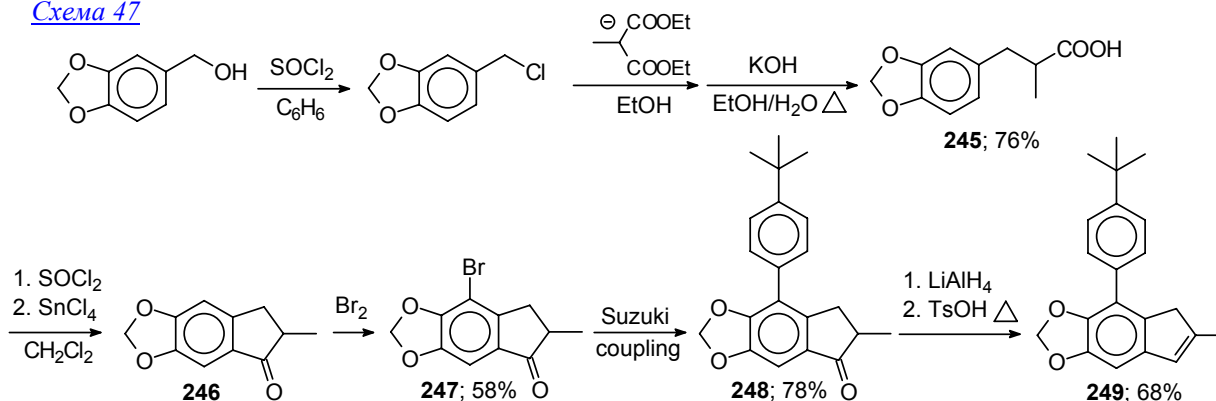
Проведенные эксперименты подтвердили наше предположение об эффективности использования тетрагидроиндаценового фрагмента в дизайне высокоактивных металлоценовых катализаторов.



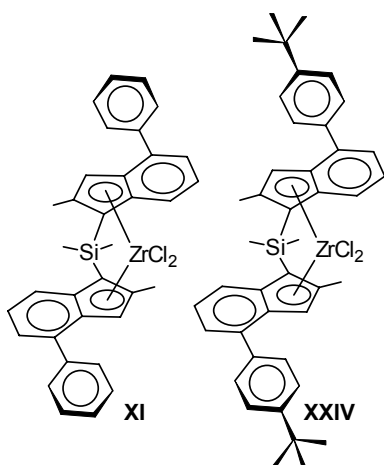
Использование алкоксигруппы в качестве заместителя в бис-инденильных *ansa*-цирконоценах. Уже в начале 90-х годов изучалось влияние различных заместителей, в том числе и алкоксигруппы, на каталитические свойства цирконоценов. Исследователи под руководством Пино и Коллинза установили, что метоксигруппа в присутствии MAO демонстрирует не +M, а -I-эффект из-за координации по атому Al. Мы предположили, что создание препятствий для такой координации при дизайне лиганда должно привести к созданию активных катализаторов полимеризации.

Исследования развивались по нескольким основным направлениям, первые результаты были получены для соединения **244**, которое привлекло нас сходством с тетрагидроиндаценовыми комплексами **238-240**.

[Схема 47](#)



В качестве исходного соединения для синтеза **244** был выбран пиперониловый спирт, из которого через стадию хлорпроизводного с использованием малонового синтеза была получена кислота **245**. Циклизация в инданон **246** потребовала использования мягкой кислоты Льюиса - SnCl₄, бромирование в **247** проводили в двухфазной системе в присутствии катализатора межфазного переноса и слабого основания - ацетата натрия, нейтрализующего образующийся HBr. Арилирование по Сузуки до **248**, восстановление и дегидратация привели к замещенному индену **249** (схема 47).



Бис-инденильный лиганд **250** был получен по стандартной методике, взаимодействием литиевого производного **249** с SiMe₂Cl₂ в присутствии CuCN. *Ansa*-цирконоцен удалось получить реакцией дилитиевого производного **250** с ZrCl₄ в пентане, менее растворимая *рац*-форма была выделена кристаллизацией. В исследовательском центре компании Basell Polyolefins (Ferrara) были проведены исследования каталитической активности вновь полученного комплекса **244**. В качестве соединений сравнения использовали цирконоцены **XI** и **XXIV**.

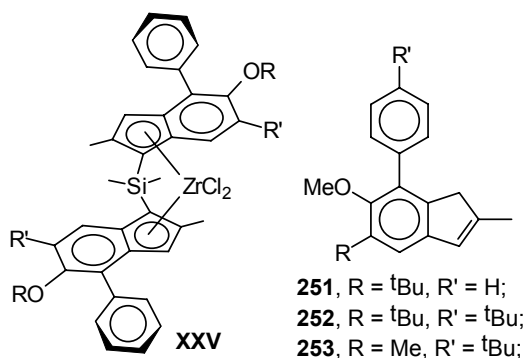
Катализаторы готовили в изододекане, добавлением металлоценов к смеси растворов ПВА и MAO (соотношение 1 : 1.8-2.4). Полимеризацию проводили в циклогексане при температуре 90 °C и давлении 28 атм, используя смесь пропилена и этилена, поддерживая давление добавлением мономера. Результаты приведены в таблице 15.

Таблица 15. Каталитические свойства комплексов **227**, **XI** и **XXIV** в сополимеризации пропилена с этиленом.

№	этилен/ пропилен, по массе	Акт., кг/ ммоль×ч	I.V.	r ₁ r ₂	C ₂ , % вес.
244	5:95	298.1	1.2	1.7	7.4
XI	5:95	58.2	1.1	2.8	11.3
XXIV	5:95	47.0	1.3	2.4	10.1
244	9:91	200.5	1.3	1.6	17.1
XI	9:91	34.1	1.2	2.3	17.1
XXIV	9:91	49.8	1.5	3.1	12.5

стабилизация алкилцирконоцен-катиона, низкая молекулярная масса полимера может быть объяснена легкостью протекания реакций потери цепи в комплексе **244**-МАО.

