

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА



ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Виноградов Алексей Андреевич

**Селективная димеризация и олигомеризация высших
 α -олефинов, катализируемая сэндвичевыми комплексами Zr (IV)**

02.00.03 - Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор Нифантьев И.Э.

Москва – 2021

Содержание

1. ВВЕДЕНИЕ	3
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
2.1. Молекулярная структура углеводородов и вязкостные характеристики ПАОМ.	6
2.2. Реакционные механизмы олигомеризации α -олефинов.	10
2.3. Использование катализаторов Циглера-Натта и других гетерогенных систем в координационной олигомеризации α -олефинов.	21
2.4. Координационная димеризация α -олефинов.	22
2.5. Координационная олигомеризация α -олефинов	27
2.6. Перспективные катализаторы координационной олигомеризации α -олефинов – гетероцены.	41
2.7. Димеры α -олефинов в органическом синтезе.	43
2.8. Перспективы.	51
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	52
3.1. Исследование селективной димеризации α -олефинов.	52
3.2. Поиск эффективных катализаторов олигомеризации α -олефинов.	61
3.3. Перспективы практического использования димеров α -олефинов.	77
3.4. Гидрированные олигомеры α -олефинов и поли- α -олефиновые масла.	94
3.5. Сополимеры α -олефинов. Получение ферромагнитных абсорбентов.	101
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	103
4.1. Методы анализа.	103
4.2. Синтез лигандов для получения гетероценов.	105
4.3. Синтез цирконоценов.	108
4.4. Получение димеров α -олефинов.	112
4.5. Получение олигомеров α -олефинов.	114
4.6. Получение гидрированных олигомеров α -олефинов.	115
4.7. Гидрофосфолирование димеров α -олефинов.	117
4.8. Экстракционные эксперименты по разделению лантанидов.	123
4.9. Взаимодействие метилалканов с малеиновым ангидридом.	123
4.10. Синтез мостиковых дифосфинов.	127
4.11. Получение сложных эфиров и спиртов.	129
4.12. Синтез ферромагнитных полимеров.	132
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	135

1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее массовыми продуктами нефтехимии в наши дни являются полиолефиновые пластики, полиэтилен и полипропилен, мировой объем производства этих полимеров превышает 180 млн. тонн в год. Современные технологии производства массовых полиолефинов преимущественно основаны на использовании гетерогенных катализаторов (титан-магниевых катализаторов Циглера-Натта, хромовых катализаторов), высокомаржинальные полиолефины получают на одноцентровых катализаторах (металлоценовых и пост-металлоценовых). Вместе с тем, благодаря разработке эффективных методов неселективной и – в последние годы – селективной олигомеризации этилена стали более доступны и высшие α -олефины (гексен-1, октен-1, децен-1 и т.д.), объемы производства высших α -олефинов уверенно растут.

Среди продуктов на основе высших α -олефинов наибольший интерес представляют винилиденные димеры, имеющие высокий потенциал использования в органическом синтезе, и олигомеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и структурой, каталитическое гидрирование которых позволяет получать основы смазочных материалов нового поколения. Синтетические подходы к таким продуктам основаны на использовании координационного катализа.

Цирконоцены – наиболее исследованная группа одноцентровых катализаторов полимеризации α -олефинов. Вместе с тем, в отличие от полимеризации этилена и пропилена, полимеризация высших α -олефинов с использованием цирконоценового катализа изучена фрагментарно. В лабораторной практике, высшие α -олефины (преимущественно – гексен-1) рассматривались как удобные модельные соединения для проведения экспериментов по олигомеризации и полимеризации, результаты которых представляли только академический интерес. В химии высших α -олефинов до сих пор не решены фундаментальные проблемы контроля роста цепи, получения продуктов с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и структурой.

Данная работа направлена на устранение этих пробелов и посвящена сбору и анализу литературы по данной теме, экспериментальному и теоретическому исследованию димеризации, олигомеризации и полимеризации высших α -олефинов, катализируемой сэндвичевыми комплексами циркония, разработке эффективных прекатализаторов селективной димеризации/олигомеризации высших α -олефинов и методов активации цирконоценовых прекатализаторов. Помимо решения фундаментально-научных проблем, работа нацелена на разработку эффективных методов пост-модификации винилиденных

димеров и олигомеров α -олефинов с получением соединений, имеющих перспективы практического использования в различных областях науки, техники и химической технологии.

Процессы каталитической димеризации и олигомеризации высших α -олефинов, лиганды циклопентаденильного типа и циркониевые комплексы на их основе, а также продукты на основе высших α -олефинов были исследованы с использованием современных физико-химических методов (спектроскопия ЯМР, РСА, ГПХ, ДСК, спектроскопия КР, реометрия и др.).

По теме диссертации опубликовано 18 статей в научных журналах, реферируемых WoS и Scopus. Получено 4 патента РФ. Результаты исследований доложены на 8 международных и российских научных конференциях.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Каталитическая димеризация и олигомеризация α -олефинов

В отличие от глубоко и всесторонне исследованного процесса Циглер-Наттовской (со)полимеризации этилена и пропилена с использованием гетерогенных и одноцентровых катализаторов различных типов, являющегося основой современных полиолефиновых технологий [1, 2, 3, 4, 5], полимеризация и олигомеризация высших α -олефинов изучена менее интенсивно. Это обусловлено тем, что продукты каталитической олигомеризации и полимеризации высших α -олефинов находят ограниченное практическое применение. Фактически, к настоящему времени реализованы две технологии: технология олигомеризации C_8+ α -олефинов и последующего гидрирования олигомеров с образованием базовых компонентов моторных масел 4 группы (поли- α -олефиновых масел, ПАОМ) и смазочных материалов [6, 7, 8, 9], и технология производства сверхвысокомолекулярных полиолефинов – основ противотурбулентных присадок, снижающих энергетические потери в трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов [10, 11].

Тема данного обзора обусловлена тематикой диссертации, посвященной разработке эффективных и современных каталитических подходов к димерам и олигомерам высших α -олефинов с учетом перспектив их практического использования. В обзоре рассмотрены альтернативные механизмы димеризации и олигомеризации олефинов, продемонстрированы преимущества координационной димеризации/олигомеризации с использованием сэндвичевых комплексов циркония в качестве прекатализаторов, продемонстрированы перспективы практического использования продуктов этой реакции, и вкратце рассмотрены синтетические подходы к наиболее перспективным – на наш взгляд – катализаторам координационной олигомеризации, сэндвичевым комплексам Zr (IV), содержащим гетероциклические фрагменты, сконденсированные с η^5 -координированными циклопентадиенильными кольцами – гетероценам, однако с учетом того, что подготовленный нами обзор по соответствующей тематике был опубликован в 2021 году в журнале *Coordination Chemistry Reviews*, мы посчитали возможным не включать в данный этот материал в диссертацию. В заключительной части обзора также суммированы относительно немногочисленные и разрозненные данные по практическому использованию метилалканов – димеров α -олефинов – в органическом синтезе.

2.1. Молекулярная структура углеводородов и вязкостные характеристики ПАОМ.

Высококипящие углеводороды традиционно используются в качестве основы для производства синтетических моторных масел, смазок и гидравлических жидкостей. Общепринятым является разделение углеводородных масел на четыре группы [12]. Первая группа включает в себя нефтяные фракции, из которых удалены парафины и асфальтены. Их каталитическое гидрирование приводит к маслам второй группы. Каталитический гидрокрекинг высших дистиллятов нефти, сопровождающийся трансформацией линейных парафинов в разветвленные насыщенные углеводороды, приводит к "полусинтетическим" основам масел третьей группы. Наконец, четвертая группа включает в себя полностью синтетические масла – гидрированные продукты олигомеризации α -олефинов. Смазочные масла этой группы часто называют ПАОМ (Поли-Альфа-Олефиновые Масла, англ. PAO).

Для всех углеводородных масел характерна высокая термическая устойчивость. Применимость углеводородов для использования в качестве моторных масел определяется совокупностью физических характеристик. Важнейшими из них являются температура потери текучести (англ. pour point PP), связанная с температурой плавления углеводорода (ГОСТ 20287-91, ISO 3016-94); а также кинематическая вязкость при температурах 100 °C, 40 °C и –40 °C (англ. kinematic viscosity KV^{100} , KV^{40} и KV^{-40} , ГОСТ 33-2000, ISO 3104-94, ISO 3448). Высококачественное моторное масло должно обладать умеренной вязкостью при низких температурах, обеспечивая уверенный и безопасный "холодный" запуск двигателя. В то же время, оно должно сохранять существенную вязкость при рабочих температурах, минимизируя потери на трение и износ. Общепринятой количественной характеристикой зависимости вязкости масла от температуры является индекс вязкости (англ. viscosity index VI), определяемый стандартными методами (ГОСТ 25371-97, ISO 2909-81 / ASTM D2270-226). VI – относительная величина, полученная сравнением кинематических вязкостей образца исследуемого масла при 40 °C (KV^{40}) и 100 °C (KV^{100}) с вязкостями стандартных образцов, которым присвоены величины VI = 0 и VI = 100.

Как правило, ПАОМ представляют собой сложные смеси углеводородов. Синтез ПАОМ обычно включает в себя две стадии: олигомеризацию олефинов с образованием продуктов, характеризующихся различными степенями олигомеризации (degree of polymerization DP_n), и их каталитическое гидрирование. Начиная с 50-х и до конца 80–х годов 20 века исследования олигомеризации олефинов носили сугубо прикладной характер. Качественный сдвиг в развитии темы произошел в конце 80-х, когда проблему олигомеризации начали рассматривать с точки зрения молекулярной структуры продуктов,

когда было достигнуто понимание того, что трибологические и физико-химические свойства олигомеров α -олефинов, критически важные для их использования в качестве ПАОМ, в первую очередь определяются молекулярным строением этих соединений [13, 14, 15, 16].

К настоящему времени, благодаря развитию науки о катализе наметился существенный прогресс в области олигомеризации олефинов в контексте углеводородов с заданной молекулярной структурой. Этот прогресс непосредственно связан с разработкой новых концепций в области координационного и электрофильного катализа. Настоящий обзор посвящен сравнительному рассмотрению основных подходов к олигомеризации α -олефинов, различных механизмов олигомеризации, влияния катализатора на протекание основной и побочных реакций и молекулярную структуру продуктов реакции, определяющую весь спектр физико-химических характеристик ПАОМ.

Углеводороды, образующиеся при олигомеризации олефинов, можно разделить на четыре основных структурных типа. Первый тип - протяженные линейные углеводороды (тип А, рис. 1). Вторым структурным типом являются углеводороды, содержащие многочисленные короткие ответвления (В, рис. 1); подобная структура характерна для продуктов каталитического гидрокрекинга нефтяных фракций. Третий тип - производные циклоалканов (С, рис. 1). Наконец, если олигомеризация не сопровождается скелетными перегруппировками и протекает с высокой региоселективностью, после гидрирования образуются углеводороды с протяженными алкильными заместителями (D, рис. 1). В качестве исходных α -олефинов для синтеза олигомеров обычно рассматриваются гексен-1, октен-1, децен-1 и – существенно реже – додецен-1, так как продукты на базе высших (C_{14} и более) α -олефинов характеризуются высокими температурами плавления [14].

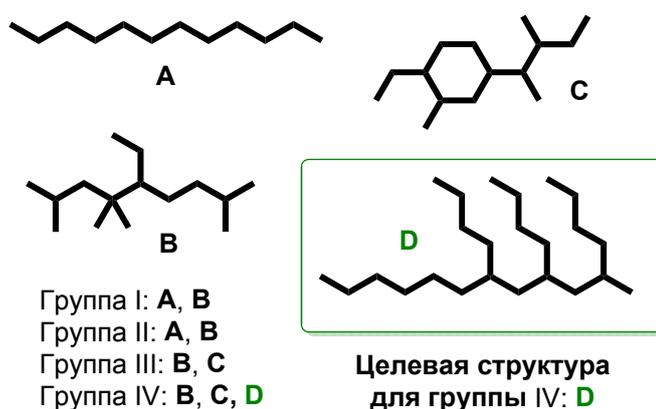


Рис. 1. Основные структурные типы углеводородов.

Вязкость. Систематические исследования углеводородов различной структуры (таблица 1) позволили сделать ряд обобщений и выводов о влиянии архитектуры молекулы на вязкостные характеристики соединений. Так, в ряду изомерных алканов вязкость

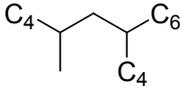
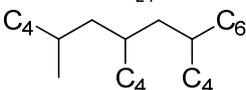
углеводородов при пониженных температурах растет с увеличением числа коротких разветвлений (фрагменты $-\text{CHMe}-$, $-\text{CHEt}-$). В то же время, наличие протяженных алкильных заместителей в середине углеводородной цепи приводит к снижению вязкости. Наконец, наличие циклопарафиновых фрагментов приводит к существенному увеличению вязкости. Индекс вязкости также зависит от молекулярной структуры: углеводороды с короткими разветвлениями и производные циклоалканов характеризуются низкими величинами VI. В ряду структурных изомеров максимальными VI обладают *n*-алканы и углеводороды с протяженными алкильными заместителями. Этот вывод подтверждают и результаты теоретических исследований с привлечением квантово-химического моделирования: так, в работе [16] показано, что молекулярная структура тетрамера децена-1 по сравнению с пентамером октена-1, при равной молекулярной массе, обуславливает лучшие вязкостные характеристики.

Температура потери текучести. Имеющие достаточно высокую температуру кипения *n*-алканы характеризуются высокими температурами плавления. Введение заместителей (даже коротких) в углеводородную цепь приводит к резкому снижению температуры плавления, этот эффект увеличивается при "сдвиге" алкильного заместителя от края протяженной углеводородной цепи к ее середине. Экстремально низкими PP характеризуются углеводороды с протяженными алкильными заместителями.

Сжимаемость. В работе [17] экспериментально показано, что максимальная "сжимаемость" при пониженной и нормальной температуре характерна для относительно низкомолекулярных углеводородов структурного типа D. Неньютоновский характер разветвленных углеводородов способствует компенсации резких перепадов давления, с неизбежностью возникающих при запуске и работе двигателя, снижая тем самым его износ. Эта характеристика качественно коррелирует с KV.

В таблице 1 приведены характеристики углеводородов с различным числом атомов углерода, иллюстрирующие эти выводы.

Таблица 1. Вязкостные характеристики (KV, VI) и температуры потери текучести (PP) углеводородов различной структуры.

$N_C^a)$	Углеводород	KV^{-40}	KV^{40}	KV^{100}	VI	PP	Лит.
18	<i>n</i> -C ₁₈	–	3.97	1.56			13
18		165	3.8	1.4		< -55	14
20	<i>n</i> -C ₂₀	–	5.25	1.90			13
24	<i>n</i> -C ₂₄	–	8.68	2.74	175	50.6	13
24		1780	9.8	2.6	94		15, 14

24		580	8.0	2.3	92	< -55	14
26		-	9.37	2.68	126	-9.1	13
26		-	11.65	3.04	122	-12.7	13
30		-	19.3	4.14	117	20.9	15
30		-	13.4	3.49	144	8.6	13
30		2070	15.6	3.7	122	< -55	14
30		7850	18.1	3.8	96		15
30		13700	26.1	4.6	83		15
		10 ⁷	62.3	7.3	70		15
32	n-C ₃₂	-	18.95 ⁶⁾	4.92	203	69.2	13
32		4750	20.0	4.1		< -55	15
36		13300	24.3	5.1	122	-45	14
40		7475	29.0	5.7	144		15
		10225	30.9	5.6	124		15

a) Число атомов углерода. b) Экстраполяция.

Таким образом, с точки зрения перспектив использования в качестве моторных масел в ряду гидрированных продуктов олигомеризации α -олефинов наиболее интересны углеводороды структурного типа D. Циклопарафины (тип C) также представляют интерес, однако уступают углеводородам с протяженными алкильными фрагментами. Именно структурный тип D является целевым при получении высококачественных основ ПАОМ. Однако направленный синтез композиционно однородных олигомеров α -олефинов, практически не содержащих коротких алкильных заместителей - проблема, сохраняющая актуальность и в наши дни, спустя три четверти века после публикации первых работ по

олигомеризации высших олефинов с целью получения основ высококачественных моторных масел.

2.2. Реакционные механизмы олигомеризации α -олефинов.

Из общего курса органической химии и химии ВМС известно, что виниловые мономеры могут полимеризоваться по свободнорадикальному, катионному, анионному и координационному механизмам. Для высших α -олефинов актуальны свободнорадикальный, катионный и анионный механизмы олигомеризации и полимеризации.

2.2.1. Свободнорадикальная олигомеризация олефинов.

α -Олефины в радикальной олигомеризации и полимеризации существенно менее реакционноспособны по сравнению с этиленом. Применение химических инициаторов позволяет получать олигомеры, однако процесс характеризуется низкой конверсией и не позволяет регулировать степень олигомеризации DP_n [18]. Так, при олигомеризации децена-1 в присутствии ди-*трет*-бутилпероксида через 2 часа при 150 °С конверсия составляла порядка 10% с образованием маловязкого продукта (кинематическая вязкость при 100 °С, $KV^{100} = 8.65$ сСт), увеличение количества инициатора с его дробным введением позволило увеличить конверсию до 80% с увеличением DP_n ($KV^{100} = 33.20$ сСт) [19]. Низкие величины конверсии и необходимость в использовании неоправданно больших количеств инициатора объясняются механизмом переноса цепи через отщепление аллильного атома водорода с образованием аллильных радикалов, неспособных эффективно инициировать процесс [18]. Еще более скромные результаты, видимо, по той же причине, были получены при попытке инициирования олигомеризации γ -излучением [20].

Термически иницированная олигомеризация α -олефинов была исследована в работе [21]. Ее продуктами являлись сложные смеси соединений, характеризующиеся низкими величинами индекса вязкости (VI).¹ Последняя работа [22] в области радикальной олигомеризации опубликована более 10 лет назад, и в настоящее время это направление неактуально: основное внимание исследователей адресовано более эффективным процессам, использующим катионную и координационную олигомеризацию.

¹ Индекс вязкости (VI) – относительная величина, показывающая степень изменения вязкости в зависимости от температуры и определяющая пологость кривой кинематической вязкости от температуры. Жидкости с высоким VI сохраняют текучесть при повышенных температурах, и остаются текучими при пониженных температурах. Данная характеристика является одной из важнейших для моторных масел и трансмиссионных жидкостей, которые должны обеспечивать работу ДВС в широком температурном интервале, от "холодного запуска" до штатной температуры двигателя.

2.2.2. Катионная олигомеризация олефинов.

Катионные реакции с участием α -олефинов играют важнейшую роль в процессах, используемых в индустрии синтетических моторных масел и смазок [23]. Для катионной олигомеризации до недавнего времени общепринятым считался приведенный на схеме 1 механизм [16], включающий побочную реакцию изомеризации, предложенную Шубкиным [24]. Шубкин предположил, что изомеризация протекает через протонированные циклопропильные интермедиаты, образующихся из вторичных карбокатионов, продуктов присоединения протонированной молекулы α -олефина ко второй молекуле олефина (схема 1, путь А).