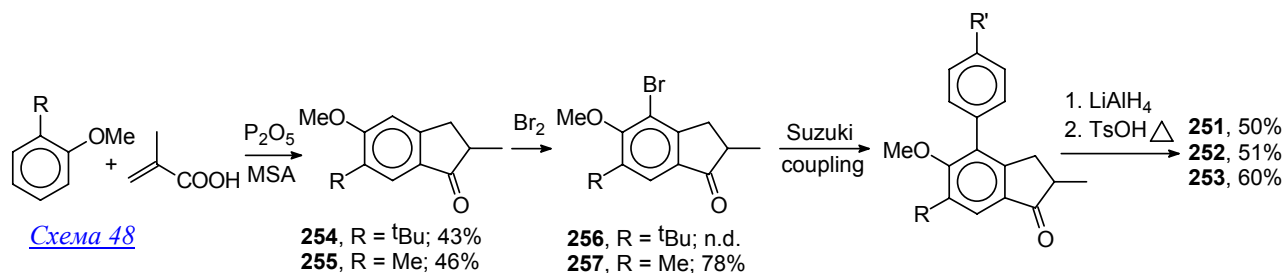
Мы предположили, что созданием серьезных стерических затруднений в непосредственной близости к алкоксигруппе можно полностью блокировать образование таких комплексов. При использовании комплекса Шпалека **XI** в качестве прототипа в качестве одной



из блокирующих групп выступает арильный фрагмент в положении 4 инденильного кольца. Тогда алкоксигруппа должна находиться в положении 5, а в оставшееся свободное соседнее положение следует ввести объемный заместитель. Эти соображения привели нас к общей формуле **XXV** целевого цирконоцена.

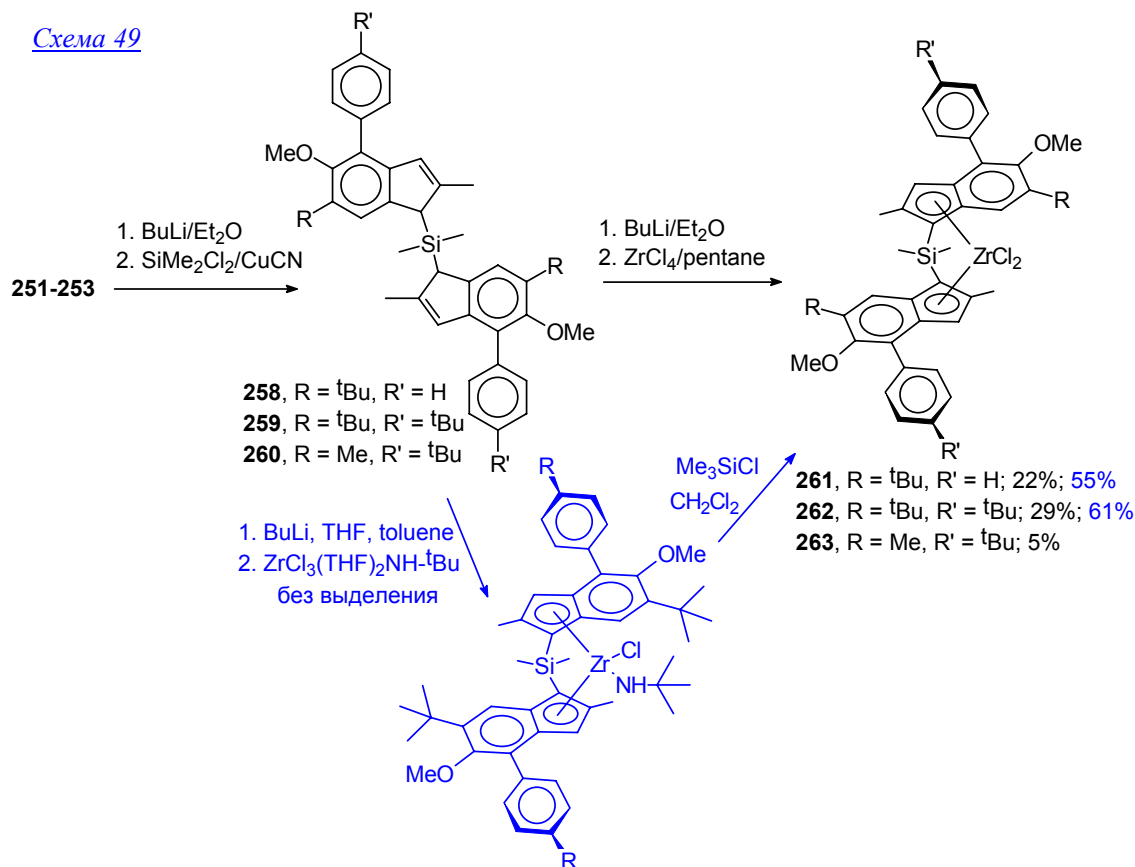
Для последующего синтеза цирконоценов в качестве модельных были выбраны три замещенных индена. *Трем*-бутильная группа была выбрана в качестве второго

объемного заместителя по соседству с метоксигруппой (индены **251** и **252**), для сравнения предполагалось получить структурный аналог **253** с метильной группой в положении 6. Синтез инденов был осуществлен согласно схеме 48.



Мостиговые лиганды **258-260** синтезировали обычным методом. Взаимодействие дилитиевых производных **258-260** с ZrCl₄ в пентане привело к *анса*-комплексам **261-263** в виде ~1:1 смесей *рац*- и *мезо*-форм (схема 49). Рацемические формы были выделены перекристаллизацией. Для увеличения выхода продуктов мы задействовали метод, основанный на взаимодействии дилитиевых производных с ZrCl₃(THF)₂NH-*tert*-Bu: дилитиевые производные **258** и **259** гладко и с высоким выходом реагировали с амидным комплексом, образуя *рац*-формы с высокой селективностью, что позволило без выделения, обработкой Me₃SiCl с однократной перекристаллизацией получить комплексы **261** и **262** с выходами 55 и 61%, соответственно (схема 49). Молекулярная структура комплекса **262** изображена на рисунке 21.

Схема 49



Для оценки каталитических свойств **261** и **263** был проведен ряд экспериментов по гомогенной полимеризации пропилена, а также этилен-пропиленовой сополимеризации в промышленном интервале температур (при 100 и 120 °С). Комплексы **244**, **240**, **XI** и **XXIV** использовались в качестве соединений сравнения. В сравнительном тесте по полимеризации

пропилена использовали комплексы **XI** и **240**. В таблице 16 приведены условия проведения реакций, активность катализаторов, а также некоторые характеристики полученного полипропилена. Комплекс **263** продемонстрировал практически нулевую активность, что подтверждает как правоту гипотезы Pino и Collins относительно механизма дезактивации метоксиинденильных комплексов, так и эффективность предложенного нами пути решения этой проблемы введением объемных заместителей с *обеих* сторон метоксигруппы.