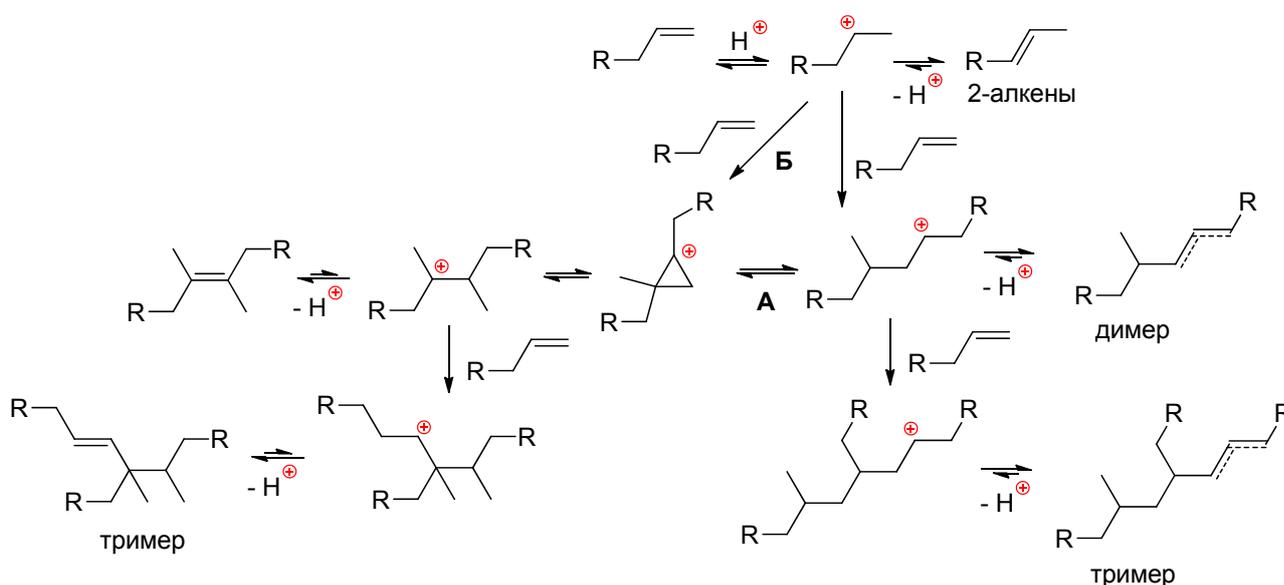


Схема 1. Механизм и продукты начальных стадий катионной олигомеризации терминальных алкенов.

Недавно механизм Шубкина был существенно скорректирован: авторы работы [25] привели экспериментальные доказательства того, что протонированные циклопропил-катионы образуются *непосредственно* из продукта протонирования молекулы алкена – вторичного катиона – и второй молекулы α -олефина (Схема 1, Б). Степень олигомеризации определяется соотношением скоростей переноса протона на мономер и используемый в реакции противоион – и скорости присоединения третичных карбокатионов к молекуле α -олефина. Следует учитывать, что продуктами реакции являются "внутренние" транс-дизамещенные, а также три- и тетразамещенные алкены. Реакционная способность этих соединений по отношению к катионам и в реакции протонирования существенно ниже реакционной способности α -олефинов [26]: образовавшись, эти соединения практически не участвуют в дальнейших превращениях.

Традиционные методы физико-химического анализа (ЯМР, ИК) мало применимы в отношении подобных смесей из-за их многокомпонентного состава при равенстве молекулярных масс компонентов. Основным инструментом контроля за протеканием реакции является газовая хроматография легких олигомерных фракций. Анализ реакционных смесей, образующихся в результате катионной олигомеризации α -олефинов, показывает наличие десятков (димерная фракция) и сотен (фракция тример/тетрамер) продуктов реакции. На рис. 2 представлена хроматограмма, соответствующая углеводородам C_{20} – продуктам катионной олигомеризации децена-1 (катализатор – $AlCl_3$ в присутствии следов воды).

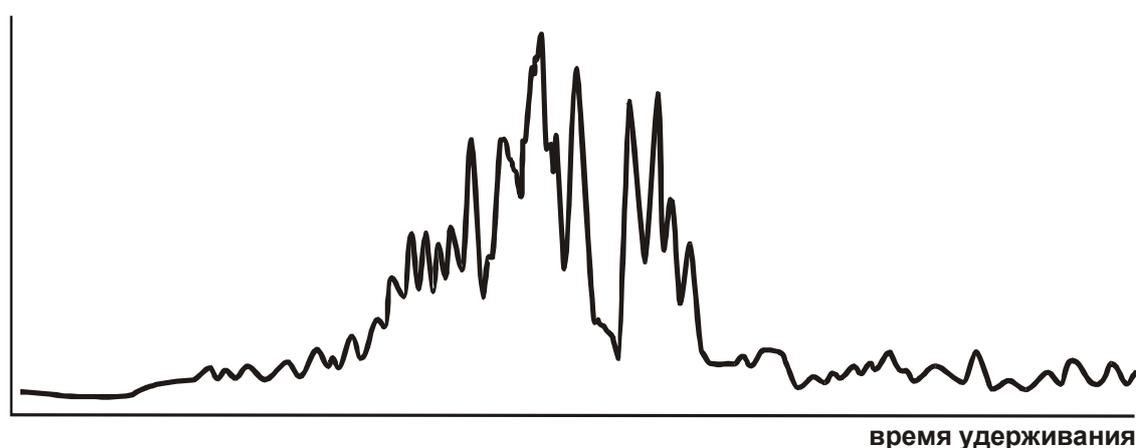


Рис. 2. Область C_{20} газовой хроматограммы продуктов олигомеризации децена-1 в присутствии $AlCl_3$ (активация следами воды в мономере) [25].

К настоящему времени исследован широкий круг гомогенных и гетерогенных катализаторов катионной олигомеризации α -олефинов.

Хлорид алюминия (III) и алкилалюминийхлориды. Именно с использованием хлорида алюминия, активированного следами воды в исходном мономере, впервые успешно проведена олигомеризация терминальных α -олефинов с образованием низкомолекулярных олигомерных продуктов [27]. $AlCl_3$ представляет собой доступный и активный катализатор олигомеризации. Основным недостатком процессов с участием $AlCl_3$ является необходимость удаления хлоридов и хлорорганических соединений перед проведением стадии гидрирования олигомерных продуктов. Вторым недостатком, не менее существенный – низкое качество олигомеров с точки зрения молекулярной структуры: фракция C_{20} олигомеризации децена-1 в присутствии $AlCl_3$ содержит не менее 26 идентифицируемых продуктов [25] при том, что "идеальная" катионная димеризация должна приводить к образованию всего лишь двух изомерных α -олефинов. С другой стороны, для получения продуктов с высокими DP_n ($KV^{100} \sim 40-100$ сСт) $AlCl_3$ до сих пор конкурентен более современным каталитическим системам [28]. Собственно $AlCl_3$ при активации водой мало

пригоден при синтезе олигомеров с $P_n = 2-4$. Образование маловязких низших олигомеров наблюдается при малых глубинах конверсии (10–15%) [27].

С целью повышения выхода олигомеров с низкими DP_n было исследовано влияние донорных добавок, снижающих активность $AlCl_3$, в частности, использование эфиров дикарбоновых кислот было предложено в [29]. При высоких степенях конверсии получаемые продукты характеризовались высокой вязкостью ($KV^{40} = 50-90$ сСт). Система $AlCl_3$ – хелатные простые эфиры была исследована в олигомеризации октена-1 [30]. Интересные результаты были получены при использовании системы $AlCl_3$ – карбоновая кислота [31] (Таблица 2). Наилучшие результаты были достигнуты для комплекса $AlCl_3$ с 2-этилгексановой кислотой. В таблице 3 приведены данные по олигомеризации различных α -олефинов с использованием этой каталитической системы.

Таблица 2. Влияние природы карбоновой кислоты на каталитические свойства системы AlX_3 –RCOOH и свойства продуктов олигомеризации октена-1 [31].

RCOOH	Al галогенид	Соотн.	C_V ¹⁾	Выход	KV^{40} , сСт	VI
Уксусная, 5.5 г	$AlCl_3$, 12 г	1	5.2	96	86.1	133
Пропионовая, 7.7	$AlCl_3$, 12 г	1.15	5.3	94	45.8	135
Изомасляная, 7.9	$AlBr_3$, 24 г	1	5.3	94	35.4	135
Валериановая, 9.2	$AlCl_3$, 12 г	1	4.8	90	31.5	134
Капроновая, 10.5	$AlCl_3$, 12 г	1	4.5	87	25.5	134
Каприловая, 13.0	$AlCl_3$, 12 г	1	3.7	85	19.0	128
2-этилгексановая, 13.0	$AlCl_3$, 12 г	1	5.6	84	20.3	129
2-этилгексановая, 13.0	$AlBr_3$, 24 г	1	5.2	81	17.8	127
Каприновая, 15.5	$AlCl_3$, 12 г	1	3.5	73	21.0	145

¹⁾ C_V – теплота реакции AlX_3 с RCOOH, ккал/моль

Таблица 3. Сравнительный каталитический тест по олигомеризации α -олефинов в системе $AlCl_3$ + 2-этилгексановая кислота [31].

Алкен	Выход	KV^{40}	VI
бутен-1	98	120.3	90
гексен-1	89	17.0	115
октен-1	84	20.3	129
децен-1	84	23.5	145
Смесь C_6 – C_{10}	85	19	132

Стремление снизить кислотность по Льюису с целью увеличения селективности заставило искать катализаторы олигомеризации в ряду R_xAlCl_{3-x} . Уже в 1979 году в олигомеризации октена-1 была исследована система $Al_2Cl_3Et_3$ –RCl [32, 33]. Было показано, что с использованием $Al_2Cl_3Et_3$ при различных температурах можно получать олигомеры с $DP_n = 2-7$. Образующиеся олигомеры (после удаления димера) характеризовались низкой температурой застывания (pour point, PP; -60 °C). В качестве инициатора $EtAlCl_2$ в олигомеризации децена-1 использовали *трет*-бутилхлорид [34], получая продукт с $KV^{100} \sim 20$ сСт. Патент [35] посвящен использованию $EtAlCl_2$ и *трет*-бутилхлорида для получения

олигомера октена-1 (в присутствии небольшого количества децена-1) с проведением предварительной "преполимеризации". Такой вариант проведения реакции приводил к образованию относительно высоковязких продуктов. Использование EtAlCl_2 и *трет*-бутилхлорида в олигомеризации смеси гексен–октен–децен позволял получать (в зависимости от соотношения инициаторов и температуры) продукты с высокой конверсией и широким спектром характеристик [36].

Хлоралюминат натрия, эффективно используемый в качестве относительно "мягкого" электрофильного катализатора ацилирования ароматических углеводородов, был исследован и в олигомеризации алкенов. Для смеси гексен–октен–децен при 150 °С была достигнута высокая конверсия с образованием продукта, характеризующегося $\text{VI} = 120$, $\text{KV}^{40} = 18.8$ сСт (до отгонки димера) и $\text{VI} = 152$, $\text{KV}^{40} = 28.1$ сСт (после отгонки димера) [37].

Удобным и эффективным катализатором как алкилирования ароматических соединений, так и олигомеризации алкенов, является $\text{EtAlCl}_2/\text{SiO}_2$. Система достаточно подробно охарактеризована в патенте [38]. Варьирование состава катализатора, типа и количества протон-содержащего инициатора (вода или ROH) или карбокатионного инициатора (*трет*-бутилхлорид) позволили эффективно управлять протеканием реакции, сдвигая ее, при необходимости, к преимущественному образованию продуктов димеризации.

Катализаторы на основе RAlCl_2 на современном этапе являются, пожалуй, наиболее эффективными и гибкими в ряду алюминий–хлоридных систем. Однако и для них сохраняется основной недостаток этих катализаторов, наличие хлоридов и хлорорганических соединений в продуктах олигомеризации.

С точки зрения природы взаимодействующих частиц, все процессы, катализируемые AlCl_3 , протекают по близким механизмам. Это - катионные реакции, в которых роль противоиона выполняет AlCl_3X^- , где X - хлорид (активация алкилгалогенидами), алкоксигруппа (активация спиртами) или карбоксилат (активация карбоновыми кислотами). Этот анион может быть дополнительно сольватирован. Фактически, именно структура этого комплексного аниона является инструментом, влияющим на направление реакции, баланс между скоростями присоединения катиона к молекуле субстрата, структуру продукта этого присоединения (вторичный катион или циклопропил-катион), а также реакции переноса протона от катионного интермедиата, предшественника продукта реакции, к аниону AlCl_3X^- . Несмотря на более чем полувековую историю использования, AlCl_3 сыграли важную роль в понимании природы катионных процессов при олигомеризации олефинов, и послужил предшественником к разработке новых каталитических систем, рассмотренных ниже.

Катализаторы на основе BF_3 . Использование BF_3 в присутствии доноров протонов (вода, спирты) позволяет проводить процесс олигомеризации в мягких условиях,

контролируя степень олигомеризации. Эта реакция была открыта Бреннаном [39] и Шубкиным [40, 41], основанная на ней технология в настоящее время широко используется в промышленности. Методика основана на пропускании BF_3 через мономер, содержащий небольшое количество активатора (РОН). Температурный режим и процентное содержание активатора позволяют управлять степенью олигомеризации даже при высоких величинах конверсии. Так, например, для децена-1 (активатор – 1% пропанола-1) при 30 °С полная конверсия мономера достигается через 2 часа, при этом образуется смесь 1.7% димера, 54% тримера и 43.2% высших олигомеров. Близкие результаты достигнуты для каталитической системы BF_3 – силикагель – минимальное количество воды [42]. Так, при 10 атм. и 28 °С, используя 40 м.д. воды и 3.4% BF_3 , с высокой степенью конверсии была получена смесь олигомеров, гидрирование и фракционирование которой дало три фракции, соответствующие маслам, характеризующимся $\text{KV}^{100} \sim 2$ сСт (33–35%), ~ 4 сСт (55%) и > 6 сСт ($\sim 10\%$).

Преимущество использования BF_3 заключается в том, что продукты олигомеризации не содержат примесей, мешающих проведению гидрирования. С учетом высокой производительности процесса и его гибкости, позволяющей получать продукты с заданной DP_n , этот метод следует признать наиболее эффективным в ряду методов, использующих катионную олигомеризацию. Недостатками метода являются необходимость проведения реакции при повышенных давлениях и использование агрессивного газообразного реагента – BF_3 , полное удаление которого из реакционных смесей существенно затрудняет технологию производства ПАОМ на стадии гидрирования. Следует также учитывать, что метод позволяет с высокой селективностью (более 50%) получать только димеры или тримеры α -олефинов.

Цеолиты и другие пористые кислотные катализаторы. Использование гетерогенных катализаторов при получении олигомеров α -олефинов привлекает своей технологичностью. Это нашло свое отражение в большом количестве научных публикаций и патентов, посвященных использованию цеолитов и других кислотных пористых гетерогенных катализаторов в процессах олигомеризации алкенов.

Результаты первого серьезного исследования олигомеризации алкенов в присутствии цеолита ZSM-5 представлены в [43]. В ходе исследования было установлено, что в мягких условиях в основном протекает димеризация, но глубины конверсии невелики. При повышении температуры начинают преобладать процессы крекинга и изомеризации, причем высшие α -олефины могут образовывать циклические продукты. Тип используемого цеолита существенно важен: так, в работе [44] сообщалось о снижении активности в ряду $\text{faujasite} > \text{mordenite} > \text{ZSM-5}$.

Работа [45] посвящена олигомеризации высших линейных олефинов (C_{12} и C_{14}) на цеолите Y, модифицированном ионами металлов. Высокая селективность образования димера была достигнута для катализатора, содержащего Cu, максимальная производительность – для La-модифицированного цеолита.

Влияние растворителя и условий проведения реакции (жидкая фаза – газовая фаза – сверхкритические условия) исследовались для олигомеризации гексена-1 на биаделлите и цеолите Y [46]. Показано, что проведение реакции в жидкой фазе является предпочтительным из-за того, что в газовой фазе активность катализатора снижается из-за образования нелетучих продуктов, затрудняющих доступ мономера к поверхности катализатора. В работе [47] изучены основные закономерности олигомеризации гексена на твердых катализаторах различных типов. Исследование структуры продуктов позволило сделать вывод о том, что даже димеризация сопровождается образованием продуктов, содержащих большое число третичных атомов углерода.

Олигомеризация децена-1 на монтморилонитах исследовалась в работе [48]. Показано, что при использовании K10 (140 °C, 6 часов) достигается конверсия более 80%, соотношение димер/тример/тетрамер составило 51:30:19. В то же время исследование [28] показало, что для системы $ZnCl_2$ /монтморилонит K10 димеризацию октена-1 и децена-1 можно провести селективно, без образования заметных количеств продуктов изомеризации скелета и циклизации.

Олигомеризации гексена с использованием кремний-алюминиевого катализатора Al-MTS, приготовленного по золь-гель технологии, посвящена работа [49]. На рис. 3 представлено распределение продуктов реакции (30% раствор гексена-1 в гексане) в зависимости от соотношения Si/Al в катализаторе.

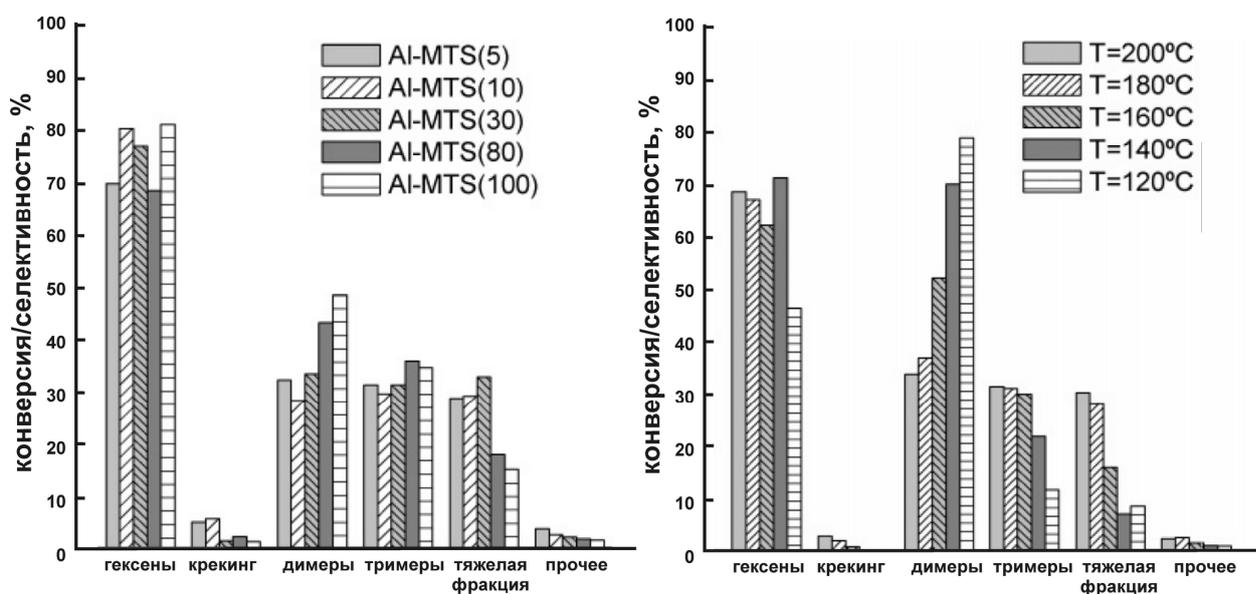


Рис. 3. Конверсия и селективность для олигомеризации гексена-1 с использованием Al-MTS катализатора (200 °С, 50 атм., TOS – 240 мин., WHSV = 0.40 ч⁻¹) в зависимости от соотношения Al/Si (слева) и температуры (справа) [49].

Работа [50] посвящена олигомеризации октена-1 на цеолитах различной природы. Установлено, что катализаторы эффективны при высоких температурах (180 °С и более), показано преимущественное образование циклопарафиновых структур. Олигомеризация октена-1 на микро-мезопористых катализаторах [51] позволила достигать конверсии 65% (с преимущественным образованием димеров), процесс сопровождался изомеризацией октена-1.

Таким образом, использование цеолитов и их аналогов требует проведения реакции в жестких условиях, при повышенных температурах. В результате образуются более стабильные, сильно разветвленные и циклопарафиновые продукты, использование которых в качестве основ ПАОМ представляется малоперспективным. По этой причине в олигомеризации терминальных алкенов активно исследовались другие гетерогенные каталитические системы.

Так, было показано, что достаточно эффективным катализатором олигомеризации децена-1 является фосфат бора BPO_4 [52]. В работе [53], посвященной сравнению гетерогенных катализаторов олигомеризации гексена-1 и октена-1, показаны преимущества системы ZrO_2 /сульфат перед цеолитами. В то же время отмечено, что при использовании октена-1 наблюдалась более быстрая деактивация катализатора, кроме того, при температурах выше 200 °С активно протекали процессы изомеризации и крекинга.

Перспективным с точки зрения простоты эксперимента представляется проведение олигомеризации в присутствии кислых ионообменных смол. Олигомеризация децена-1 на ионообменных смолах (использован префторированный сульфатный катионит NAFION)

позволила получать с высоким выходом смеси олигомеров, преимущественно содержащие димеры [54]. В работе [55] были изучены пути превращения октана-1 в присутствии различных смол. Установлено, что в присутствии А35 протекают процессы изомеризации в образовании линейных и разветвленных алкенов, а также образование димеров (образование продуктов C_{24} не зафиксировано). Образование разветвленных октенов рассматривается авторами работы как необходимая стадия для протекания процесса димеризации. При температурах до 120 °С конверсия в димерные продукты не превышала 40%.

Достаточно интересные результаты в олигомеризации децена-1 были получены для $AlCl_3$, нанесенного на Al_2O_3 [56]. Результаты экспериментов наглядно представлены на рис. 4.

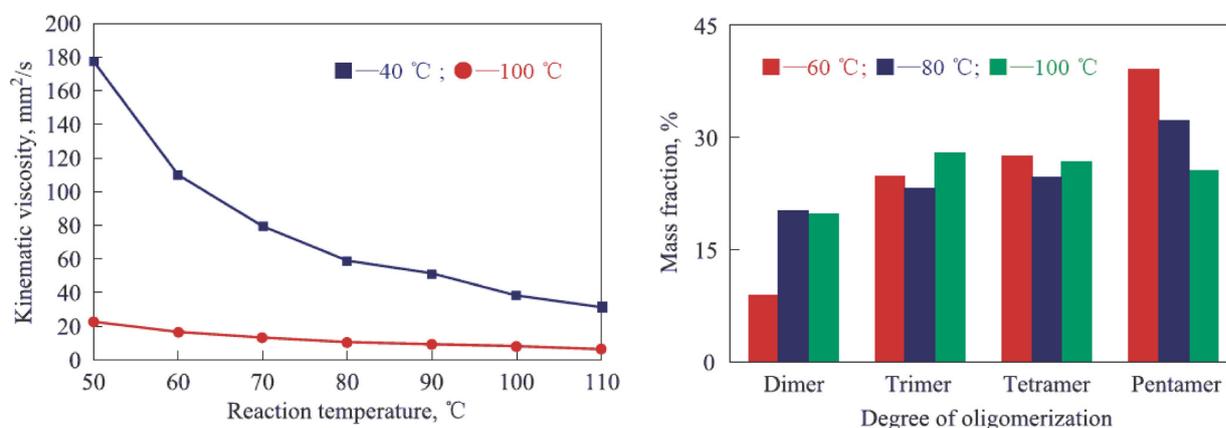


Рис. 4. Вязкостные характеристики и распределение компонентов в продуктах олигомеризации децена-1 в присутствии $AlCl_3/Al_2O_3$ в зависимости от температуры [56].

Гетерогенные катализаторы на основе цеолитов и алюмосиликатов привлекательны с точки зрения доступности и простоты использования. Однако низкая производительность этих систем требует использования повышенных температур, в результате чего начинают доминировать процессы изомеризации и циклизации, фатально снижающие качество получаемого продукта.

Ионные жидкости. Научная периодика и патентная литература, посвященная олигомеризации олефинов, катализируемой ионными жидкостями, отражена в обзоре [57]. В работе [58] рассмотрено использование ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолий $EtAlCl_3$) и катализатора $Ni(MeCN)_6BF_4$. Исследована димеризация бутена-1, зафиксирована высокая скорость реакции и 95% селективность при использовании PCu_3-SMe_2 в качестве сокатализатора. После гидрирования была получена смесь, содержащая 39% диметилгексанов, 56% метилгептанов и 6% октана. Отмечено, что при использовании классических кислотных катализаторов степень разветвленности выше.

Использование ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий/ AlCl_3 [59] в олигомеризации высших алкенов оказалось неэффективным. Олигомеризации гексена-1 в присутствии ионных жидкостей различных типов посвящена работа [60]. Результат олигомеризации зависел от типа используемой добавки (ILC, схема 2).

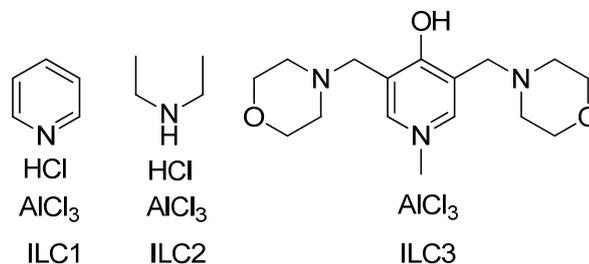


Схема 2. Структурные формулы добавок к ионной жидкости [60].

При использовании ILC-1 и ILC-2 образовывались бимодальные смеси олигомеров, ILC-3 катализировал преимущественное образование тримера с высокой селективностью. Проведенный в [60] анализ олигомерных продуктов показал отсутствие кратных связей, на основании чего был сделан вывод о циклопарафиновой природе олигомеризата, получаемого в присутствии ILC.

В работе [61] исследована олигомеризация в присутствии ионных жидкостей октена-1 (2% $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$) и децена-1 (2% $[\text{PyH}][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$). Для октена была достигнута конверсия 78% (3 часа), для децена – 65% (3 часа). Сообщалось о том, что продукты олигомеризации имеют низкое содержание двойных связей (образование циклопарафинов). Образующиеся олигомеры характеризовались высокой вязкостью. Олигооктен имел вдвое большую молекулярную массу (890) по сравнению с олигодеценом (496). Для олигооктена: KV^{40} 188.2 сСт, KV^{100} 21.8 сСт, VI 123, PP -32 °C. Для олигодецена: KV^{40} 137.7 сСт, KV^{100} 19.3 сСт, VI 132, PP -38 °C. Таким образом, без добавок комплексов переходных металлов ионные жидкости вели себя аналогично цеолитам, катализируя преимущественное образование продуктов изомеризации – разветвленных алкенов и циклопарафинов, характеризующихся неприемлемыми величинами PP.

2.2.3. Координационная олигомеризация олефинов.

Координационная олигомеризация α -олефинов являются одной из "точек роста" современной нефтехимии, и в данном разделе мы постарались систематизировать актуальную научную и патентную литературу по этой тематике. Каталитические процессы с участием пропилена качественно отличаются по механизму от реакций бутена-1 и высших α -олефинов и в данном обзоре не рассматриваются.

Вплоть до начала 21 века, координационная олигомеризация традиционно считалась частным случаем координационной полимеризации α -олефинов. В рамках общепринятых представлений о механизме этой реакции, каталитической частицей является металл-алкильный комплекс, генерируемый взаимодействием прекатализатора с алюминийорганическими соединениями и стабилизированный – для одноцентровых катализаторов – анионом полиметилалюмоксана (MAO) или перфторарилборат-анионом (схема 3а); каталитический процесс представляет собой совокупность реакций координации/внедрения мономера и обрыва растущей полимерной цепи (схема 3б). или

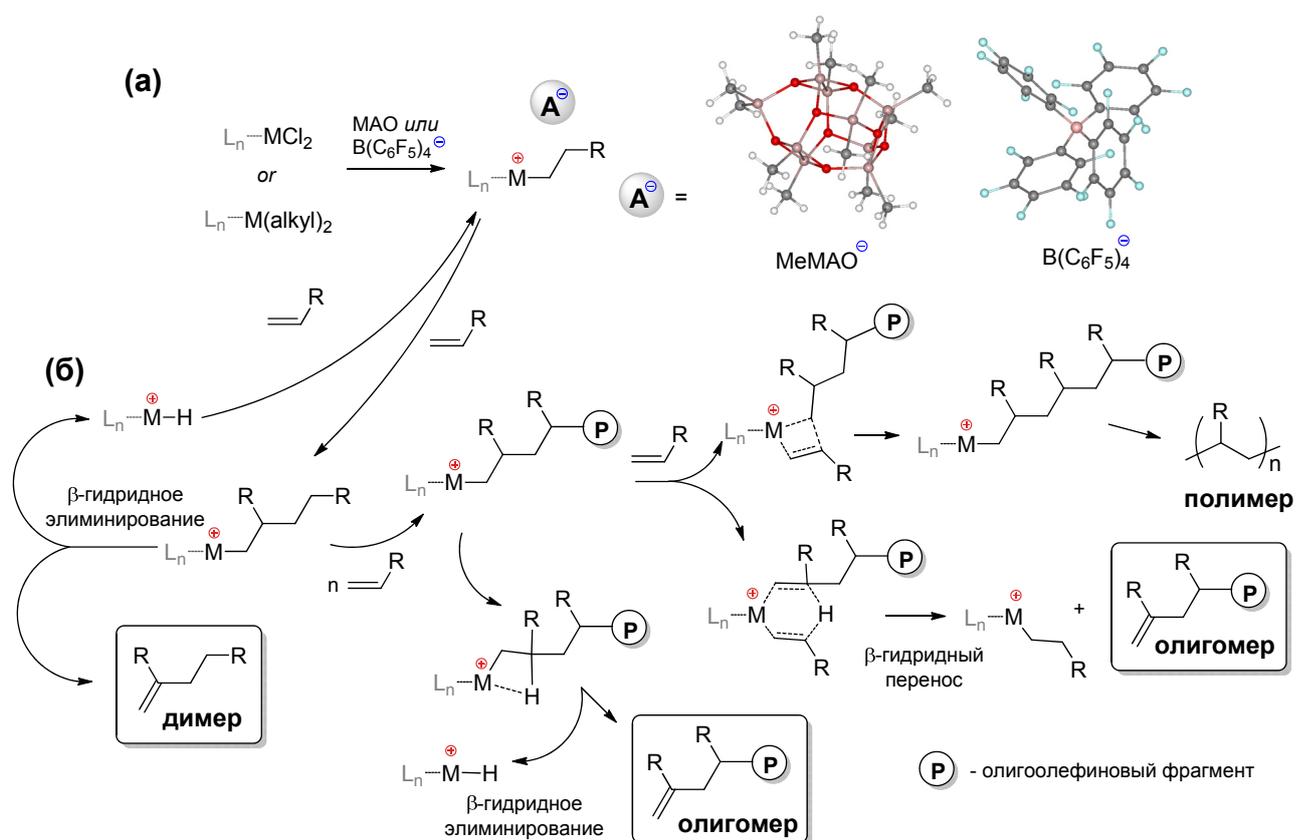


Схема 3. Общепринятый механизм координационной олигомеризации α -олефинов с использованием одноцентровых катализаторов.

К настоящему времени можно считать разработанными два типа процессов. Первый позволяет с высокой селективностью получать димеры α -олефинов. В качестве побочных продуктов образуются тримеры, тетрамеры и высшие олигомеры, соотношение высших олигомеров подчиняется распределению Флори. Продукты могут быть разделены перегонкой при пониженном давлении. Второй тип представляет собой, фактически, контролируемую и регулирующую полимеризацию с образованием относительно высокомолекулярных олигомеров. Контроль молекулярной массы обычно осуществляется добавлением водорода. Координационной олигомеризации алкенов посвящены обзоры [62, 63, 9]. Так как именно координационная димеризация и олигомеризация α -олефинов

являются предметом данного исследования, важнейшие ее аспекты рассмотрены ниже более подробно.

В завершение данного раздела отметим, что в ряду реакционных механизмов именно координационная олигомеризация является наиболее актуальным и "научноёмким" процессом, позволяющим получать олигомеры α -олефинов с опережающими физико-химическими характеристиками. Электрофильный катализ, на первый взгляд, проще и технологичнее [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78], однако эта простота обманчива – а с учетом современных экологических требований именно координационная олигомеризация представляется наиболее перспективной при разработке современных технологий нефтехимической промышленности.

2.3. Использование катализаторов Циглера-Натта и других гетерогенных систем в координационной олигомеризации α -олефинов.

Использование катализаторов Циглера-Натта (ЦНК) исследовалось в олигомеризации децена-1, интересный результат был достигнут для малоактивного титан-магниевого катализатора, приготовленного из $MgCl_2$ и $TiCl_4$ [79] и активированного Et_2AlCl . Установлено, что с увеличением концентрации титана активность растет, увеличивается доля низших олигомерных продуктов (таблица 4). В работе проанализирован состав C_{20} , C_{30} и C_{40} фракций, показано, что процесс характеризуется достаточно высокой региоселективностью, однако примеси региоизомеров (хвост–хвост, голова–голова) в реакционной смеси присутствуют и идентифицируются в спектрах ^{13}C ЯМР.

Таблица 4. Олигомеризация децена в присутствии $TiCl_4$ – $MgCl_2$, активатор Et_2AlCl [79].

T, °C	Al/Ti	РАО, г	олиг., г	Ак _{РАО} , кг/(моль×ч)	Состав олигомера, %			
					2	3	4	5
40	40	10.1	5.5	138.3	9	28	32	31
50	40	12.6	7.7	172.6	14	36	39	11
60	40	14.5	10.5	198.6	18	45	31	6
70	40	14.1	9.5	193.1	25	43	29	3
80	40	13.2	8.9	180.8	28	44	25	3
60	20	11.9	8.53	163.0	16	26	35	23
60	30	13.6	9.40	186.3	19	48	29	4
60	50	12.6	9.32	172.6	25	40	29	6

Условия: 0.073 ммоль (Ti), 20 мл децена-1, 20 мл толуола, 1 ч.

Другим вариантом ЦНК, который был использован для получения олигомеров децена-1, являлась система $TiCl_4$ – $AlCl_3$ на SiO_2 , активатор – Et_2AlCl [80]. В качестве растворителя использован толуол. Результаты экспериментов представлены в таблице 5.

Таблица 5. Олигомеризация децена в присутствии $TiCl_4/AlCl_3/SiO_2$, активатор Et_2AlCl .

Т, °С	РАО, г	олиг., г	Конверсия в РАО, %	Конверсия в олиг., %	Состав олигомера, %			
					2	3	4	5
30	9.1	3.5	61.5	23.6	9	28	32	31
50	12.6	7.7	85.1	52.0	14	36	39	11
60	14.5	11.2	98.0	75.7	18	45	31	6
70	14.1	10.4	95.3	70.3	25	43	29	3
80	13.2	9.6	89.2	64.9	28	44	25	3
60	14.4	11.1	97.3	75.0	19	46	29	6

Условия: 0.073 ммоль Ti, $AlCl_3/SiO_2$ 1:20, 20 мл децена, 20 мл толуола

Основным недостатком катализаторов Циглера-Натта на основе галогенидов титана и алюминийорганических соединений является относительно высокое содержание высокомолекулярных продуктов [79, 80]. Возможность применения ЦНК в олигомеризации α -олефинов по-прежнему актуальна: так, Ti-Al катализатор, нанесенный на $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, был успешно использован в проточном режиме для олигомеризации децена-1 [81].

С использованием катализатора на основе $Cr(OAc)_2$, нанесенного на силикагель и обработанного CO, при 150 °С исходя из гексена с выходом 61% получали олигомеры, характеризующиеся $KV^{40} \sim 100-200$ сСт, $KV^{100} \sim 14-26$ сСт и $VI > 140$ [82]. На основе децена-1 варьированием температуры удалось получать весь спектр олигомеров, начиная с $n = 2$. В частности, был получен тример, характеризующийся $KV^{40} 14.88$ сСт, $KV^{100} 3.67$ сСт, $VI 137$ (после гидрирования $KV^{40} 16.66$ сСт, $KV^{100} 3.91$ сСт, $VI 133$). Было показано, что гидрированный тример представляет собой смесь углеводородов (схема 4) в близком соотношении. Процесс привлекателен своей технологичностью, однако специфический и чувствительный к кислороду и влаге хромовый катализатор предъявляет крайне жесткие требования к качеству мономеров.

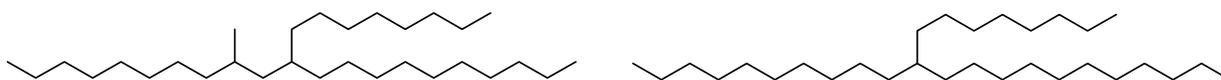


Схема 4. Гидрированные продукты тримеризации децена-1 на хромовом катализаторе [82]

2.4. Координационная димеризация α -олефинов.

2.4.1. Цирконоцен-катализируемый синтез метилалканов.

Цирконоцен-катализируемая димеризация α -олефинов известна с конца 1980-х годов [83]. Первые экспериментальные данные по димеризации гексена-1 и октена-1 представлены в таблицах 6 и 7, соответственно.

Таблица 6. Димеризация гексена-1 (50 мл + 40 мл толуола) в присутствии $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ при 40 °С [83].

Время, ч	ммоль Zr	Al/Zr	конв., %	гексен-2	C_7H_{14}	C_{12}	C_{18}	C_{24}
1	2	2	13.3	8.2	4.3	87.5	1.0	–
2			34.6	5.9	2.1	88.6	3.5	–
1	1	4	63.1	4.1	1.7	91.1	3.8	–
2			92.5	2.5	1.2	94.5	1.9	–
1	0.5	8	80.8	4.7	1.8	88.3	5.2	–
1	0.25	16	58.6	7.0	3.2	84.6	4.7	0.6
2			84.2	5.5	2.2	89.2	3.0	0.2

Таблица 7. Димеризация октена-1 в присутствии $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ [83].

октен-1, моль	Zr, ммоль	Al/Zr	T, °C	Время, ч	конв, %	2-октен	C_{16}	C_{24}
4.76	1	8	70	19	11.2	5.8	92.7	1.6
1.23	0.5	16	70	1	42.2	4.7	92.4	3.1
				6	77.8	5.6	91.4	3.0
3.08	0.5	16	40	6	26.4	5.0	90.2	4.8
				24	66.9	4.2	90.6	5.2
				118	75.2	4.3	90.8	4.9
2.98	0.5	64	40–50	2	33.8	5.1	86.2	7.7
				6	86.8	4.5	88.0	7.5
				24	97.0	4.2	88.4	7.4

Реакция протекает в присутствии цирконоцен дихлорида Cr_2ZrCl_2 (**1**, Схема 4, $\text{Cr} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), активированного минимальными избытками метилалюмоксана (MAO) и приводит к селективному образованию метилалканов – углеводородов, содержащих винилиденный фрагмент $>\text{C}=\text{CH}_2$ (Схема 5). Перспективы использования этой реакции в синтезе метилалканов первоначально были исследованы Кристофферсом и Бергманом для терминальных алкенов, аллил- и 1,2-диаллилбензола [84, 85], а также Эрккером для 1,5-гексадиена и 1,6-гептадиена [86] (схема 5). Протекание реакции осложняется изомеризацией исходных α -олефинов, образованием высших олигомерных продуктов и дезактивацией катализатора.

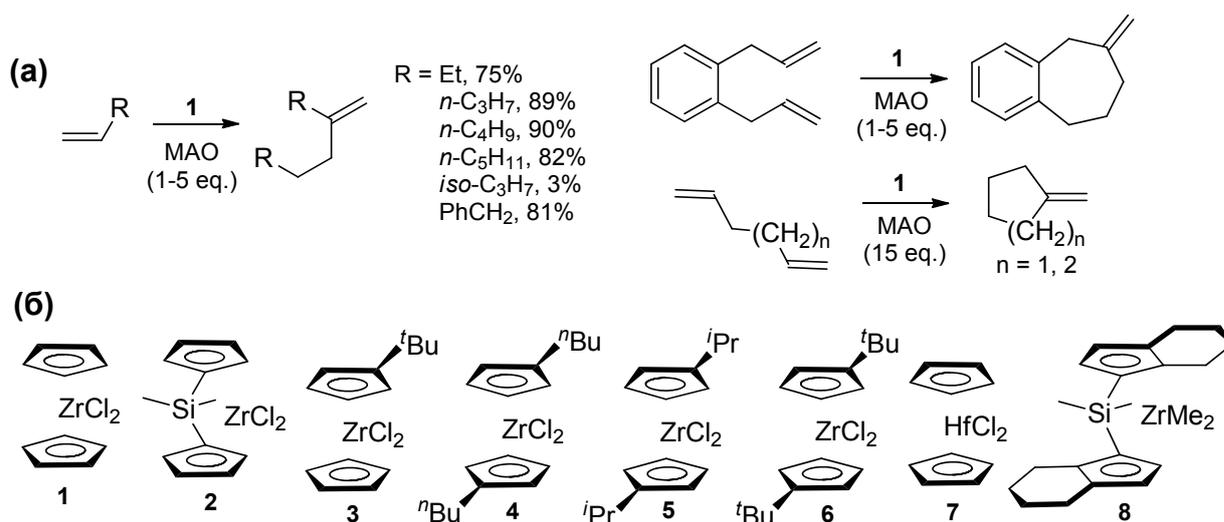


Схема 5. Селективная димеризация α -олефинов (а), катализируемая сэндвичевыми комплексами металлов 4 группы (б).