Мы видим, что при относительно высоких температурах комплекс сравнения **XI** демонстрирует достаточно высокую активность, однако величина молекулярной массы образующегося полимера уже при 100 °С лежит "на грани" значения, представляющего промышленный интерес. Увеличение температуры влечет за собой незначительное снижение активности, сопровождающееся фатальным уменьшением M_w . Приступая к синтезу комплекса **261**, мы, безусловно, надеялись на некоторое улучшение каталити-

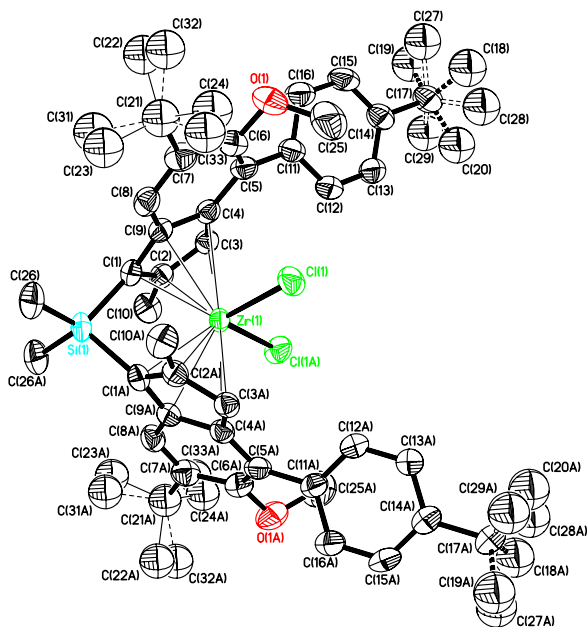


Рисунок 21. Молекулярная структура **262**. Минорные компоненты разупорядоченных *tert*-бутильных групп показаны прерывистыми линиями.

40

ческих свойств по сравнению с прототипом **XI**, однако не ожидали более чем двадцатикратного роста активности при трехкратном увеличении молекулярной массы образующегося полимера, наблюдаемых при проведении эксперимента при 100 °С. При 120 °С для **261** наблюдается резкое снижение активности, M_w полимера уменьшается более чем вдвое, однако остается в приемлемом интервале (рис. 22). Тетрагидроиндаценовый комплекс **240** незначительно превосходит **261** по активности при 100 °С, однако масса образующегося полипропилена низка.

Таблица 16. Результаты полимер-теста для гомогенной полимеризации пропилена (MAO/TIBA 2:1, $Al_{TOT}/Zr = 600$, пропилен-циклогексан).

№	$T_{пол}$	p , атм	Акт., кГ/ ммоль×ч	т. пл.			2,1		M_w $\times 10^3$	M_w/M_n
				mmmm	mrrm	2,1	3,1			
261	100	32	194	150.6	96.2	0	0.6	0.1	717	2.7
261	120	36	24.5	147.8	93.8	0	0.6	0.5	298	2.5
XI	100	32	8.6	154.6	96.6	0.30	0.3	0.1	246	2.3
XI	120	36	6.4	148.4	95.2	0.36	0.3	0.3	92	2.5
240	100	32	223	151.7	96.9	0.13	0.3	0.2	235	2.3
240	120	36	34	149.3	95.0	0.35	0.2	0.5	n.a.	n.a.

Следует обратить внимание на результаты исследования структуры полимера. Все три металлоцена демонстрируют четкий site-stereocontrol, характерный для стерически нагруженных бис-инденильных комплексов. Для комплекса **261** характерна чуть меньшая региоселективность внедрения пропилена (выше содержание 2,1 и 3,1-звеньев), однако то, что полимер не содержит mrrm - фрагментов, свидетельствует об очень высокой стереоселективности процесса с его участием. Полученный результат противоречит выводам Collins об уменьшении стереоселективности полимеризации при введении в молекулу электронодонорных заместителей. При проведении эксперимента по сополимеризации этилена использовали более активный комплекс сравнения **XXIV**, и **244**. В таблице 17 приведены условия проведения реакций, активность и некоторые характеристики получаемого сополимера.

Таблица 17. Результаты полимер-теста для гомогенной сополимеризации этилена и пропилена, (MAO/TIBA 2:1, $Al_{TOT}/Zr = 800$, этилен и пропилен 30 атм, циклогексан, 100 °С).

№	p , атм	этилен/пропилен % соотн. вес.	Активн., кГ/ммоль×ч	Сод. этилена, % вес.	I. V.
XXIV	33	70/30	30.5	67.2	1.88
261	36	17/83	219.5	11.3	2.78
244	36	17/83	356.5	11.3	0.76

Мы видим, что при 100 °С комплекс **261** почти на порядок активнее соединения **XXIV**, причем I.V. образующегося при использовании **261** полимера принципиально выше и лежит в области значений, приемлемых для промышленного производства (рис. 22). Активность **244** еще выше - однако молекулярная масса образующегося полимера крайне низка и не позволяет рассматривать это соединение в качестве прототипа промышленного катализатора.

Важно и то, что изменение соотношения этилена и пропилена при использовании **261** слабо влияет на его активность, а также молекулярную массу сополимера.

Таким образом, основываясь на предположении о целесообразности и перспективности введения π -донорных заместителей в металлоценовые лиганды, мы предложили общую структуру цирконоценов, содержащих алкоксигруппы, не способных вступать в побочные реакции с алюминийорганическими активаторами - и, в то же время, могущих эффективно дони-

ровать электроны для стабилизации катионных переходных состояний и интермедиатов координационной полимеризации.