Также в димеризации α -олефинов были изучены цирконоцены **2** [87], **3** [88, 89, 90], **4** [91], **5** [92, 93], **6** [94] и гафноцен **7** [87]. Замена активатора цирконоценового катализатора с MAO на перфторарилбораты приводила к образованию продуктов миграции кратной связи: так, например, в присутствии активированного $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ диметильного комплекса **8** (Схема 4) децен-1 димеризовался с преимущественным образованием тризамещенных олефинов, выход 9-метиленадекана составил менее 30% [95,96].

Именно цирконоцены являются наиболее эффективными катализаторами селективной димеризации α -олефинов. Механизм этой реакции до сих пор неясен. Теоретические исследования металлоценовой олигомеризации α -олефинов начаты еще в 80-е годы [97]. Показано, что низшие олигомеры имеют структуру, коррелирующую с традиционным металлоценовым механизмом полимеризации с характерным для него стерео- и региоконтролем. Первая публикация в научной периодике [84], посвященная цирконоцен-катализируемой селективной димеризации алкенов, описывает получение димеров при соотношении MAO/Zr 1:1, при этом заявлена ~100% селективность димеризации. В работах [84, 85] предлагается механизм реакции с участием Cp_2ZrHCl в качестве каталитической частицы. Для объяснения высокой селективности образования димера выдвинуто предположение о ключевой роли Cl, координированного у атома Zr и непосредственно облегчающего протекание β -элиминирования с образованием димера по сравнению с внедрением третьей и последующих молекул алкена с образованием полимера [84] (схема ба). Предположение о важности присутствия атома хлора в ближней координационной сфере Zr было подтверждено экспериментально: показано, что $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Cl}$ /MAO и $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{LiCl}/\text{MAO}$ образуют димерные продукты, в то время как $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$ и Cp_2ZrCl_2 в присутствии значительных избытков MAO преимущественно образуют

высокомолекулярные олигомерные продукты. Координационная природа механизма образования димеров была экспериментально подтверждена Кристофферсом и Бергманом введением изотопной метки в гексен-1 и анализом ее распределения в продукте [85] (схема 6б).

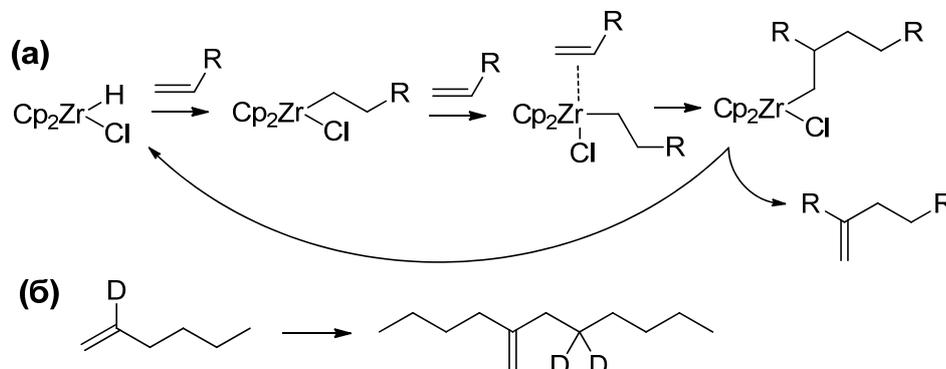


Схема 6. Механизм димеризации олефинов по Бергману (а) и распределение изотопной метки в димере 2-дейтерогексена-1 [84, 85].

Схема образования гидридных комплексов в системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{MAO} -$ терминальный алкен была предложена Негиши [98]. Согласно этой схеме, гидридный комплекс образуется только на стадии элиминирования, на пятой стадии процесса инициирования, включающего карбометаллирование комплекса Cp_2ZrClMe и гидридный перенос на мономер. С учетом того, что скорость внедрения алкена по связи $\text{Zr}-\text{Me}$ существенно ниже скорости внедрения по связи $\text{Zr}-\text{n-алкил}$, активация MAO должна характеризоваться заметным индукционным периодом, что и наблюдается экспериментально [84, 85].

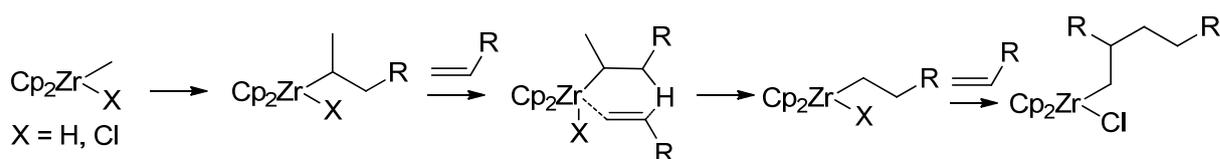


Схема 7. Иницирование селективной димеризации по Негиши [98].

Важность наличия связывания $\text{Zr}-\text{Cl}$ также была отмечена Хессеном и сотр. [99]. Эффект влияния хлоридов на селективность димеризации α -олефинов был подтвержден экспериментально введением дополнительных количеств R_2AlCl в реакционную смесь [100,101], приводящим к повышению селективности олигомеризации. Важность присутствия хлоридов подтверждает и образование олигомеров при использовании в качестве катализатора $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [102].

Таким образом, на момент начала исследований по теме диссертации селективная димеризация олефинов представляла собой процесс с неясным реакционным механизмом, не

укладывающимся в общепринятую схему катионного механизма металлоценовой олигомеризации/полимеризации α -олефинов.

2.4.2. Димеризация α -олефинов с использованием других координационных катализаторов.

Помимо цирконоценов, в каталитической димеризации α -олефинов были исследованы активированный этилалюминий дихлоридом WCl_6 [103], циркониевый и гафниевый комплексы **9** с тетрадентатным лигандом [104], полусэндвичевые комплексы тантала **10** [105,106] и кобальта **11** [107], бис-инденильный комплекс иттрия **12** [108] и сэндвичевый гидридный комплекс скандия **13** [109] (Схема 6). Высокую селективность в образовании винилиденовых димеров также продемонстрировал цвиттер-ионный циркониевый комплекс **14** [99] (Схема 8).

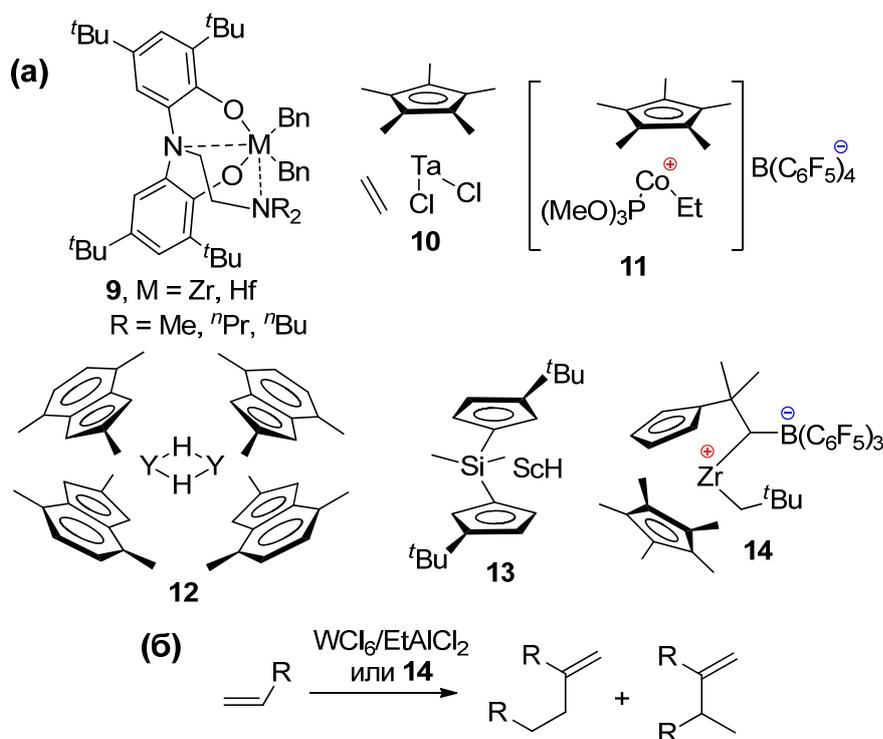


Схема 8. Прочие комплексы металлов, активные в селективной олигомеризации α -олефинов (а); образование винилиденовых олефинов при катализе комплексами W и Ta (б).

По критериям каталитической производительности и селективности конкуренцию цирконоценов может составить только гафниевый комплекс **9** ($R = ^nBu$), существенно уступающий цирконоценов по устойчивости. Каталитическая система на основе WCl_6 катализировала образование смесей винилиденовых олефинов, содержащих фрагмент $>C=CH_2$ (Схема 8), аналогичные смеси были получены и в присутствии комплекса **10**. Полусэндвичевый комплекс **11** катализировал образование сложных смесей продуктов, содержащих значительные количества линейных олефинов. Сэндвичевые комплексы РЗЭ **12**

Однако подобная точка зрения не вполне справедлива. Дело в том, что основная часть работ по полимеризации α -олефинов посвящена синтезу массовых полимеров – полиэтилена, полипропилена, а также сополимеров на их основе. Высшие α -олефины в период "расцвета" тематики металлоценового полиолефинового катализа (1990-е годы – начало 2000-х годов) традиционно рассматривались в качестве модельных соединений для исследования механизмов роста и обрыва цепи (схема 9). Как правило, полимеризацию высших α -олефинов изучали в лабораторных условиях, при высоких соотношениях Al/Zr, или же при использовании "чистых" смесей диалкильных комплексов с перфторарилборатными активаторами. Большинство цирконоценов в этих условиях катализировало образование высокомолекулярных поли- α -олефинов ($M_n \sim 10^4$ – 10^5 Da).

Очевидным недостатком использования высоких соотношений Al_{MAO}/Zr является высокая стоимость MAO, которая вносит основной вклад в цену подобных катализаторов. Кроме того, высокие соотношения Al/Zr способствуют образованию мостиковых цирконий-алюминиевых алкильных комплексов [111, 112, 113, 114, 115], являющихся интермедами обрыва полимерной цепи по механизму Zr-Al переноса [116, 117, 118]. Образование подобных комплексов, естественно, затрудняет внедрение мономера и замедляет реакцию в целом.

Использование высоких соотношений MAO/Zr в лабораторных экспериментах объективно обусловлено тем, что многие цирконоцен дихлориды мало растворимы в углеводородах. Для их перевода в растворимую, активную форму необходимо заместить атомы хлора алкильными группами, однако собственно MAO является крайне неэффективным алкилирующим агентом: так, для замещения обоих атомов хлора в бис-инденильных или бис-флуоренильных комплексах Zr даже ~ 100 эквивалентов MAO недостаточно [119].

В отличие от димеризации, в олигомеризации α -олефинов эффективно использовались и каталитические системы на основе цирконоценов, активированных перфторарилборатами. Эти реакции обычно проводились в присутствии незначительных количеств триалкилалюминия. Перспективные каталитические свойства в олигомеризации α -олефинов продемонстрировали и некоторые комплексы переходных металлов неметаллоценовой природы.

2.5.2. Олигомеризация α -олефинов в присутствии цирконоценовых прекатализаторов, активированных 10^2 – 10^3 экв. MAO

Олигомеризации α -олефинов, катализируемой цирконоценами в присутствии значительных избытков MAO, посвящены десятки научных статей и патентов. Основные результаты этих публикаций суммированы в таблице 8, структурные формулы металлоценов представлены на схеме 10. Так как основной целью этих исследований было получение основ ПАОМ, в этих публикациях зачастую были использованы специфические характеристики продуктов олигомеризации, такие, как кинематическая вязкость при заданной температуре KV^t и индекс вязкости VI как альтернатива степени олигомеризации DP_n и данным по распределению олигомеров.

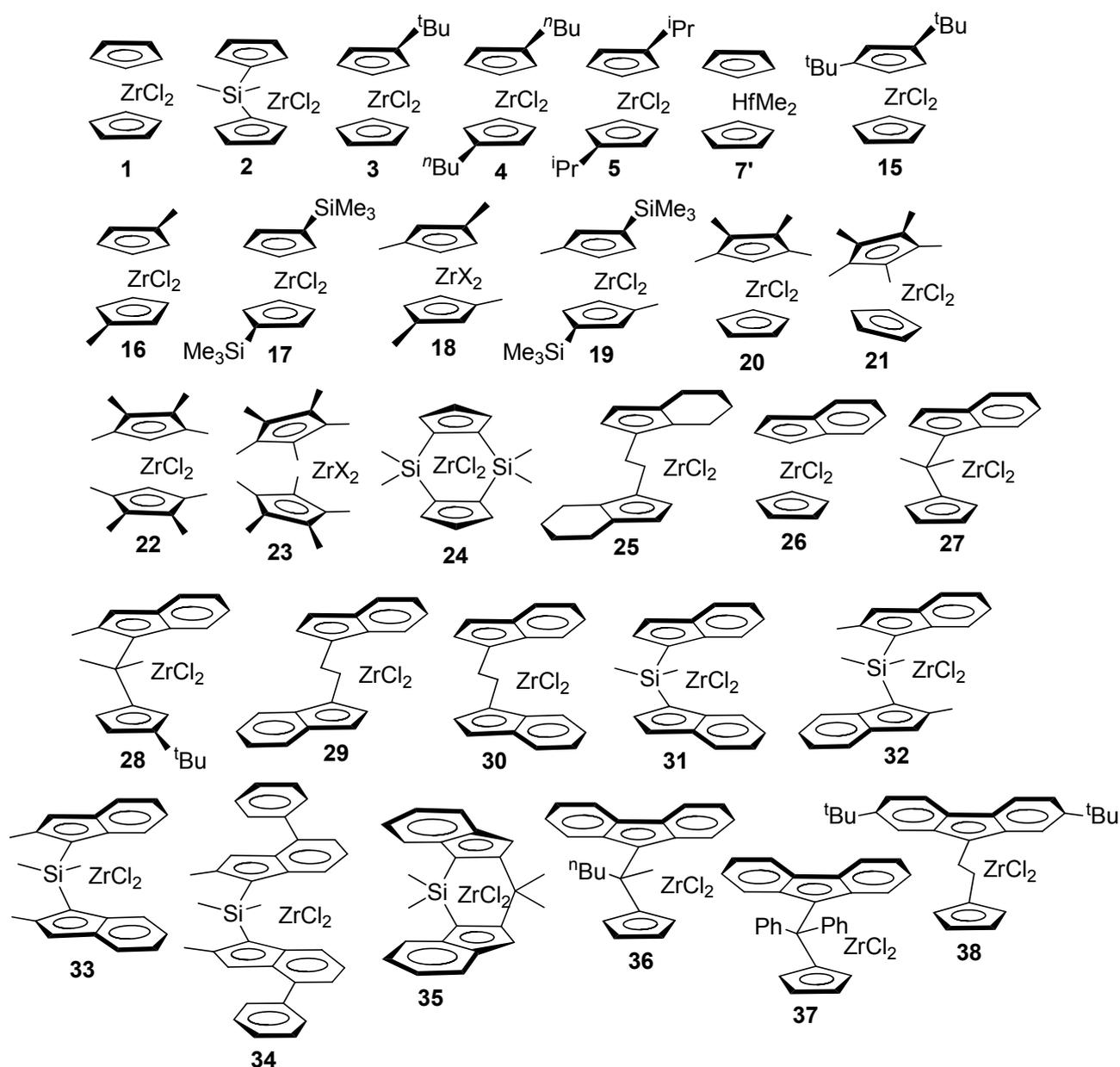


Схема 10. Структурные формулы металлоценов, исследованных в олигомеризации олефинов при использовании 10^2 – 10^3 экв. MAO в качестве активатора.

Таблица 8. Металлоцен-катализируемая олигомеризция α -олефинов при высоких соотношениях Al_{MAO}/Zr .

Кат.	Олефин	[Олефин]/ [Zr]	[Al]/ [Zr]	T, °C	H ₂ , атм	TOF, ч ⁻¹	DP _n , KV ¹⁰⁰ , VI, замечания				Лит.
							или распределение олиг. для DP _n 2,3,4,5; или молекулярно-массовые характеристики				
1	C ₆	1.3·10 ⁵	4000	50	–	5.9·10 ⁴	4.9	–	–	–	90, 89
	C ₆	8·10 ³	500	20	–	н.д. ²⁾	M _n = 603, D _M = 1.33				120
	C ₆	8·10 ³	500	80	–	н.д.	M _n = 692, D _M = 1.35				120
	C ₈	8·10 ³	500	20	–	н.д.	M _n = 1461, D _M = 2.10				120
	C ₈	8·10 ³	500	80	–	н.д.	M _n = 631, D _M = 1.23				120
	C ₁₀	1.0·10 ⁵	1000	40	–	1.1·10 ⁴	–	41	196	–	121
	C ₁₀	1.0·10 ⁵	1000	80	–	3.2·10 ⁴	–	2.5	181	–	121
	C ₁₀	3.0·10 ⁴	30	50	1	2.9·10 ⁴	% олиг. 42:11:17:5, ост. 35				94
	C ₁₀	5.0·10 ⁴	300	70	–	9.2·10 ³	–	17	167	24% димера	92
	C ₁₀	5.0·10 ⁴	300	110	–	3.7·10 ³	–	5.9	152	55% димера	92
	C ₁₄	1.6·10 ³	530	40	–	1.1·10 ³	% олиг. 42:25:16:8, ост. 6				93
C ₁₄	1.6·10 ³	530	60	–	>2·10 ³	% олиг. 60:23:8:4, ост. 5				93	
2	C ₁₀	1.0·10 ⁵	1000	40	–	1.1·10 ⁴	–	2460	344	–	121
3	C ₆	1.3·10 ⁵	4000	50	–	9.4·10 ⁴	5.7	–	–	–	90, 89
4	C ₆	1.3·10 ⁵	4000	50	–	2.0·10 ⁴	DP _n = 3.9				90, 89
	C ₁₀	1.0·10 ⁵	1000	90	–	6.3·10 ⁴	–	2.3	163	–	121
	C ₁₀	3.0·10 ⁴	30	50	1	2.7·10 ⁴	% олиг. 47:26:11:4, ост. 12				94
	C ₁₀	3.0·10 ⁴	100	50	1	>3·10 ⁴	% олиг. 44:27:11:5, ост. 13				94
	C ₁₀	3.0·10 ⁴	300	50	1	2.8·10 ⁴	% олиг. 54:28:9:3, ост. 6				94
	C ₁₀	3.0·10 ⁴	600	50	1	2.9·10 ⁴	% олиг. 27:28:16:9, ост. 20				94
	C ₁₀	5.0·10 ⁴	300	110	–	6.0·10 ³	–	6.7	156	49% димера	92
5	C ₁₀	5.0·10 ⁴	300	110	–	6.0·10 ³	–	6.7	156	49% димера	92
	C ₁₀	2.7·10 ³	340	50	–	>3·10 ³	% олиг. 43:24:11:5, ост. 17				93
	C ₁₀	3.0·10 ⁴	30	50	1	1.6·10 ⁴	% олиг. 28:12:8:6, ост. 46				94
7	C ₁₀	5.0·10 ⁴	300	110	–	6.0·10 ³	–	5.7	152	50% димера	92
	C ₆	8·10 ³	500	20	–	н.д.	M _n = 8955, D _M = 1.73				120
	C ₆	8·10 ³	500	80	–	н.д.	M _n = 1816, D _M = 2.19				120
15	C ₈	8·10 ³	500	20	–	н.д.	M _n = 19900, D _M = 1.87				120
	C ₈	8·10 ³	500	80	–	н.д.	M _n = 1780, D _M = 2.13				120
16	C ₆	1.3·10 ⁵	4000	50	–	3.2·10 ⁴	14	–	–	–	90, 89
17	C ₁₀	5.0·10 ⁴	300	110	–	6.1·10 ³	–	8.2	159	40% димера	92
18	C ₁₀	3·10 ⁴	30	50	1	1.5·10 ⁴	% олиг. 25:24:10:6, ост. 25				94
19	C ₁₀	5.0·10 ⁴	300	70	–	1.1·10 ⁴	–	61	190	6% димера	92
	C ₁₀	5.0·10 ⁴	300	110	–	9.8·10 ³	–	17	162	15% димера	92
20	C ₁₀	3.0·10 ⁴	30	50	1	8·10 ³	% олиг. 13:5:4:3, ост. 75				94
21	C ₆	1.3·10 ⁵	4000	50	–	7.5·10 ⁴	14	–	–	–	90, 89
21	C ₆	1.3·10 ⁵	4000	50	–	3.9·10 ⁴	45	–	–	–	90, 89

22	C ₆	1.3·10 ⁵	4000	50	–	6.5·10 ⁴	83	-	-		90, 89
	C ₁₀	5.0·10 ⁴	300	70	–	1.2·10 ⁴	-	154	-	1% димера	92
23 , X = Cl	C ₆	1.3·10 ⁵	4000	50	–	3.4·10 ⁴	19	-	-		90, 89
	C ₁₀	5.0·10 ⁴	300	70	–	2.3·10 ³	-	115	224	5% димера	92
24	C ₆	1.0·10 ³	500	25	–	630	~3	49% димера			122
25	C ₁₀	1.5·10 ⁵	1000	80	–	8.3·10 ⁴	26	101	-		123
	C ₁₀	1.5·10 ⁵	1000	80	5	8.2·10 ⁴	14	28	-		123
	C ₁₀	1.5·10 ⁵	1000	80	15	1.3·10 ⁵	12	32	-		123
26	C ₁₀	1.0·10 ⁵	250	100	–	1.1·10 ⁴	72	-	-		124
	C ₁₀	1.0·10 ⁵	250	100	–	1.1·10 ⁴	72	-	-		124
27	C ₈	1.7·10 ⁵	1000	25	40		63	831	-		125
28	C ₁₀	1.5·10 ⁵	1000	80	–	7.4·10 ⁴	27	143	-		123
	C ₁₀	1.5·10 ⁵	1000	80	5	1.2·10 ⁵	17	71	-		123
	C ₁₀	1.5·10 ⁵	1000	80	15	1.9·10 ⁵	19	86	-		123
29	C ₁₀	1.0·10 ⁵	1000	40	–	1.0·10 ⁵	-	702	296		121
30	C ₁₀	2.6·10 ⁵	600	80	6.9	611	-	11	211		126
31	C ₁₀	1.3·10 ⁵	500	80	13.8	8.3·10 ⁴	-	112	208		126
32	C ₁₀	1.0·10 ⁵	1000	40	–	5.0·10 ⁴	-	2460	344		121
	C ₁₀	2.6·10 ⁵	200	100	13.8	8.9·10 ⁴	21	116	214		126
33	C ₁₀	2.6·10 ⁵	250	100	6.9	2.6·10 ⁵	19	94	213		126
	C ₁₀	2.6·10 ⁵	250	90	–	5.6·10 ⁴	133	1227	-		126
	C ₁₀	2.6·10 ⁵	250	90	1.7	1.0·10 ⁵	57	453	-		126
	C ₁₀	2.6·10 ⁵	250	90	3.4	2.6·10 ⁵	40	333	-		126
	C ₁₀	2.6·10 ⁵	250	90	6.9	2.6·10 ⁵	19	94	---		126
	C ₁₀	2.6·10 ⁵	250	90	13.8	2.1·10 ⁵	12	39	179		126
34	C ₁₀	4.2·10 ⁵	260	80	13.8	1.4·10 ⁵	21	25	183		126
35	C ₈	2.5·10 ⁵	1000	65	–	1.4·10 ⁵	23	139	192		127
	C ₈	2.5·10 ⁵	1000	65	8	2.2·10 ⁵	18	43	168		127
36	C ₈	2.0·10 ⁵	1000	25	–	1.3·10 ⁵	83	1119	-		125
37	C ₁₀	1.0·10 ⁵	1000	40	–	1.0·10 ⁵	-	2460	344		121
	C ₁₀	3.0·10 ⁵	1000	70	–	2.4·10 ⁵	64	635	282		121
	C ₁₀	3.0·10 ⁵	1000	150	–	1.6·10 ⁵	-	58	195		121
	C ₁₀	3.0·10 ⁵	250	70	–	1.7·10 ⁵	-	1308	314		121
	C ₁₀	3.0·10 ⁵	500	70	–	2.3·10 ⁵	-	1134	307		121
	C ₁₀	3.0·10 ⁵	1000	70	0.5	1.5·10 ⁵		1074	308		121
	C ₁₀	3.0·10 ⁵	1000	70	1	2.1·10 ⁵		863	296		121
	C ₁₀	3.0·10 ⁵	1000	70	2	2.0·10 ⁵		722	288		121
	C ₁₀	3.0·10 ⁵	1000	70	13	2.4·10 ⁵		512	271		121
	C ₆	3.0·10 ⁵	1000	90	–	1.8·10 ⁵	-	2862	251		121
	C ₈	3.0·10 ⁵	1000	90	–	2.0·10 ⁵	-	888	276		121
	C ₁₀	3.0·10 ⁵	1000	90	–	1.6·10 ⁵	-	515	272		121
	C ₁₂	3.0·10 ⁵	1000	90	–	1.3·10 ⁵	-	402	264		121
38	C ₁₀	7.0·10 ⁵	1500	63	8	1.6·10 ⁵	15	37	177		128

¹⁾ % по массе, DP_n в скобках, ост. – высшие олигомеры. ²⁾ Нет данных (или данные, приведенные в работе, не позволяют оценить активность катализатора).

Степень олигомеризации DP_n зависит от структуры цирконоцевого прекатализатора $LZrCl_2$, от соотношения Al_{MAO}/Zr и от реакционных условий. Собственно цирконоцен дихлорид **1**, моно- и дизамещенные цирконоцены при активации значительными избытками MAO катализируют образование смесей низших олигомеров, в которых преобладают

димеры. Вместе с тем, результаты недавно выполненного исследования [120] олигомеризации гексена-1 и октена-1 при катализе цирконоценодихлоридом **1** противоречат данным многочисленных статей и патентов: в этой работе сообщается о том, что при соотношении $Al_{MAO}/Zr \sim 500$ образуется смесь олигомеров, в которой практически отсутствует димер (рис. 5). С учетом приведенных в этой работе откровенно странных данных по динамике изменения молекулярной массы олигомеров (рост M_n с повышением температуры), можно с высокой степенью уверенности предположить, что этот спорный результат получен из-за экспериментальной ошибки. Вызывает вопросы и интерпретация спектров ^{13}C ЯМР полученных олигомеров (практически одинаковое содержание продуктов 1,2- и 2,1-внедрения). С другой стороны, в этой работе экспериментально подтверждено важное различие между сэндвичевыми комплексами Zr и Hf: в одних и тех же условиях комплексы Hf катализировали образование олигомеров с более высокими молекулярными массами, для них был менее характерен обрыв цепи по механизму β -гидридного элиминирования.

Авторы работы [120] объясняют различия в химическом поведении изоструктурных цирконоценов и гафноценов проявлением неких "релятивистских эффектов", упрочняющих связь Hf-C и облегчающих образование α -агостических комплексов. Вместе с тем, Юэн [129] предлагает объяснение меньшей склонности гафноценов к образованию β -агостических комплексов и высокие энергии соответствующих переходных состояний наличием заполненного 4f-подуровня, и, как следствие, меньшей льюисовой кислотностью гафния по сравнению с цирконием в однотипном лигандном окружении. Ригер [130] полагает, что низкие активности гафноценов по сравнению с цирконоценами в существенной степени обусловлены меньшей эффективностью MAO в качестве активатора для $LNfCl_2$.

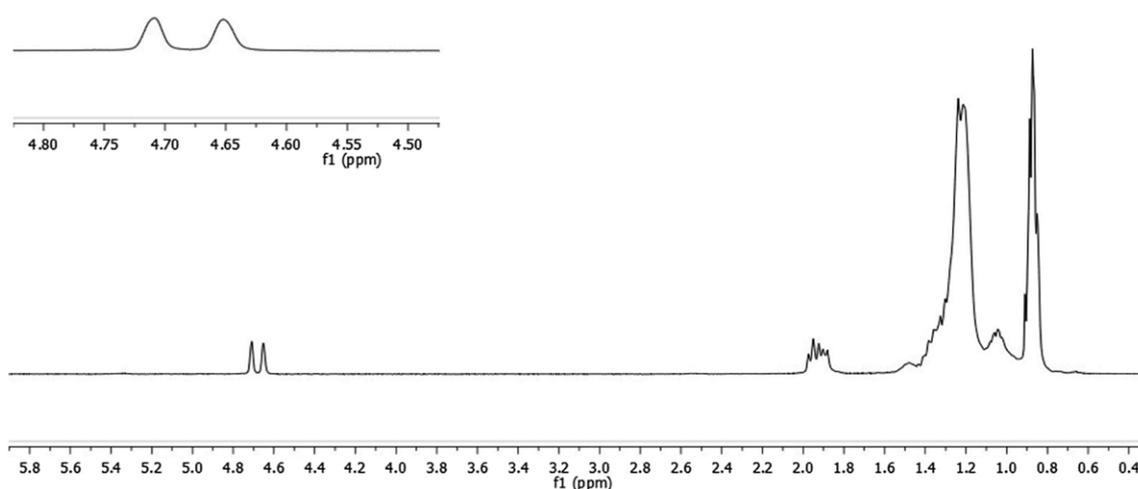


Рис. 5. 1H ЯМР спектр продуктов олигомеризации гексена-1 при комнатной температуре при катализе цирконоценом **1** [120], сигнал димера 1-гексена отсутствует.

Анализ данных, приведенных в таблице 7, позволяет сделать вывод о том, что ведение объемных заместителей в циклопентадиенильные кольца приводит к снижению каталитической активности и увеличению содержания высших олигомеров. Увеличение количества алкильных групп также влечет за собой снижение производительности катализатора и увеличение DP_n . Вместе с тем, *ansa*-комплексы Zr (IV) с тетрагидроинденильными η^5 -связанными фрагментами продемонстрировали высокую активность в олигомеризации октена-1 при активации MAO в присутствии AlR_3 ($R = Me, Et$), однако образующиеся олигомеры содержали существенную примесь продуктов карбометаллирования, образующихся на начальных стадиях реакции [131]. В ходе исследования олигомеризации децена-1, катализируемой цирконоценом **25** [124], было установлено, что образующиеся олигомеры содержат значительную долю продуктов β -гидридного элиминирования после 2,1-внедрения молекулы децена-1 (рис. 6а), а также продуктов изомеризации углеродного скелета (рис. 6б). В контексте использования гидрированных олигомеров α -олефинов подобные побочные процессы нежелательны, и их подавление следует рассматривать как существенный фактор при разработке перспективных катализаторов олигомеризации.

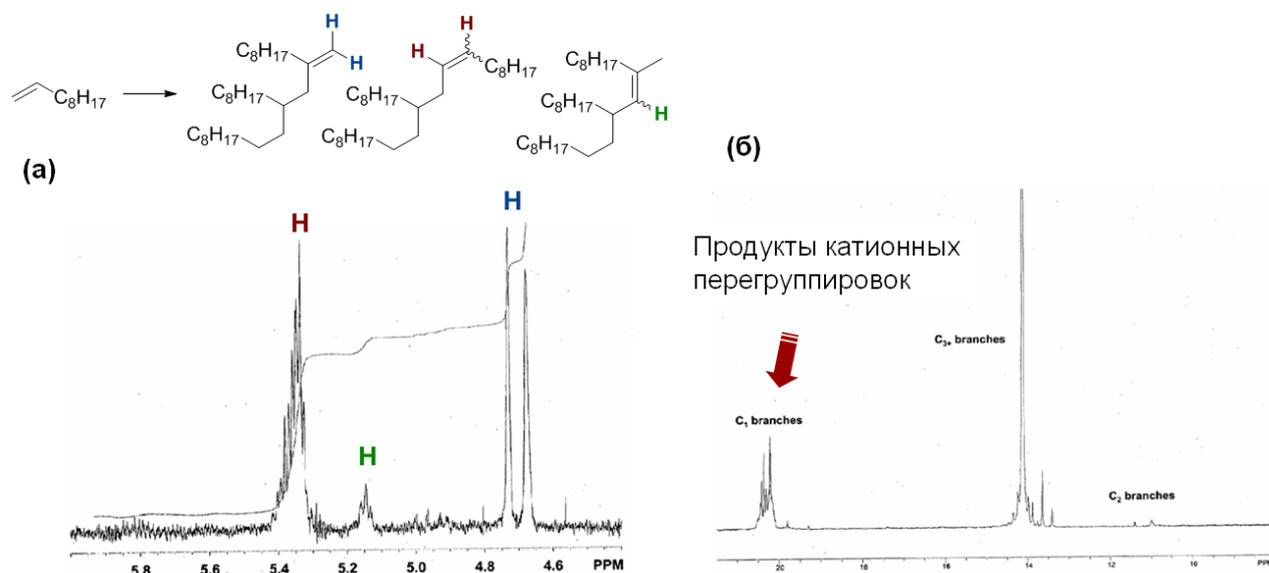


Рис. 6. 1H и ^{13}C ЯМР спектры продуктов олигомеризации децена-1 [124].

Перспективные каталитические характеристики продемонстрировали производные замещенных инденов и флуоренов. Высокие выходы олигомерных фракций были достигнуты для комплексов **33**, **34** [126] и **37** [121]. Особенно ценно то, что при использовании инденильных и флуоренильных комплексов Zr на степень олигомеризации DP_n можно эффективно влиять как давлением водорода, так и изменением температуры

реакционной смеси. Замена мостикового атома С на атом Si в цирконоцене **37** существенно расширила потенциал этого катализатора в олигомеризации α -олефинов [132].

Завершая раздел, посвященный олигомеризации α -олефинов при высоких соотношениях Al_{MAO}/Zr , хотелось бы отметить работу Жангом и сотр. [133], посвященную изучению сополимеризации бутена-1 с додецен-1 при катализе $(\eta^5-C_5Me_4H)_2ZrCl_2$, активированного 100–500 экв. MAO и представляющую интерес с точки зрения анализа микроструктуры α -олефиновых сополимеров с использованием спектроскопии ЯМР. Не менее важным для понимания процессов, протекающих в ходе цирконоцен-катализируемой олигомеризации, являются детальные исследования кинетики образования олигомеров α -олефинов в присутствии $(\eta^5-C_5H_4-n-Bu)_2ZrCl_2$ [134] и $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl_2$ [135], активированных 10^2 – 10^3 экв. MAO.

В заключение отметим, что олигомеризация олефинов при низких соотношениях MAO/Zr на момент начала наших исследований систематически не изучалась.

2.5.3. Цирконоцен-катализируемая олигомеризация α -олефинов при активации перфторарилборатами

Перфторарилбораты способны взаимодействовать с диалкильными производными цирконоценов с образованием каталитически активных частиц. Цирконоценовый прекатализатор можно вводить в реакцию в виде диметильного производного, или использовать $LZrCl_2$ (в последнем случае активация прекатализатора включает в себя обработку триалкилалюминием). По сравнению с $LZrCl_2/MAO$ в олигомеризации, катализируемой системой цирконоцен / перфторарилборат, к настоящему времени исследовано существенно меньшее число комплексов (схема 11). Результаты этих исследований представлены в таблице 9.

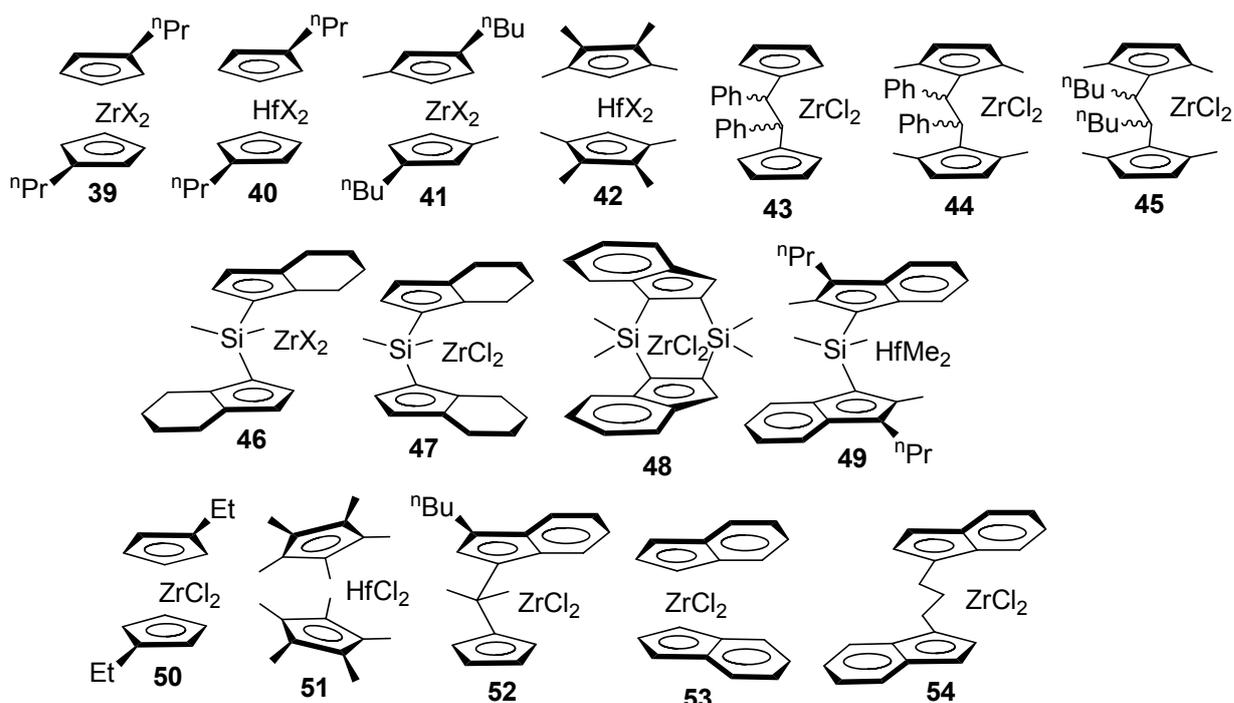


Схема 11. Структурные формулы металлоценов, исследованных в олигомеризации α -олефинов при активации перфторарилборатами.

Таблица 9. Металлоцен-катализируемая олигомеризация α -олефинов при активации перфторарилборатами ($[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] = \text{NB}$, $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] = \text{CB}$).