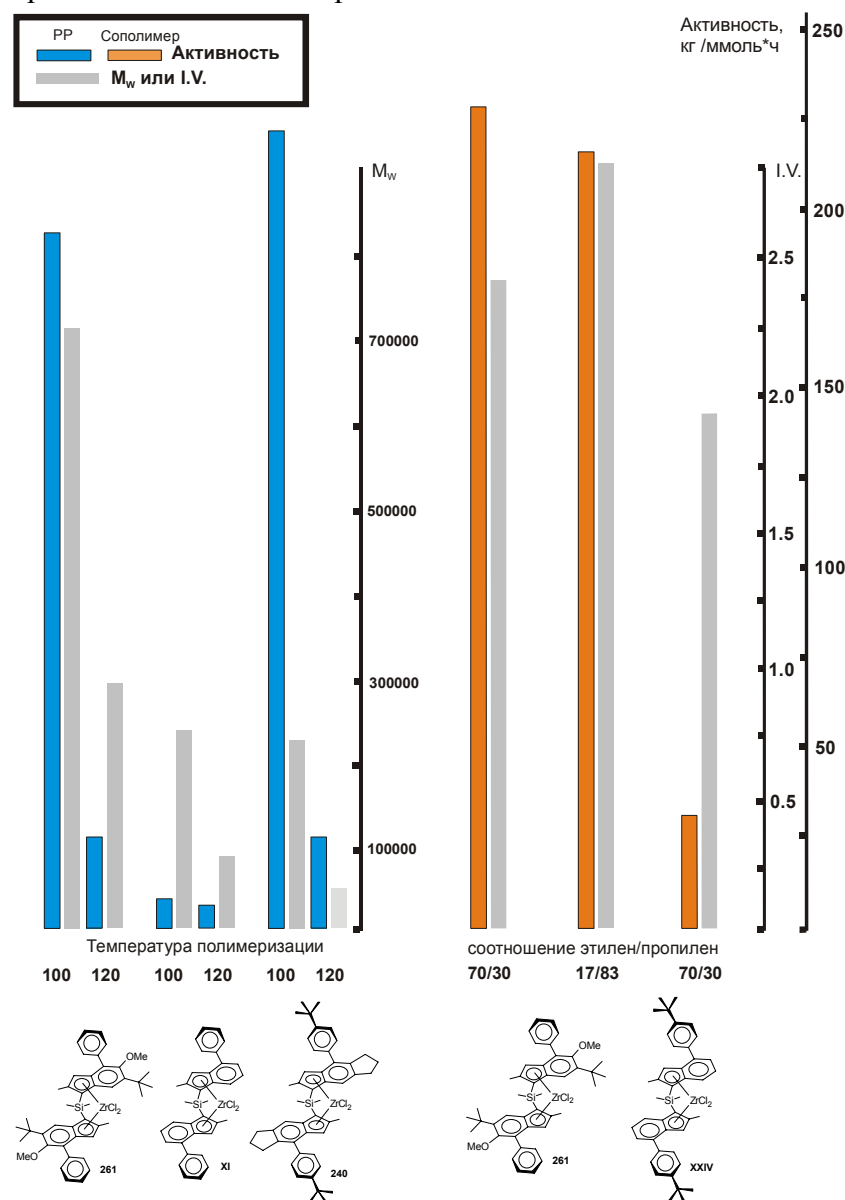
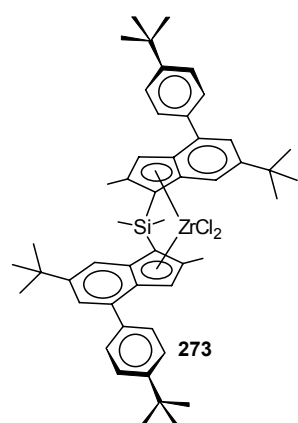
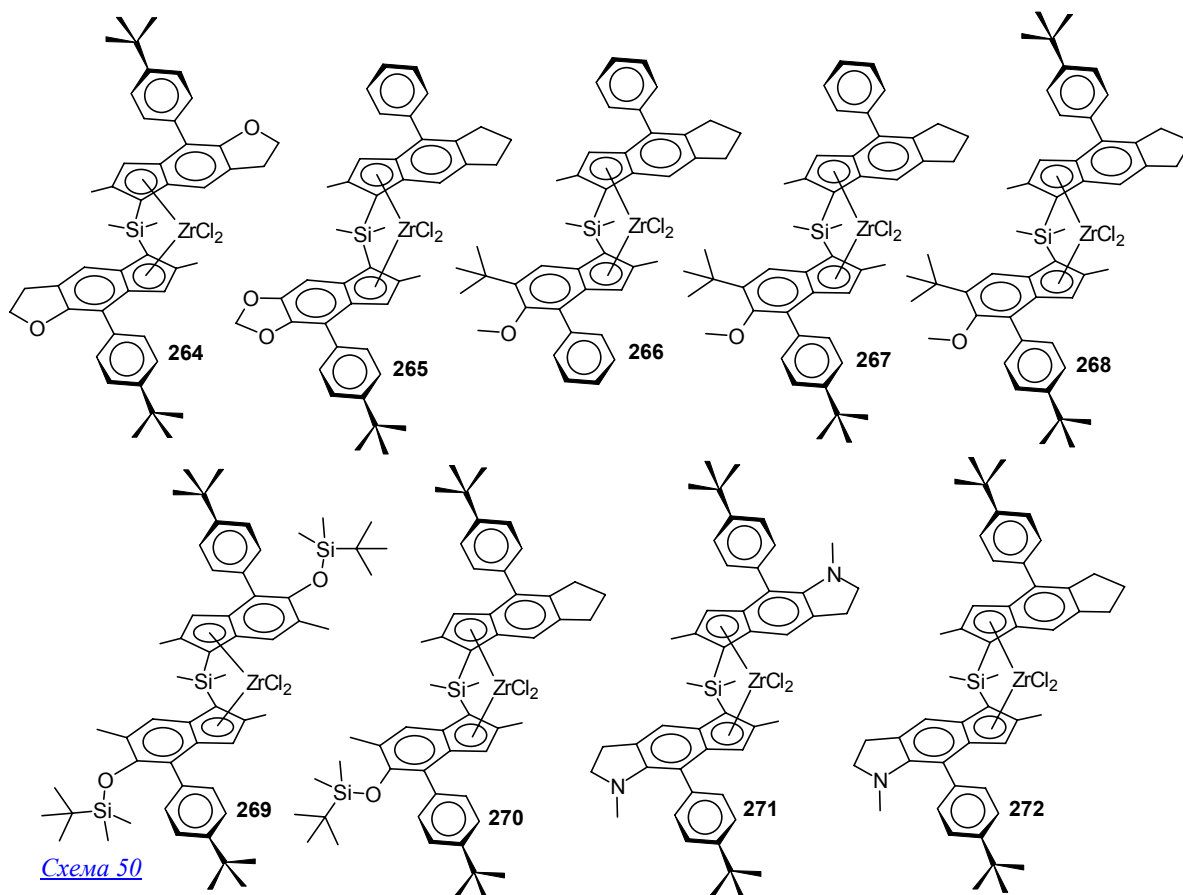


Рисунок 22. Сравнительная каталитическая активность комплекса **261** в гомогенных процессах полимеризации пропилена и этилен-пропиленовой сополимеризации.

Синтез других типов анса-комплексов с электронодонорными заместителями. Помимо металлоценов **244, 261-263** нами были синтезирован ряд новых комплексов с электронодонорными фрагментами. Так, исходя из бензофурана в 6 стадий с суммарным выходом ~3% был получен комплекс **264**. На базе уже синтезированных метоксиинденов и тетрагидроинденов были получены несимметричные комплексы **265-268**. Также был синтезирован инден, содержащий *трет*-бутилдиметилсилоксигруппу, и *анса*-цирконоцены на его основе **269** и **270**. И, наконец, на основе *N*-метилтетрагидроиндола были осуществлены 10-стадийные синтезы комплексов **271** и **272**. Структуры вновь синтезированных соединений приведены на схеме 50, синтез подробно описан в диссертационной работе.

2-Метил-4-арил-6-

***трет*-бутилинденильный комплекс.** Исследуя влияние заместителей, структурно или электронно стабилизирующих катионные активные частицы, не следует сбрасывать со счетов и другие факторы, могущие влиять на каталитические свойства металлоценов. Одним из таких факторов может являться наличие объемных группировок, удаленных от каталитического центра. Наличие таких группировок увеличивает набор колебательно-вращательных состояний молекулы катализатора, что может "сглаживать" путь реакции, понижая активационные барьеры. При выборе модельного соединения - комплекса **273** для проверки этого предположения мы руководствовались, в основном, критериями простоты структуры и доступности замещенного индена.



ную массу (порядка 400000). В этилен-пропиленовой сополимеризации **273** также демонстрирует более высокую активность; молекулярная масса сополимера не попадает в востребованный индустрией интервал, но, тем не менее, существенно превосходит значения, достигнутые при использовании комплексов сравнения.

Использованный в дизайне **273** подход - введение подвижных объемных заместителей, не оказывающих непосредственного стерического влияния на каталитический центр - следует рассматривать

При исследовании активности комплекса **273** в качестве соединений сравнения использовали металлоцены **XI** и **XXIV**. Результаты экспериментов приведены в таблицах 18 и 19. Мы можем видеть, что в полимеризации пропилена активность вновь полученного комплекса почти вчетверо превосходит активность соединения сравнения, причем образующийся полимер имеет достаточно высокую молекуляр-

Таблица 18. Каталитические свойства комплексов **273** и **XI** в полимеризации пропилена (активатор - MAO/TIBA, 100 °C, 30 атм).

№	Акт., кг/ ммоль×ч	I.V.	mmmm	M _w	M _w /M _n
256	41.5	2.1	96.6	-	-
XI	11.6	1.5	96.1	246000	2.3

Таблица 19. Каталитические свойства комплексов **273**, **XI** и **XXIV** в этилен-пропиленовой сополимеризации (активатор - MAO/TIBA, 100 °C, 30 атм).

№	этилен: пропилен	Акт., кг/ ммоль×ч	этилен, вес. %	I.V.
273	1:10	169.6	13.9	1.68
XI	1:10	116.0	14.0	1.09
XXIV	1:10	30.7	13.8	1.16

как один из приемов дизайна эффективных каталитических систем.

Раце- селективный метод син- теза анса-цирконоценов.

На рисунке 23 приведены результаты наших экспериментов по синтезу анса-цирконоценов различных типов, показавших, что раце-селективный метод, основанный на реакции LLi_2 с $ZrCl_3(THF)_2NH-tert-Bu$, в приложении к комплексам 2-метил-4-ариллинденильного типа дает хорошие результаты только для вновь полученных тетрагидроиндациеновых и метоксиинденильных комплексов. Этот факт, наряду с преимуществами в активности, универсальности (гомо- и сополимеризация), величине молекулярной массы полимеров при сохранении их стереорегулярности выводит вновь полученные комплексы в "топ" металлоценовых катализаторов полимеризации терминальных алкенов.

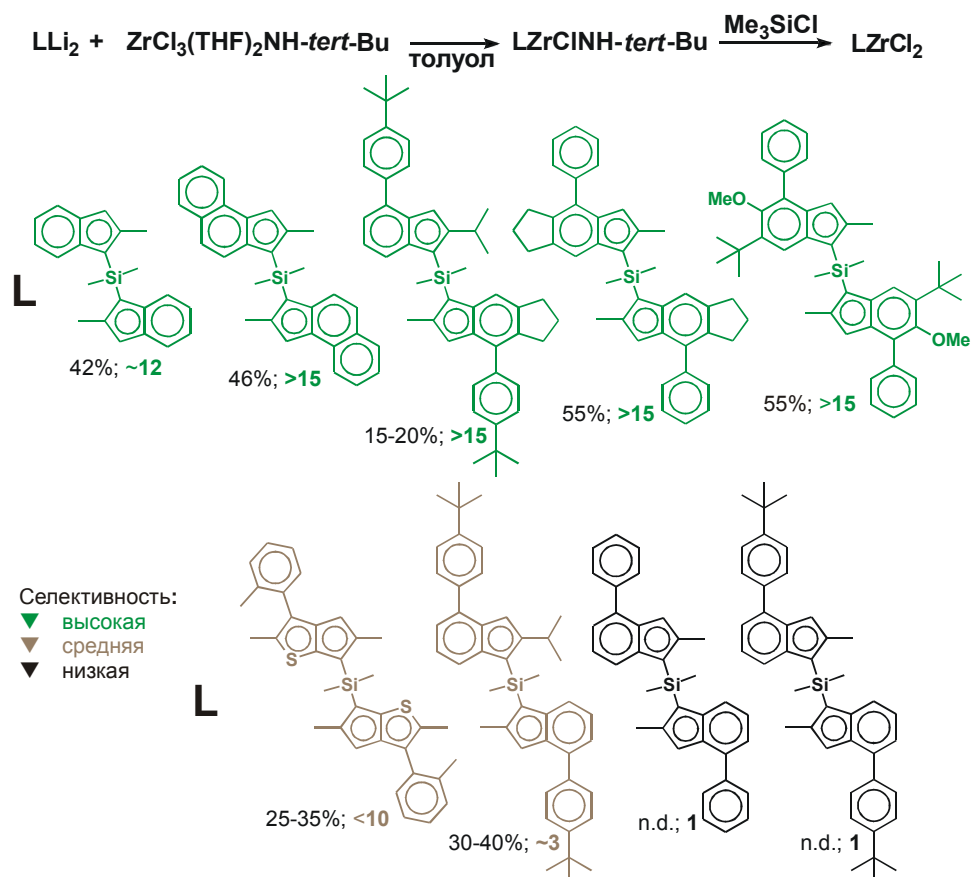


Рисунок 23. Эффективность раце-селективного метода синтеза бис-инденильных анса-цирконоценов с $-SiMe_2-$ мостиком.