Кат.	α -олефин	мон/Zr	Al/Zr	T, °C	H ₂ , атм	TOF, ч ⁻¹	P _n	KV ¹⁰⁰	VI	AlR ₃ , примечания	Лит.
4	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	–	$6.3 \cdot 10^4$	9.3	4.0	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	120	–	$3.9 \cdot 10^4$	7.9	3.1	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	3	$7.4 \cdot 10^4$	9.0	3.8	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	120	3	$8.8 \cdot 10^4$	7.9	3.1	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136
7'	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	–	$1.0 \cdot 10^3$	27	103	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	3	$3.6 \cdot 10^5$	23	11.3	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136
18	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	3	$8.7 \cdot 10^4$	7.9	3.0	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	120	3	$8.8 \cdot 10^4$	7.5	2.8	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136
22	C10	$1.2 \cdot 10^5$	100	110	–	–	–	3.9	144	ТИБА, NB	136
23, X=Me	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	3	$2.0 \cdot 10^4$	7.6	2.8	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	120	3	$1.4 \cdot 10^4$	7.9	3.2	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	
25	C10	$1.5 \cdot 10^5$	200	120	+	$1.2 \cdot 10^5$	6.6	5.5	164	ТИБА, NB	123
	C10	$1.5 \cdot 10^5$	200	140	+	$1.2 \cdot 10^5$	4.4	2.6	140	ТИБА, NB	123
30	C10	$3.5 \cdot 10^5$	>100	50	–	$1.5 \cdot 10^5$	226	3715	379	ТИБА, NB	137
	C10	$3.5 \cdot 10^5$	>100	84	–	$2.9 \cdot 10^5$	80	724	291	ТИБА, NB	137
	C10	$3.5 \cdot 10^5$	>100	100	–	$2.3 \cdot 10^5$	64	363	250	ТИБА, NB	137
37	C10	$4.4 \cdot 10^5$	10	80	2	$3.6 \cdot 10^5$	–	834	304	ТИБА, NB, бч 1.5	138
	C10	$4.4 \cdot 10^5$	10	105	2	$2.4 \cdot 10^5$	76	622	289	ТИБА, NB	139, 140
	C10	$4.4 \cdot 10^5$	10	110	2	$3.2 \cdot 10^5$	71	558	280	ТИБА, NB, бч 1.6	138
	C10	$4.4 \cdot 10^5$	10	120	2	$2.4 \cdot 10^5$	63	434	270	ТИБА, NB, бч 1.4	138
	C10	$4.4 \cdot 10^5$	10	130	2	$2.4 \cdot 10^5$	57	377	266	ТИБА, NB, бч 1.4	138
39, X=Me	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	–	$5.2 \cdot 10^4$	10.6	4.5	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	120	–	$3.1 \cdot 10^4$	8.8	3.4	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	3.7	$7.8 \cdot 10^4$	9.5	3.7	–	Al(<i>n</i> -Oct) ₃ , NB	136

2. Литературный обзор

	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	120	3	$8.0 \cdot 10^4$	8.3	3.1	-	$Al(n-Oct)_3$, NB	136
40, X=Me	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	-	$8.4 \cdot 10^3$	18	10.2	-	$Al(n-Oct)_3$, NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	120	-	$1.2 \cdot 10^4$	11	4.9	-	$Al(n-Oct)_3$, NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	120	3	$5.9 \cdot 10^4$	10.6	4.5	-	$Al(n-Oct)_3$, NB	136
41, X=Me	C10	$8.5 \cdot 10^4$	4	50	-	$1.3 \cdot 10^4$	-	96	199	$Al(n-Oct)_3$, NB	141
	C10	$8.5 \cdot 10^4$	4	60	+	$1.6 \cdot 10^4$	-	44	180	$Al(n-Oct)_3$, NB	141
	C10	$8.5 \cdot 10^4$	4	70	+	$1.8 \cdot 10^4$	-	20	179	$Al(n-Oct)_3$, NB	141
	C10	$8.5 \cdot 10^4$	4	80	+	$2.0 \cdot 10^4$	-	11.0	163	$Al(n-Oct)_3$, NB	141
	C10	$8.5 \cdot 10^4$	4	100	+	$1.7 \cdot 10^4$	-	8.0	161	$Al(n-Oct)_3$, NB	141
	C10	$8.5 \cdot 10^4$	4	120	+	$2.1 \cdot 10^4$	-	5.0	151	$Al(n-Oct)_3$, NB	141
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	80	-	$2.2 \cdot 10^4$	13	5.9	-	$Al(n-Oct)_3$, NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	-	$3.3 \cdot 10^4$	10	4.1	148	$Al(n-Oct)_3$, NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	120	-	$3.3 \cdot 10^4$	8.5	3.3	-	$Al(n-Oct)_3$, NB	136
42, X=Me	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	-	$7.2 \cdot 10^3$	10	4.1	-	$Al(n-Oct)_3$, NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	120	-	$1.8 \cdot 10^4$	8.3	3.1	-	$Al(n-Oct)_3$, NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	100	3	$1.1 \cdot 10^5$	9.3	3.6	-	$Al(n-Oct)_3$, NB	136
	C10	$5.2 \cdot 10^5$	50	120	3	$3.1 \cdot 10^4$	8.0	3.0	-	$Al(n-Oct)_3$, NB	136
43	C10	$2.6 \cdot 10^5$	200	120	-	$4.7 \cdot 10^4$	P_n 2-5+>10 9.6/7.0/4.0/2.6+64		ТИБА, СВ	142	
44	C8	$2.6 \cdot 10^5$	200	120	-	$1.9 \cdot 10^5$	P_n 2-5+>10 13.1/14.1/11.8/10.0 +23.4		ТИБА, СВ	142	
	C10	$2.6 \cdot 10^5$	200	120	-	$1.5 \cdot 10^5$	P_n 2-5+>10 13.3/14.3/11.3/9.5+ 25.2		ТИБА, СВ	142	
45	C10	$2.6 \cdot 10^5$	200	120	-	$9.1 \cdot 10^4$	P_n 2-5+>10 17.0/18.4/13.9/11.1 +13.5		ТИБА, СВ	142	
46, X=Me	C10	$2.0 \cdot 10^5$	20	120	-	$\sim 2 \cdot 10^5$	~ 3	C30 3.4 C40 9.3	128 158	$Al(n-Oct)_3$, NB	95, 96
	C10	$8.9 \cdot 10^4$	0.01	60	-	$7.3 \cdot 10^4$	32	169	225	$Al(n-Oct)_3$, NB	143
	C10	$8.9 \cdot 10^4$	0.01	80	-	$8.4 \cdot 10^4$	14	26.5	169	$Al(n-Oct)_3$, NB	143
	C10	$8.9 \cdot 10^4$	0.01	100	-	$8.8 \cdot 10^4$	9.3	11.2	150	$Al(n-Oct)_3$, NB	143
47	C10	$3.6 \cdot 10^5$	>100	70	-	$3.1 \cdot 10^5$	-	18.5	164	ТИБА, СВ	137
	C10	$3.6 \cdot 10^5$	>100	100	-	$2.0 \cdot 10^5$	-	8.9	153	ТИБА, СВ	137
	C10	$3.6 \cdot 10^5$	>100	100	-	$2.5 \cdot 10^5$	-	14.6	158	ТИБА, СВ	137
48	C8/ C12	$1.0 \cdot 10^5$	10	100	до 0.5	$\sim 1 \cdot 10^5$	15-35	39-140	175- 212	ТИБА, СВ	144
	C8/C10/C1 2	$1.0 \cdot 10^5$	10	100	до 0.5	$\sim 1 \cdot 10^5$	15-30	40-120	179- 205	ТИБА, СВ	145
	C8/C10	$1.0 \cdot 10^5$	10	100	до 0.5	$\sim 1 \cdot 10^5$	19-32	45-109	175- 204	ТИБА, СВ	146

$P_n = M_n/M(\text{monomer})$

Активация перфторарилборатами, по всей видимости, приводит к образованию более "электрофильных", разделенных ионных пар, для которых становятся возможны процессы, редко фиксируемые в каталитических системах цирконоцен/MAO. Анализ концевых групп

олигомеров децена-1, полученных в присутствии бис-циклопентадиенильных *ansa*-комплексов **43–45**, убедительно доказывает присутствие в реакционной смеси продуктов β -гидридного элиминирования вторичных Zr-алкильных комплексов [142]. Образование подобных интермедиатов не влияет на углеродный скелет олигомеров, но с неизбежностью приводит к существенному замедлению олигомеризации.

Существенно более важный с точки зрения микроструктуры олигомеров побочный процесс был обнаружен в олигомеризации октена-1, катализируемой бис-инденильным комплексом гафния **49**: β -отщепление *n*-гексильной группы, конкурирующее с β -гидридным элиминированием (схема 6, реакционный путь C) [147]. Образующийся в результате подобной реакции олигооктен представляет собой макромономер, способный вступать в полимеризацию с образованием т.н. "*long-chain branched*" полимеров с качественно иными характеристиками.

Отдельного упоминания заслуживает успешный каталитический эксперимент по синтезу тримера децена-1. С использованием рац-этиленбис(тетрагидроинденил) диметилциркония **29-Me**, активированного $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, исследователям компании Total удалось достичь 70% содержания продукта тримеризации в реакционной смеси [148]. Перспективным направлением в создании новых молекулярных архитектур также является использование в качестве сомономера с α -олефинами низкомолекулярных олигомеров пропилена с винильной концевой группой [139].

2.5.4. Олигомеризация α -олефинов с использованием цирконоценов, нанесенных на фторированные фазы.

Помимо MAO и перфторборатов, для стабилизации активных каталитических центров могут быть использованы и фторсодержащие неорганические фазы. Этот подход был успешно использован в олигомеризации α -олефинов [125], для активации LZrCl_2 применялось сочетание ТИБА с фторированным носителем, полученным обработкой алюмосиликата MS13-110 (Grace) гидрофторидом аммония. Результаты экспериментов по олигомеризации октена-1 приведены в таблице 10.

Таблица 10. Олигомеризация октена-1, катализируемая цирконоцен дихлоридами при активации ТИБА в присутствии фторированного алюмосиликатного носителя [125]

Кат.	мон/Zr	T, °C	TOF, ч ⁻¹	KV ¹⁰⁰	VI
1	$1.1 \cdot 10^5$	90	$3.1 \cdot 10^3$	8.9	211
4	$5.6 \cdot 10^5$	105	$4.1 \cdot 10^4$	45	175
5	$3.1 \cdot 10^5$	110	$3.4 \cdot 10^4$	62	186
27	$4.3 \cdot 10^5$	120	$3.1 \cdot 10^4$	159	214
29	$4.2 \cdot 10^5$	115	$4.3 \cdot 10^4$	136	210
50	$1.5 \cdot 10^6$	70	$1.3 \cdot 10^5$	130	222

51	$5.5 \cdot 10^5$	90	$2.5 \cdot 10^4$	8.3	157
52	$4.4 \cdot 10^5$	120	$3.6 \cdot 10^4$	132	200
53	$1.1 \cdot 10^5$	90	$9.0 \cdot 10^3$	23	169
54	$1.0 \cdot 10^5$	100	$5.2 \cdot 10^3$	10.3	194

2.5.5. Олигомеризация α -олефинов с использованием неметаллоценовых одноцентровых катализаторов

Пост-металлоценовые катализаторы, которые интенсивно изучались в полимеризации и олигомеризации этилена и пропилена [149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157], нашли ограниченное применение в олигомеризации высших α -олефинов. Так, показано, что комплексы металлов 8 группы **55** [158] и **56** [159] (схема 12) уступают цирконоценам по каталитической активности и поэтому не представляют интереса для практического применения. Постметаллоцены группы 4 обладали большим потенциалом в селективной олигомеризации. Карбен-циркониевый комплекс **57** с объемными фенолятными фрагментами (схема 12) в присутствии $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ продемонстрировал умеренную активность в неселективной олигомеризации 1-гексена, однако активация $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ привела к образованию продукта тримеризации с выходом $\sim 77\%$ [160]. В то же время бензимидазольный аналог **58** катализировал неселективную олигомеризацию независимо от типа активатора [161]. Комплексы циркония с лигандами **59**, **60** [162] и **61** [163] [OSSO] типа (схема 12) в присутствии высушенного модифицированного метилалюмоксана (dMMAO) катализировали образование низших олигомеров 1-гексена с превосходной селективностью по винилиденовому изомеру. По всей видимости, механизм олигомеризации, катализируемой **55–61**, аналогичен механизму олигомеризации, катализируемой цирконоценами.

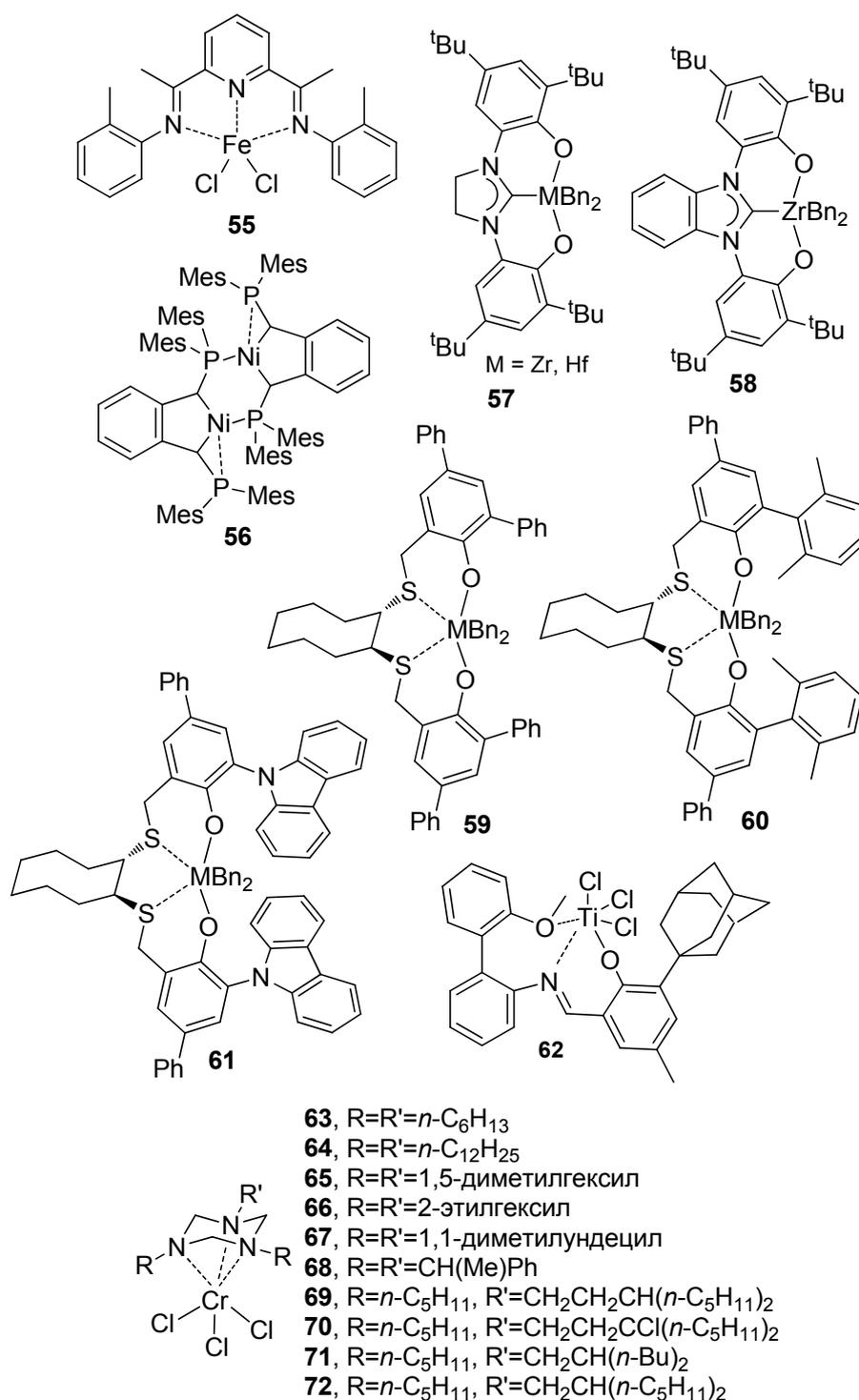


Схема 12. Пост-металлоценовые катализаторы, исследованные в олигомеризации α -олефинов.

Металлациклический механизм координационной олигомеризации α -олефинов (схема 13а) [164, 153] привлекателен благодаря высокой селективности образования тримеров. Этот механизм считается доказанным для комплексов **63–72** хрома (III) и тридентатных циклических лигандов (Схема 12) [165, 166, 167, 168]. В присутствии 100 экв. МАО комплексы **63** и **64** катализировали тримеризацию 1-гексена с высокой селективностью, димеры и тетрамеры были обнаружены менее чем в 1%, TON ~ 103 были обнаружены при

комнатной температуре [165]. Структура и соотношение основных изомеров во фракции C18 представлены на схеме 13б. Годом позже [166], Wasserscheid, изучая тримеризацию 1-децена и 1-додецена, катализируемую серией комплексов **65–68** с различными заместителями при атомах N, комплекс **66** с 2-этилгексильными заместителями продемонстрировал лучшие каталитические характеристики с точки зрения селективности и производительности тримеризации. Влияние стерической массы алкильного заместителя R 'на селективность тримеризации было изучено в 2016 г. Кохоном и Коном [167] для комплексов **69–72** (схема 8b). Соотношение продуктов тримеризации 1-гексена представлено в таблице 11.

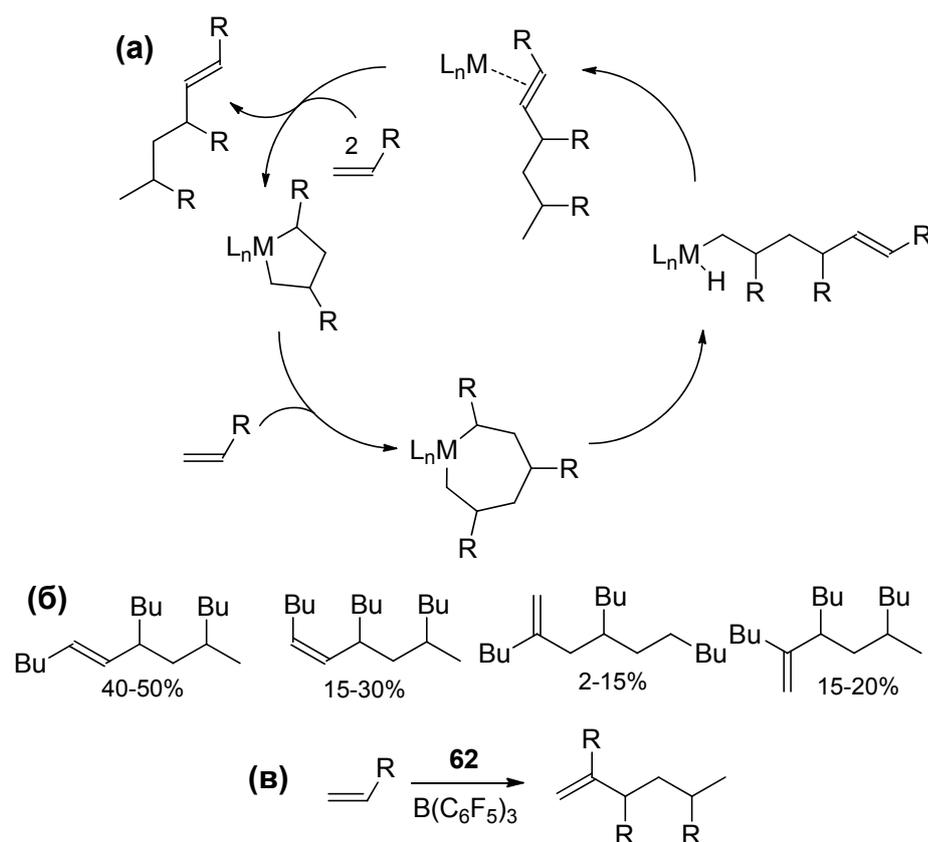
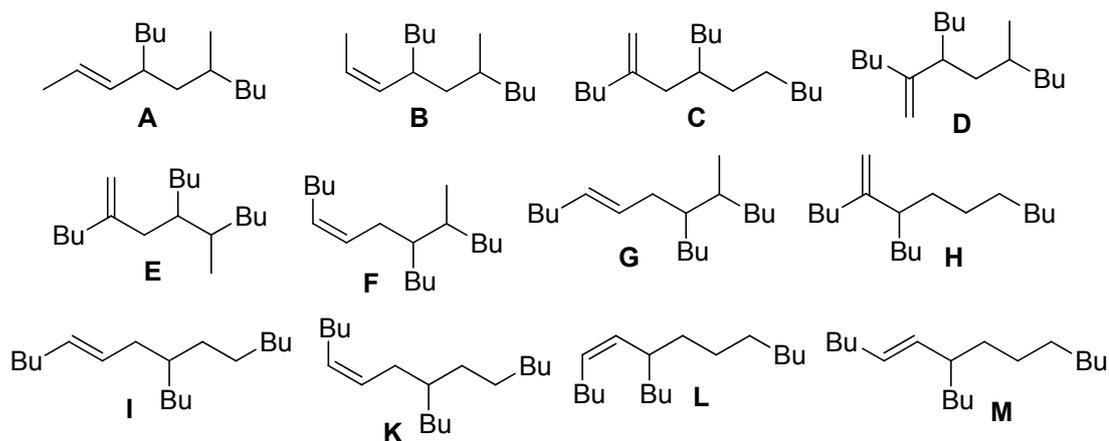


Схема 13. Металлациклический механизм координационной тримеризации α -олефинов (а); Распределение продуктов для тримеризации гексена-1, катализируемой **63**/MAO [165] (б); Основной продукт тримеризации при катализе **62** [169].