Выводы.

В ходе настоящей работы создано новое научное направление - лиганд-ориентированный дизайн эффективных металлоценовых прекатализаторов полимеризации терминальных алкенов. При этом использован комплексный подход, включающий синтез органического лиганда, а также получение металлоценового прекурсора с использованием новых - в том числе и стереоселективных - методов, и верификацию проведением полимер-теста. В частности:

1. Разработаны методы синтеза новых лигандов циклопентаденильного типа:

- на основе реакции замещенных циклопентадиенов или инденов с карбонильными соединениями или фульвенами получен ряд бис-циклопентаденильных и бис-инденильных соединений с одночленными углеродными мостиками. Исследованы побочные процессы, протекающие в системе циклопентадиен - карбонильное соединение - основание, выделены и охарактеризованы основные типы продуктов основной и побочных реакций;
- впервые синтезированы термически стабильные индены, содержащие алкинильные заместители. Продемонстрирована возможность получения мостиковых лигандов на основе 2-(фенилэтинил)-1H-индена;

- при исследовании реакционной способности 3-(фенилэтинил)-1H-инденов открыта новая реакция - некаталитическое сопряженное нуклеофильное присоединение, позволяющая с высокими выходами синтезировать широкий ряд замещенных инденов;
- впервые синтезирован 1-(циклопентадиенил)адамантан, исследованы пути его функционализации, в том числе получения мостиковых лигандов, содержащих AdCp фрагмент;
- синтезирован ряд структурных аналогов 2-метил-4-ариллиндена, содержащих новые для этого класса заместители: третичный алкильный, триметилсилильный, 1-пиррольный в положении 4, а также циклоалкильный в положении 2;
- разработан эффективный метод получения циклопентено[1,2-b:4,3-b']дитиофена, индено[2,1-b]тиофенов и дигидроиндено[2,1-b]индолов - лигандов для синтеза "гетероценов", нового поколения металлоценовых катализаторов;
- разработаны методы синтеза инденов, содержащих электронодонорные фрагменты различных типов в положениях 5 и 6.

2. Разработаны эффективные методы синтеза *анса*-металлоценов 4 группы:

- метод, основанный на переметаллировании дистаннированных и дисилилированных производных, в частности, позволяющий получать *анса*-металлоцены с одночленными углеродными мостиками. Продемонстрирована стереоселективность реакции переметаллирования, позволяющая получать диастереомерные формы *анса*-металлоценов. Эффективность метода подтверждена синтезом 33 новых соединений;
- стереоселективный метод, основанный на взаимодействии дилитиевых производных мостиковых лигандов с $Zr(NH-tert-Bu)Cl_3(THF)_2$ и позволяющий с высокими выходами получать рацемические формы бис-инденильных *анса*-цирконоценов с электронодонорными заместителями.

3. Продемонстрирована эффективность использования новых классов металлоценовых прекаatalизаторов в каталитической полимеризации алкенов:

- бис-циклопентадиенных комплексов циркония с одночленным углеродным мостиком - для получения полипропилена, имеющего степень изотактичности 99% и более;
- бис-инденильных комплексов циркония с одночленным углеродным мостиком - для получения полипропилена со 100% региорегулярностью;
- гетеролигандных инденил-тетрагидроиндаценильных комплексов с $-SiMe_2$ -мостиком - для получения изотактического полипропилена, а также стереорегулярного стат-сополимера пропилен-этилена с низким (~5%) содержанием этилена;
- бис-тетрагидроиндаценильных комплексов с $-SiMe_2$ -мостиком - высокоактивных инициаторов получения изотактического полипропилена, а также высокомолекулярных этилен-пропиленовых сополимеров с произвольным соотношением мономеров;
- бис-инденильных комплексов, содержащих стерически блокированную метоксигруппу в положении 5 инденильного фрагмента - высокоактивных термически устойчивых прекаatalизаторов получения высокомолекулярных полимеров на основе пропилен-этилена.

Дизайн металлоценовых прекаatalизаторов выполнен на основе анализа данных о механизме металлоценовой полимеризации алкенов, факторов, влияющих на протекание основной и побочных реакций, с использованием квантово-химического моделирования и вновь

предложенной концепции "координационной готовности" лиганда. Результатом стало решение актуальной научно-технической задачи по созданию новых классов синтетически доступных, универсальных, высокоактивных металлоценовых прекатализаторов гомополимеризации пропилена и этилен-пропиленовой сополимеризации, превосходящих по своим характеристикам известные каталитические системы.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи и обзоры

1. Nifant'ev I. E., Borzov M. V., **Ivchenko P. V.**, Yamykh V. L., Ustynyuk Yu. A. Regiospecific mono-transmetallation of 4-stanna-3a,4,4a,8-tetrahydro-4,4,8,8-tetramethyl-s-indacenes // *Organometallics*. - 1992. - V. 11. - № 10. - P. 3462-3464.
2. Нифантьев И. Э., **Ивченко П. В.**, Борзов М. В. Удобный путь получения замещенных дициклопентадиенилметанов // *Металлоорг. Хим.* - 1992. - Т. 5. - № 6. - С. 1371-1373.
3. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Borzov M. V. A new convenient route to substituted 2,2-biscyclopentadienylpropanes // *J. Chem. Res.(S)*. - 1992. - № 5. - P. 162.
4. Мкоян Ш. Г., Алиев З. Г., Атовмян Л. О., **Ивченко П. В.** Молекулярная структура анса-соединения $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CMe}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)\text{TiCl}_2$ // *Изв. Акад. наук., Сер. химическая*. - 1995. - № 2. - С. 305-308.
5. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.** Synthesis of zirconium and hafnium ansa-metallocenes via transmetallation of dielement-substituted bis(cyclopentadienyl) and bis(indenyl) ligands // *Organometallics*. - 1997. - V. 16. - № 4. - P. 713-715.
6. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Kuz'mina L.G., Luzikov Yu.N., Sitnikov A.A., Sizan O.E. General synthetic route to substituted bis(cyclopentadienyl)- and bis(indenyl)methanes // *Synthesis*. - 1997. - № 4. - P. 469-474.
7. **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э. Бисциклопентадиенильные мостиковые соединения // *Ж. Орг. Хим.* - 1998. - Т. 34. - № 1. - С. 9-38.
8. Resconi L., Piemontesi F., Gamurati I., Sudmeijer O., Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Kuz'mina L. G. Highly regiospecific zirconocene catalysts for the isospecific polymerization of propene // *J. Am. Chem. Soc.* - 1998. - V. 120. - № 10. - P. 2308-2321.
9. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Bagrov V. V., Kuz'mina L. G. Preparation of ansa-zirconocenes with an N-methylpiperidine bridge // *Organometallics*. - 1998. - V. 17. - № 21. - P. 4734-4738.
10. Ивченко Н. Б., **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э. Методы синтеза замещенных циклопентадиенов и инденов // *Ж. Орг. Хим.* - 1999. - Т. 35. - № 5. - С. 641-662.
11. Ивченко Н. Б., **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э. Синтез 1-(циклопентадиенил)адамантиана и циркониевых комплексов на его основе // *Изв. Акад. наук., Сер. химическая*. - 2000. - № 3. - С. 506-510.
12. Ивченко Н. Б., **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э., Кашулин И. А., Тайдаков И. В., Кузьмина Л. Г. Взаимодействие циклопентадиенов с фороном // *Изв. Акад. наук., Сер. химическая*. - 2000. - № 4. - С. 721-724.
13. Ивченко Н. Б., **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э., Котов В. В. Синтез $[\mu\text{-метилден-бис}(\eta^5\text{-3-трет-бутил-2-метиленден-1-ил})\text{дихлорциркония (IV)}$ // *Изв. Акад. наук., Сер. химическая*. - 2000. - № 5. - С. 943-946.
14. Ивченко Н. Б., **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э., Багров В. В., Кузьмина Л. Г. Синтез бисциклопентадиенильных соединений с 9,9-флуоренилиденовым мостиком. Кристаллическая и молекулярная структура $[\mu\text{-9,9-Flu}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{]ZrCl}_2$ // *Изв. Акад. наук., Сер. химическая*. - 2000. - № 7. - С. 1290-1294.
15. Чевыкалова М. Н., **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э., Лузиков Ю. Н., Нифантьев Э. Е. Эффективный метод синтеза 2,3-дигидроиндено[2,1-b]фосфолов и их производных // *Изв. Акад. наук., Сер. химическая*. - 2001. - № 2. - С. 266-268.
16. Grandini C., Camurati I., Guidotti S., Mascellani N., Resconi L., Nifant'ev I. E., Kashulin I. A., **Ivchenko P. V.**, Marcandelli P., Sironi A. Heterocycle-fused indenyl silyl amido dimethyl titanium

- complexes as catalysts for high molecular weight syndiotactic amorphous polypropylene // *Organometallics*. - 2004. - V. 23. - № 3. - P. 344-360.
17. Nifant'ev I. E., Laishevtsev I. P., **Ivchenko P. V.**, Kashulin I. A., Guidotti S., Piemontesi F., Camurati I., Resconi L., Klusener P. A. A., Rijsemus J. J. H., de Kloe K. P., Korndorffer F. M. C₁-Symmetric Heterocyclic Zirconocenes as catalysts for propylene polymerization, 1 ansa-Zirconocenes with linked dithienocyclopentadienyl-substituted cyclopentadienyl ligands // *Macromol. Chem. Phys.* - 2004. - V. 205. - № 17. - P. 2275-2291.
 18. **Ivchenko P. V.**, Nifant'ev I. E., Luzikov Yu. N., Mkoyan S. G. Unexpected reactivity of 3-(Phenylethynyl)-1H-indenes towards nucleophiles: non-catalytic addition to triple bond with or without double bond migration // *Synthesis*. - 2007. - № 7. - P. 1038-1046.
 19. **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э., Мкоян Ш. Г. Синтез анса-цирконоценов на основе 2-(фенилэтинил)-1H-индена. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса $[\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2(\eta^5\text{-2-PhCCInd})_2\text{ZrCl}_2$ (Ind - инден-1-ил) // *Изв. Акад. наук., Сер. химическая*. - 2007. - № 1. - С. 68-73.
 20. **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э. Синтез 2-циклоалкил-4-фенилинденов и анса-цирконоценов на их основе // *Изв. Акад. наук., Сер. химическая*. 2008.- №8. - С.1630-1633.
 21. **Ивченко П. В.** Ивченко Н. Б., Нифантьев И. Э. N-(2-Метилинденил)пиррол - гетероциклический аналог 2-метил-4-ариллиндена. Синтез $[\mu\text{-SiMe}_2(\eta^5\text{-2-Me-4-(2,4-Me}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{N)Ind})_2\text{ZrCl}_2$ // *Изв. Акад. наук., Сер. химическая*. - 2009. - № 3. - С. 575-579.
 22. **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э., Устынюк Л. Ю., Езерский В. А. Региоселективность в ходе образования диалкилинданонов при кислотнo катализируемой циклизации 1-(3,4-диалкиларил)-3-хлорпропанонов-1: экспериментальные данные и результаты компьютерного моделирования // *Изв. Акад. наук., Сер. химическая*. - 2009. - № 5. - С. 909-915.
 23. **Ivchenko P. V.**, Nifant'ev I. E., Ezersky V. A., Churakov A. V. Hexadecahydrotetra-benzo[a,c,d,f]fluorene - ligand, available by Friedel-Crafts fluorene cycloalkylation. Synthesis, crystal and molecular structure of $(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{34})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2$ // *J. Organomet. Chem.* - 2011. - V. 696. - № 10. - P. 1931-1934.
 24. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Bagrov V. V., Okumura Y., Elder M., Churakov A. V. Asymmetric ansa-zirconocenes containing a 2-methyl-4-aryltetrahydroindacene fragment: synthesis, structure, and catalytic activity in propylene polymerization and copolymerization // *Organometallics*. - 2011. - V. 30. - № 21. - P. 5744-5752.
 25. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Bagrov V. V., Churakov A. V., Chevalier R. Novel effective racemoselective method for the synthesis of ansa-zirconocenes and its use for the preparation of C₂-symmetric complexes based on 2-methyl-4-aryltetrahydro(s)indacene as catalysts for isotactic propylene polymerization and ethylene-propylene copolymerization // *Organometallics*. - 2012. - V. 31. - № 11. - P. 4340-4348.
 26. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Bagrov V. V., Churakov A. V., Mercandelli P. 5-Methoxy-substituted zirconium bis-indenyl ansa-complexes: synthesis, structure, and catalytic activity in the polymerization and copolymerization of alkenes // *Organometallics*. - 2012. - V. 31. - № 14. - P. 4962-4970.