Таблица 11. Соотношение региоизомеров, образующихся в ходе тримеризации гексена-1, катализируемой комплексами **69–72** [167].



Кат.	Соотношение региоизомеров (%)											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M
69	39.9	22.4	11.8	16.5	3.6	2.0	0.9	0.4	0.2	1.2	0.4	0.7
70	38.5	19.2	15.5	15.6	3.7	1.9	0.8	0.6	0.2	1.5	0.4	1.4
71	46.9	15.3	3.0	19.7	8.3	3.1	1.5	0.3	0.2	0.7	0.3	0.7
72	36.9	28.8	1.6	19.8	9.1	2.2	0.7	0.1	<0.1	0.4	<0.1	0.3

Металлациклический механизм был также предложен для комплекса Ti (IV) **73** [169]. В присутствии $V(C_6F_5)_3$ этот комплекс продемонстрировал 95% селективность в тримеризации пентена-1, гексена-1 и децена-1 с TON ~ 350 (пентен-1, гексен-1) и 100 (децен-1), при этом основным продуктом реакции (~85%) является региоизомер, представленный на схеме 13в. Результаты этого исследования представляют определенный теоретический интерес, однако низкая стабильность катализатора не позволяет рассматривать **73** в качестве прототипа перспективного катализатора олигомеризации α -олефинов.

Теоретические аспекты трех возможных механизмов олигомеризации α -олефинов (Коссе-Арлмана, Грина-Руни и металлациклического) для металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторов были изучены Copéret и др. [170], результаты этой оригинальной статьи требуют дальнейших экспериментальных исследований. Вполне возможно, что общепринятые механизмы олигомеризации в самое ближайшее время будут существенно скорректированы.

2.6. Перспективные катализаторы координационной олигомеризации α -олефинов – гетероцены

Аннелирование циклопентадиенильного кольца с гетероциклическим фрагментом существенно влияет на электронные и структурные характеристики η^5 -координированных

лигандов и открывает новые возможности для создания новых и эффективных катализаторов. Полусэндвичевые и сэндвичевые комплексы металлов, содержащие структурные фрагменты тиафена и пиррола (индола) – "гетероцены" (термин, предложенный Д. Юэном), интенсивно исследовались с начала 2000-х годов.

В 1998 году Д. Юэн и его коллеги предложили конденсированные с тиафеном и пирролом бисциклопентадиенильные *анса*-комплексы циркония в качестве структурных аналогов бис-(2-метил-4-арил)инденильных комплексов Zr (IV), наиболее активных на конец 1990-х катализаторов полимеризации этилена и пропилена. Было установлено, что цирконоцены на основе гетероаналогов индена (тиапенталенов, азапенталенов и др.) превосходят инденильные комплексы по параметрам каталитической производительности и термической устойчивости. [171] (схема 14). За их новаторской работой последовали обширные исследования таких "гетероценовых" комплексов в 2000-х годах химиками ведущих нефтехимических компаний (Dow Chemical, Exxon, Equistar и Basell) в тесном сотрудничестве с сотрудниками химического факультета им. М. В. Ломоносова (схема 14) [172,173,174,175,176,177,178,179,180,181,182,183].

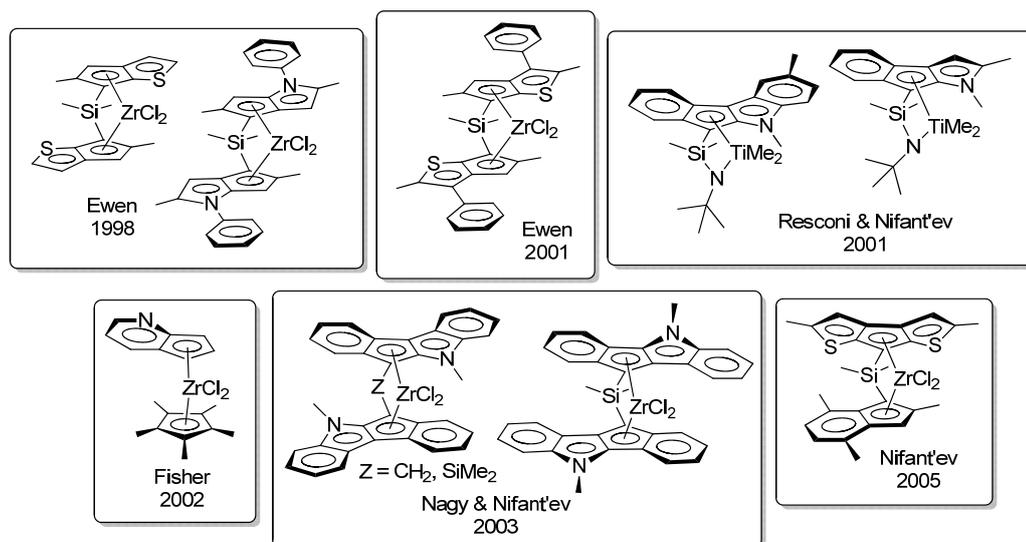


Схема 14. Первые синтезированные гетероцены.

Интенсивность исследований в этой области несколько снизилась в середине 2010-х годов, но в последние годы гетероцены снова стали объектом внимания исследователей (рис. 7) в качестве катализаторов олигомеризации и полимеризации α -олефинов (рис. 5) [184, 185, 186, 187].

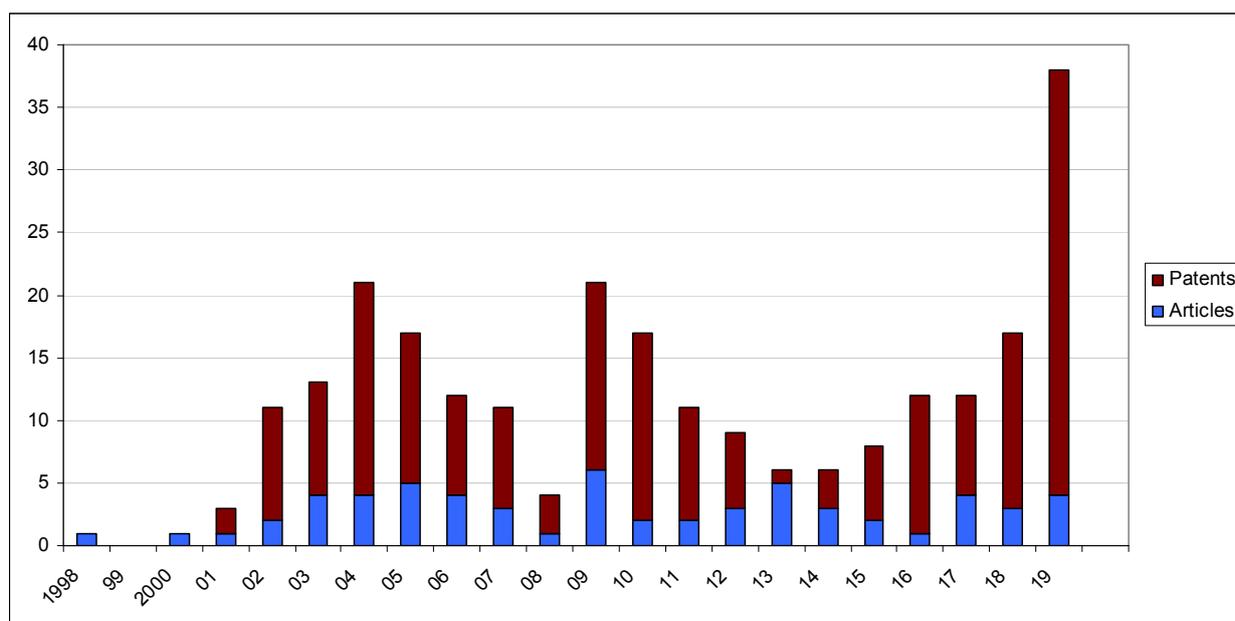


Рис. 7. Годовое количество научных статей (синий) и патентов или патентных заявок (красный) по темам синтеза, структуры и приложений гетероцена (данные SciFinder, май 2020 г.).

Именно гетероценам посвящён подготовленный в ходе наших исследований и опубликованный в 2021 году обзор, в котором обсуждаются синтез, молекулярная структура и каталитические применения этих комплексов. Уместно также отметить, что руководителями нашей исследовательской группы был подготовлен исчерпывающий обзор, посвященный синтетическим подходам к гетероаналогам индена и флуорена [188].

2.7. Димеры α -олефинов в органическом синтезе.

Димеры α -олефинов (метиленалканы) представляют собой доступные углеводороды, которые могут быть получены цирконоцен-катализируемой димеризацией олефинов с выходами 90% и более. Более того, метиленалканы являются основными побочными продуктами цирконоцен-катализируемой олигомеризации. Поиск синтетических подходов к новым материалам на основе метиленалканов – актуальная научно-практическая задача, закономерно привлекающая внимание исследователей [62, 189]. Однако представленные на данный момент в научной периодике и патентной литературе данные по применению метиленалканов в органическом синтезе относительно немногочисленны.

С формальной точки зрения, винилиденовые димеры α -олефинов представляют собой структурные аналоги изобутилена. Наличие реакционноспособной кратной связи и существенная разница в окружении образующих C=C связь атомов углерода позволяет рассматривать метиленалканы в качестве перспективных исходных соединений для региоселективного синтеза амфифильных органических молекул и полимеров с использованием реакций электрофильного и радикального присоединения, а также

разнообразных каталитических процессов. Вместе с тем, фундаментальное отличие метилалканов от изобутилена, возможность изомеризации с образованием более стабильных тризамещенных алкенов, существенно сужает круг реакций, которые могут быть использованы в синтезе производных димеров α -олефинов. В данном разделе обзора рассмотрены известные на сегодняшний день методы модификации не только димеров α -олефинов, но и метилалканов, полученных с использованием альтернативных синтетических подходов (например, по реакции Виттига).

2.7.1. Катионная (со)димеризация димеров α -олефинов и другие кислотно-катализируемые процессы.

Реакционная способность метилалканов в кислотно-катализируемых реакциях многократно превосходит активность как терминальных, так и внутренних алкенов из-за относительно высокой стабильности третичных алкил-катионов. В результате, даже под действием относительно "слабых" катализаторов катионной олигомеризации, металлоценовые димеры претерпевают димеризацию (схема 15).

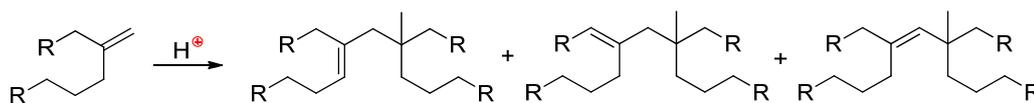


Схема 15. Димеризация метилалканов, катализируемая кислотами.

Продуктами гидрирования таких "димеров димеров" α -олефинов являются насыщенные углеводороды, молекулярная структура которых обеспечивает низкие показатели PP и относительно высокие значения VI.

Двухстадийная олигомеризация гексена-1 и децена-1 являлась предметом отдельного исследования [91]. На первой стадии, металлоценовой полимеризацией (при использовании в качестве прекатализаторов Cr_2ZrCl_2 или $(\text{BuCr})_2\text{ZrCl}_2$) в присутствии MAO ($\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr} \sim 200$) получали смеси олигомеров (преимущественно – димер). Димеры отделяли перегонкой, и проводили стадию димеризации димера с использованием $\text{EtAlCl}_2/\text{SiO}_2$ в качестве катализатора. Анализ молекулярной структуры полученного "тетрамера" гексена (конверсия 89%, содержание C_{24} продукта 87%) показал, что продукт реакции представляет собой $\text{CH}_3\text{-C}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{n-C}_6\text{H}_{13})\text{-CH}=\text{C}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{n-C}_6\text{H}_{13})$ в смеси с изомерами по положению связи $\text{C}=\text{C}$. Продукт димеризации димера децена-1 характеризовался $\text{KV}^{100} = 6.4$ сСт и VI = 147 и представлял собой (по мнению авторов работы) первый пример однокомпонентной основы синтетических ПАОМ, существенно превосходящий по своим характеристикам тетрамеры децена, полученные одностадийной катионной олигомеризацией. Продукт гидрогенолиза этого соединения представляет собой перспективную основу низковязких ПАОМ [190].

Патент [191] посвящен использованию "димера октена-1" в соолигомеризации с терминальными алкенами в присутствии каталитической системы BF_3 -метанол. В зависимости от длины цепи α -олефина, были получены олигомеры с различными характеристиками (гексен – $\text{KV}^{100} \sim 3.5$, тетрадецен – $\text{KV}^{100} \sim 4$). Близкий результат был получен при использовании каталитической системы BF_3 -бутанол-бутилацетат [192] для сополимеризации димера октена с тетрадеценом ($\text{KV}^{100} = 3.93$, $\text{KV}^{40} = 17.3$, $\text{VI} = 124$).

Металлоценовые димеры децена и октена [95] превращали в основу для получения масел взаимодействием с деценом-1, октеном-1 и другими олефинами в присутствии комплекса BF_3 с бутанолом и бутилацетатом (таблица 12).

Таблица 12 Соолигомеризация димера децена-1 с α -олефинами.

Мономер	Конверсия димера	Конверсия мономера (АО)	Соотн. конв. димер/АО	Выход	KV^{100}	KV^{40}	VI	PP, °C
1-децен	>80%	97%	>0.82	77	3.52	13.7	129	-75
1-октен	89%	91%	0.98	71	3.20	12.5	124	-81
1-додецен	91%	79%	1.15	71	4.00	16.9	139	-66

Примечательны свойства продукта соолигомеризации димера октена с гексадеценом-1: $\text{KV}^{100} = 4.22$, $\text{VI} = 138$, $\text{PP} = -33$.

Метилалканы также использовались в электрофильном алкилировании дифениламина, катализируемом ионными жидкостями [193].

Отдельного упоминания заслуживает кислотно-катализируемое присоединение метанола к димеру бутена-1 (схема 16) [194]. Очевидно, продукты изомеризации присоединяют метанол по третичному атому углерода, чем и обусловлен высокий выход разветвленного простого эфира.б

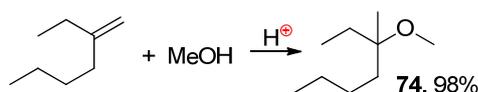


Схема 16. Кислотно-катализируемое присоединение метанола к метилалканам.

SO_3 взаимодействует с метиленициклоалканами с образованием сульфонов, которые затем перегруппировываются в (1-сульфометил)циклоалканы [195] (схема 17).

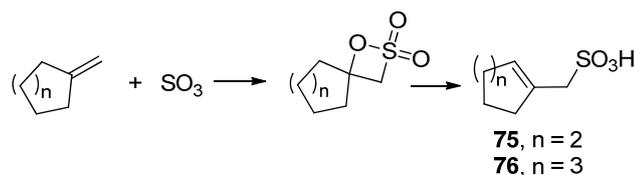


Схема 17. Взаимодействие метиленициклоалканов с SO_3 .

2.7.2. Эпоксидирование и родственные реакции.

Реакция метилалканов с $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ привела к образованию соответствующих 1,2-диолов с высокими выходами (схема 16а) [196]. Катализируемая кислотой перегруппировка диолов в соответствующие альдегиды с последующей реакцией с 1,2-диолом позволила получить разветвленные ацетали (Схема 18а) [196]. При использовании толуола в качестве растворителя, реакцию удалось остановить на стадии образования оксирана [197, 198], катализируемая кислотой перегруппировка последнего в присутствии $\text{H}_5\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}\text{P}$ привела к образованию соответствующего альдегида с высоким выходом (Схема 18b) [197]. Отметим, что первая последовательность реакций была предметом исследования [199], которое фактически повторило результаты, представленные ранее в патентной литературе.

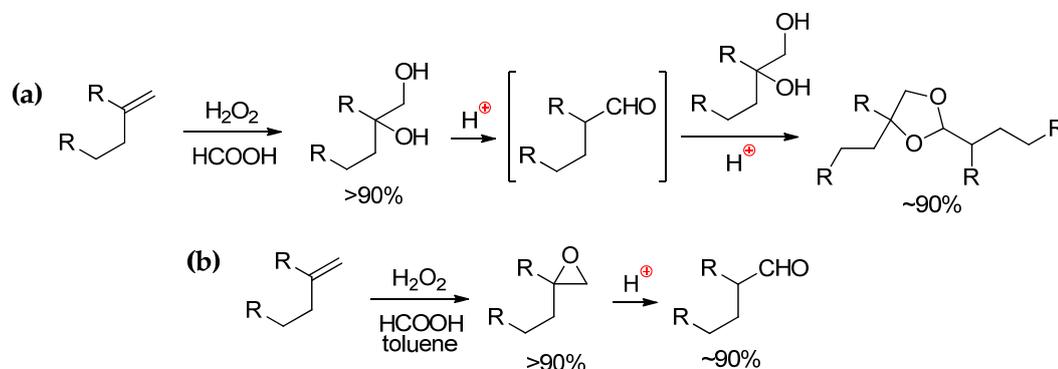


Схема 18. Эпоксидирование метилалканов и родственные реакции.

Окислительное гидроксирование алкенов было исследовано и для процесса с использованием OsO_4 и N-метилморфолин-N-оксида [200, 201], для метиленициклопентана и метиленициклогексана достигнуты высокие выходы диолов (схема 19).

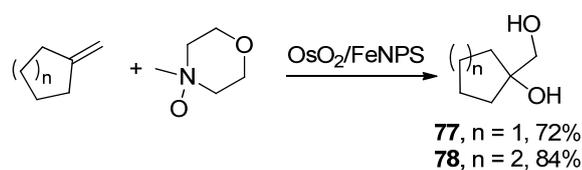


Схема 19. Эпоксидирование метилалканов и родственные реакции.

Озонолиз метилалканов обычно приводит к образованию смесей продуктов – соответствующего кетона, замещенного 1,2,4-триоксолана и продуктов деструкции последнего [202].

2.7.5. Еновая реакция.

Еще в 1974 году Снайдер продемонстрировал возможность получения производных винилиденовых олефинов – разветвленных карбоновых кислот – с использованием еновой

реакции симметричных метилалканов с метилакрилатом, катализируемой AlCl_3 (схема 20). При использовании 2-этилбутена-1 процесс осложнялся образованием продукта присоединения двух молекул метилакрилата [203]. 3-Бутин-2-он с 2-этилбутиеном-1 при катализе ZnCl_2 реагировал аналогично, однако выход аддукта составил лишь 52% [204]. Умеренный выход (33%) был достигнут и при AlCl_3 -катализируемой реакции 2-этилбутена-1 с метилпропиолатом [205].

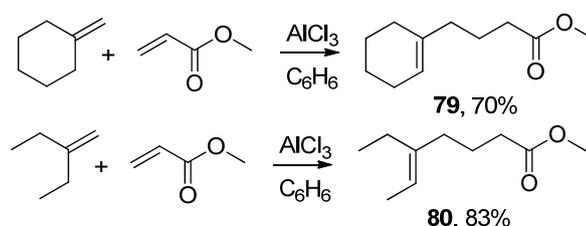


Схема 20. Присоединение метилакрилата к винилиденовым олефинам.