Патенты

27. Resconi L., Piemontesi F., Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.** Metallocene compounds, process for their preparation, and their use in catalysts for the polymerization of olefins // Патенты ITMI950099 (1996); WO9622995 (1996); FI963759 (1996); PL185055B (1997); EP0751946 (1997); CN1150430 (1997); MX9604229 (1997); US6051728 (2000); RU2177948 (2002); ES2167539T (2002); CN1196721C (2002).
28. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.** Process for the preparation of cyclopentadienyl compounds and compounds obtained therefrom // Патенты ITMI950100 (1996); EP0722949 (1996); JP8259475 (1996); CN1136548 (1996); US6043403 (2000); RU2161148 (2000); US6388118 (2002).
29. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Resconi L. Process for the preparation of bridged metallocenes // Патенты ITMI950098 (1996); EP0722950 (1996); JP8259582 (1996); CN1143083 (1997); US5968863 (1999); RU2168515 (2001).
30. Resconi L., Guidotti S., Baruzzi G., Grandini C., Nifant'ev I. E., Kashulin I. A., **Ivchenko P. V.** Process for producing substantially amorphous propylene-based polymers.// Патенты

- WO0153360 (2001); EP0100339 (2001); US6730754 (2002); US2002147286 (2002); DE60109680D (2005).
31. Nifant'ev I. E., Kashulin I. A., **Ivchenko P. V.**, Klusener P. A., Korndorffer F. M., De Kloe K. P., Rijsemus J. J. H. Synthesis of cyclopentadiene derivatives // Патенты WO02092564 (2002); EP1387827 (2004); US2004236115 (2004); US7253292 (2007); AT409180 (2008); US2008287692 (2008).
 32. Resconi L., Piemontesi F., Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.** Metallocene compounds, process for their preparation thereof, and their use in catalysts for the polymerization of olefins // Патент US6518386 (2003). Patent publication US2003120015 (2003) for patent US6518386 (2003).
 33. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Tajdakov I. V., Resconi L., Metallocene compounds // Патенты WO2005063828 (2005); EP1697427 (2006); US2007112152 (2007); AT418567 (T) (2009).
 34. Okumura Y., Nifant'ev I. E., Elder M., **Ivchenko P. V.**, Bagrov V. V., Organometallic transition metal compound, biscyclopentadienyl ligand system and preparation of polyolefins // Патенты WO2005058916 (2005); EP1692144 (2006); KR20060123293 (2006); CN1890272 (2007); BRPI0417550 (2007); US2007155919 (2007).
 35. Resconi L., Guidotti S., Baruzzi G., Grandini C., Nifant'ev I. E., Kashulin I. A., **Ivchenko P. V.** A ligand for a metallocene catalyst used to prepare propylene based polymers, and its preparation method // Патент EP1533324 (2005).
 36. Sacco M., Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Bagrov V., Focante F. Metallocene compounds // Патенты WO2006097500 (2006); EP2006060772 (2006); EP1858934 (2007); US2009221772 (2009).
 37. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Okumura Y., Ciaccia E., Resconi L. Metallocene compounds // Патенты WO2006097497 (2006); AU2006224576 (2006); EP2006060767 (2006); EP1858907 (2007); KR20070110522 (2007); AT411330 (2008); ZA200707189 (2008).
 38. Resconi L., Focante F., Balboni D., Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Bagrov V. V. Metallocene compounds // Патенты WO2007116034 (2007); EP2004664 (2008); US2009275712 (2009).
 39. Resconi L., Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Bagrov V. V., Focante F., Moscardi G. Metallocene compounds // Патенты WO2007107448 (2007); EP1996600 (2008); US2009171047 (2009).

Тезисы докладов

1. Nifant'ev I. E., **Ivchenko P. V.**, Resconi L., Piemontesi F. ansa-Metallocenes via stereoselective transmetallation // Abstracts of the XI-th FEChem Conference on Organometallic Chemistry. Parma. September 10-15, 1995. P. 46.
2. Нифантьев И. Э., **Ивченко П. В.** анса-Металлоцены через стереоселективное переметаллирование // Материалы VI Всесоюзной конференции по металлоорганической химии. Нижний Новгород. 25-29 сентября 1995. Сб. тез. С. 53.
3. Ивченко Н. Б., **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э., N-инденилпиррол - перспективный лиганд для синтеза металлоценов // Материалы международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2001", Москва. 10-13 апреля 2001. Сб. тез. С. 103.
4. Атовмян Л. О., Тайдаков И. В., Нифантьев И. Э., **Ивченко П. В.**, Мкоян Ш. Г. Структура гетероциклических металлоценов // III Национальная кристаллохимическая конференция. Черногловка. 19-23 мая 2003. Сб. тез.
5. Taidakov I. V., Nifant'ev I. E., Elder M. J., **Ivchenko P. V.**, Lyssenko K. A. Synthesis and catalytic properties of ansa-zirconocene bearing TMS-group // Международная конференция "Каталитическая полимеризация олефинов". Москва. 2004. Сб. тез.
6. **Ивченко П. В.**, Багров В. В., Нифантьев И. Э. Дизайн и поиск методов синтеза эффективных металлоценовых катализаторов гомо- и сополимеризации олефинов // Российская конференция "Современное состояние и тенденции развития металлоорганического катализа полимеризации олефинов". Черногловка. 2008. Сб. тез. С. 27.
7. **Ивченко П. В.**, Нифантьев И. Э., Багров В. В. Дизайн эффективных металлоценовых катализаторов гомо- и сополимеризации олефинов // Российский конгресс по катализу "Роскатализ". Москва. 2011. Сб. тез. Т. 1. С. 162.