При использовании эфиров азидикарбоновой кислоты еновую реакцию 2-этилбутена-1 удалось провести с высокими выходами при использовании в качестве катализатора относительно мягкой кислоты Льюиса, SnCl_4 [206] (схема 21).

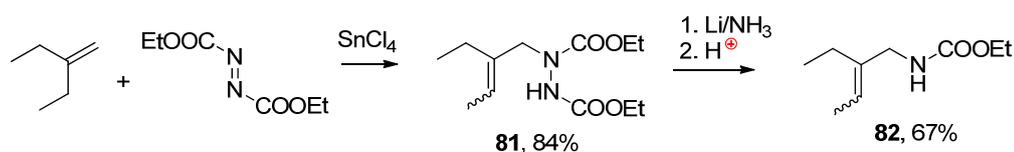


Схема 21. Взаимодействие азодикарбоксилата с 2-этилбутиеном-1.

Используя в качестве катализаторов иминокарбоксилатных комплексов Co (II) [207] или дикетоната Mn (II) [208] при введении в реакцию избытка Ph_3SiH удалось осуществить региоселективное гидрогидразинирование 2-метилбутена-1, выходы продукта составили 86 и 88%, соответственно (схема 22).

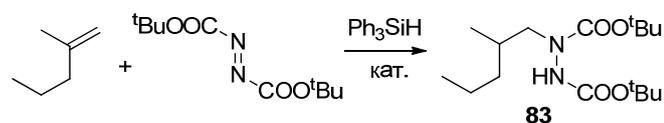


Схема 22. Гидрогидразинирование 2-метилбутена-1.

Термическая еновая реакция 2-этилбутена-1 с диметилмезоксалатом привела к образованию аддукта **84** в виде смеси E/Z изомеров (соотношение ~3:2) [209, 210] (схема 23). Аддукты β -пинена и метиленициклогептана с диэтилмезоксалатом были получены с выходами 96 и 87%, соответственно [211].

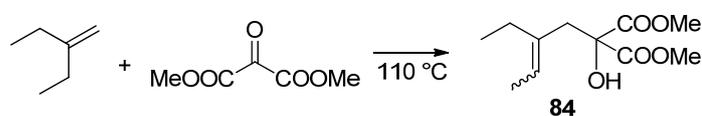


Схема 23. Еновая реакция с диметилмезоксалатом.

2.7.5. Свободнорадикальные реакции.

Способность метиленалканов реагировать с соединениями, содержащими связь P–H, была открыта на примере инициированного пероксидами взаимодействия 7-метиленпентадекана (синтезированного по реакции Виттига) и диэтилфосфоната HP(O)(OEt)_2 еще в 1960 году [212]. Полученный эфир был далее гидролизован до соответствующей фосфоновой кислоты (схема 24а), выходы продуктов не приведены. Реакция H_3PO_2 с 2-этилгексеном-1, инициируемая ди-*трет*-бутилпероксидом, привела к образованию диалкилфосфиновой кислоты [213, 214] (схема 24б). С использованием этого метода могут быть получены и моноалкилфосфиновые кислоты [215]. H_3PO_3 в качестве реагента для получения алкилфосфоновых кислот существенно менее эффективна [216].

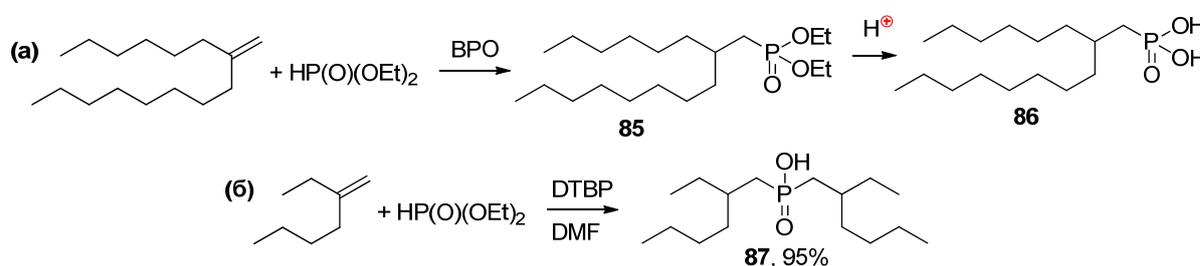


Схема 24. (а) Гидрофосфонилирование 7-метиленпентадекана. (б) Гидрофосфинилирование 3-метиленгептана.

Легкость свободнорадикального присоединения MeC(O)SH с использованием метода, разработанного Klotz et al. [217] была продемонстрирована на примере 5-метиленундекана (схема 25).

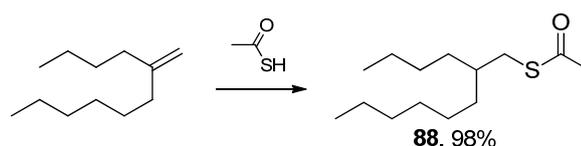


Схема 25. Свободнорадикальное присоединение тиоуксусной кислоты.

Способность метиленалканов образовывать сополимеры с полярными виниловыми мономерами была продемонстрирована Yamago et al. на примере реакции живой радикальной полимеризации (TERP) 6-метиленундекана с участием теллура с акрилатами продемонстрирована тенденция к образованию чередующихся сополимеров. [218].

2.7.4. Координационный катализ в химии метиленалканов

Исторически первым каталитическим процессом с участием метиленалканов является реакция селективного гидроалюминирования, открытая в 80-х годах Джемилевым и сотр. [219]. Этот процесс, катализируемый цирконоценом **1**, приводил к образованию

разветвленных алюминийорганических соединений с высокими выходами, его удобная модификация основана на использовании $i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ как источника гидроксида алюминия (схема 26). Окислением (с последующим гидролизом) алюминийорганического аддукта **89** был получен разветвленный спирт **90**.

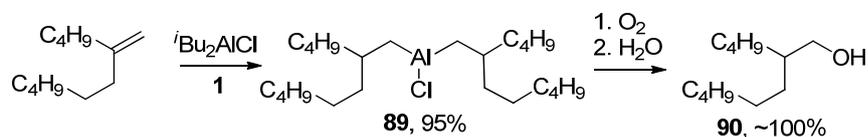


Схема 26. Цирконоцен-катализируемое гидроалюминирование метилалканов.

С использованием нанесенного на силикагель комплекса $(t\text{BuO})_3\text{Mo}(\text{N})$ удалось осуществить эпексидирование 2-этилбутена-1 под действием $t\text{BuOOH}$ с выходом 90% [220] (схема 27).

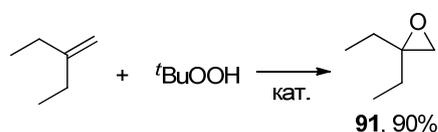


Схема 27. Каталитическое эпексидирование 2-этилбутена-1.

Хашимото предложил интересный метод синтеза 1,4-диолов аэробным окислением и гидратацией метилалканов с присутствием фталоцианина железа (II) [221] (схема 28).

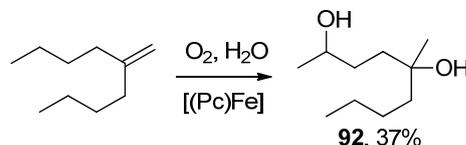


Схема 28. Каталитическое 1,4-гидроксилирование 5-метилнонана.

Гидроаминирование метилалканов и функционализированных метилалканов было исследовано для катализаторов на основе $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ и дифосфиновых лигандов, в ряду которых наилучшие характеристики продемонстрировал (*R*)-DTBM-SEGPHOS (схема 29) [222, 223, 224].

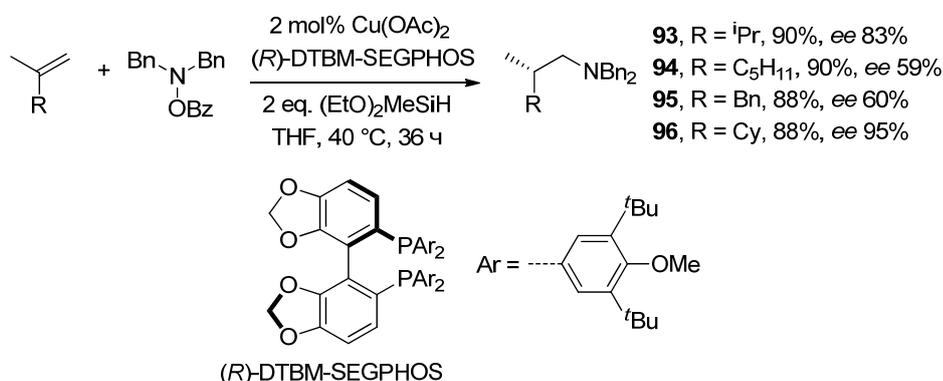


Схема 29. Каталитическое гидроаминирование метилалканов.

Этот же дифосфиновый лиганд был успешно использован и в катализируемом солями Cu (I) энантиоселективном гидроборировании (схема 30) [225].

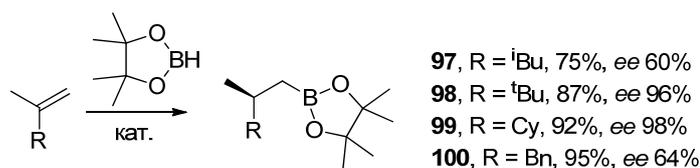


Схема 30. Стереоселективное гидроборирование метиленалканов.

Гидроформилирование 9-метилененонадекана в присутствии 0,01 мол.% $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ привело к образованию соответствующего альдегида (схема 31) с выходом 76% [226]. Кобальтовый катализатор, модифицированный фосфином, был менее эффективным (выход 66%) [227]. Наилучшие результаты, выход 92% при селективности 99%, были получены при использовании катализатора (acac) $\text{Rh}(\text{CO})_2/\text{PPh}_3$ [228].

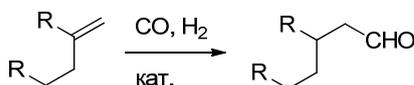


Схема 31. Гидроформилирование метиленалканов.

Региоселективное гидроксикарбонилирование было исследовано для метиленциклоалканов, при использовании $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppb}$ выходы соответствующих карбоновых кислот составили 85–95% [229]. Метоксикарбонилирование 2-метилпентена-1 с использованием $\text{Pd}(\text{dba})$ и стерически затрудненного дифосфинового лиганда 1,2- $(\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ удалось осуществить практически с количественным выходом и высокой региоселективностью [230].

Каталитическое гидросилилирование является еще одним потенциально значимым процессом, который позволил получить сильно разветвленный дисилоксан с многообещающими вязкостными характеристиками [231] (Схема 32). Очевидно, что те же продукты могут быть получены путем гидролиза разветвленных хлорсиланов, доступных гидросилилированием метиленалканов Me_2SiHCl , катализируемым катализатором Карштедта [232]. Сообщалось об успешном использовании в гидросилилировании метиленалканов катализаторов на основе хиральных иминопиридильных комплексов железа (II), реакции с Ph_2SiH_2 привели к образованию аддуктов с высокими выходами, но умеренными величинами ee [233].

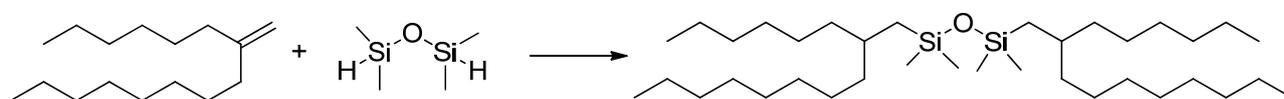


Схема 32. Гидросилилирование метиленалканов.

Использование Pd катализа является альтернативой свободнорадикальным инициаторам в реакции гидрофосфинилирования. Реакция с H_3PO_2 протекает в мягких условиях (MeCN), однако требует использования 0.5% катализатора; для метиленициклогексана был достигнут 92% выход монозамещенной фосфиновой кислоты [234].

2.8. Перспективы.

Таким образом, катализируемая цирконоценами олигомеризация высших α -олефинов представляет собой гибкий и ресурсоэффективный метод синтеза метиленалканов (винилиденные димеры α -олефинов, выходы до 90% при селективности более 98%) и олигомеров с заданной DP_n . Понимание важности молекулярной структуры углеводородов, используемых в качестве основ моторных масел и смазок, привело к разработке передовых "металлоценовых" технологий ПАОМ ведущими нефтехимическими компаниями – Exxon, Idemitsu, Mobil. Дальнейший прогресс в этой области может быть обеспечен разработкой новых металлоценовых катализаторов, характеризующихся повышенной термической стабильностью, каталитической производительностью и селективностью в синтезе олигомерных фракций с заданной DP_n .

Проблема практического применения метиленалканов, которые являются неизбежными побочными продуктами металлоценовой олигомеризации, до сих пор не решена, и поиск эффективных каталитических путей селективной функционализации этих соединений по-прежнему является актуальной задачей.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данном разделе использована собственная сквозная нумерация соединений.

3.1. Исследование селективной димеризации α -олефинов.

Селективная димеризация линейных α -олефинов с образованием метилалканов (схема 5) известна с конца 1980-х годов [83]. Эта реакция катализируется цирконоцендихлоридом $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (**1**), активированным минимальным количеством метилалюмоксана (MAO), и характеризуется высокими выходами (до 90%), заметным временем индукции и умеренными для металлоценового катализа показателями каталитической активности. Даже через три десятилетия после открытия этой реакции оставались совершенно неясными причины селективного образования метилалканов: попытки интерпретации экспериментальных результатов как стандартного распределения продуктов олигомеризации не выдерживают критики. Целями нашего исследования по данному направлению являлись поиск селективного и высокопроизводительного цирконоценового катализатора димеризации α -олефинов, а также разработка концепции механизма реакции, позволяющей объяснить экспериментальные результаты. Следует отметить, что на момент начала наших исследований по данному направлению в качестве потенциальных катализаторов селективной димеризации олефинов был протестирован только лишь ряд цирконоценов общей формулы $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (R = алкил, SiMe₃) и несколько пост-металлоценовых комплексов, существенно уступавших цирконоцену **1** по селективности.

3.1.1. Поиск эффективного катализатора димеризации α -олефинов.

Очевидно, окружение атома Zr, природа η^5 -связанного лиганда и геометрия комплекса должны напрямую влиять на каталитические свойства цирконоцена. Проведение экспериментов с использованием широкого круга цирконоцендихлоридов LZrCl₂, активированных минимальными количествами MAO (~10 экв. Al), объективно затруднено тем, что лишь малая часть LZrCl₂ образуют растворимые в углеводородах продукты реакции с MAO при соотношении Al/Zr ~ 10. Мы разработали универсальный двухстадийный метод активации LZrCl₂, включающий в себя взаимодействие с ~20 экв. ТИБА с переводом LZrCl₂ в растворимую форму, и последующей обработкой 10 экв. растворимого в углеводородах активатора – модифицированного ММАО-12. Данная методика позволила нам провести сравнительное исследование каталитической активности в димеризации гексена-1 (рис. 8а) для широкого круга цирконоценов (более 50 соединений), среди которых высо-

кую селективность в димеризации продемонстрировали только $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (**1**) и *анса*-комплексы общей формулы $\text{Z}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (**2–6**) (рис. 8б).

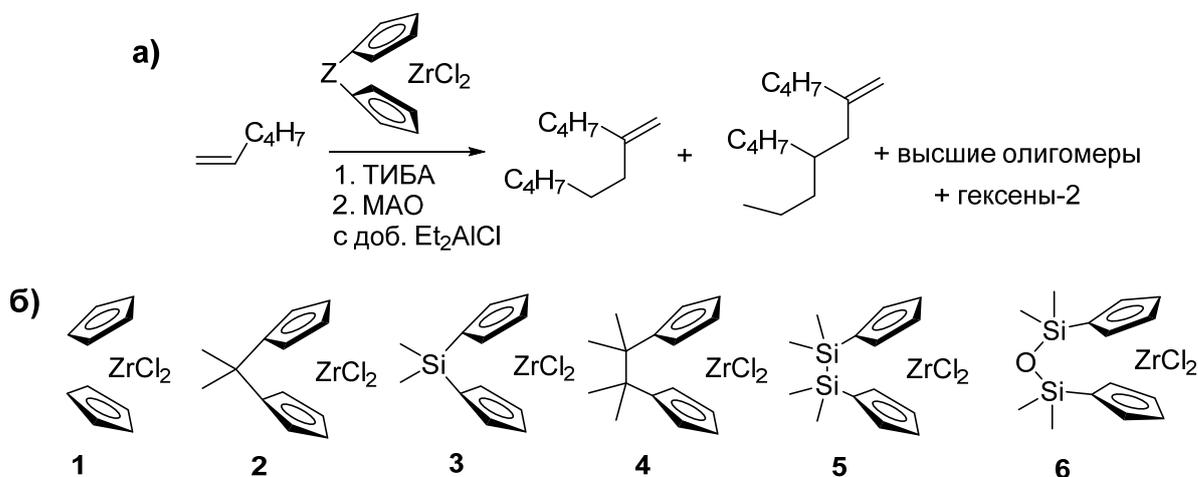
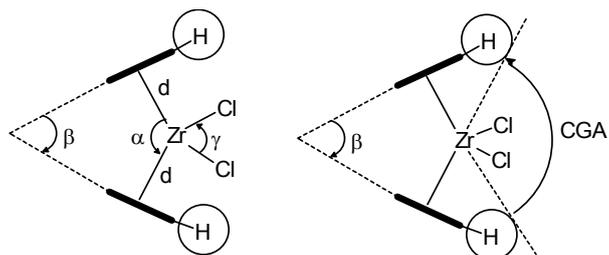


Рис. 8. Схема димеризации гексена-1 (а) и исследованные цирконоцены (б)

Результаты сравнительного исследования каталитической активности цирконоценов **1–6** в димеризации гексена-1 представлены в таблице 1. При сопоставлении геометрии бис-циклопентадиенильных *анса*-комплексов **2–6** мы установили, что диэдральный угол между η^5 -циклопентадиенильными кольцами β , зависящий от природы мостика и меняющийся симбатно с общепринятой структурной характеристикой цирконоценов, доступным пространством для координации лабильных лигандов (coordination gap aperture, CGA), коррелирует с каталитической активностью. Среди цирконоценов с минимальным диэдральным углом β (**1**, **5**, **6**) максимальную каталитическую активность и селективность продемонстрировал комплекс **6** с трехзвенным -SiOSi- мостиком (Таблица 13, рис. 9).

Таблица 13. Конверсия и распределение продуктов в цирконоцен-катализируемой олигомеризации гексена-1 в присутствии MAO (1 ч, 60 °С), а также основные геометрические параметры цирконоценов **1–6**.



Эксп.	Кат.	Распределение продуктов реакции					Избранные геометрические параметры (PCA)				
		конв., %	димер, масс. %	олиг. масс. %	Гексены-2 масс. %	димер, масс. %	α	β	γ	d(Zr-Cp)	CGA ^{a)}
1	1	76	84.4	12.2	3.4	64.1	129.5	53.5	97.0	2.20	92
2	1 ^{b)}	91	72.7	22.6	4.7	66.2	-	-	-	-	-
3	1 ^{c)}	62	87.0	9.8	3.2	53.9	-	-	-	-	-
6	2	38	83.4	8.1	8.5	31.7	116.7	71.1	100.3	2.19	108
7	3	45	86.5	7.9	5.6	38.9	125.4	60.1	98.0	2.20	100
8	4	86	81.8	13.3	4.9	70.3	125.0	55.9	97.5	2.19	95
9	5	94	76.7	20.6	2.7	72.1	131.2	51.2	95.7, 98.4 ^{d)}	2.21	90

10	6	95	88.0	9.0	3.0	83.6	130.8	51.1	98.7	2.20	89
11	6^{c)}	82	91.9	5.3	2.8	75.3	-	-	-	-	-
12	6^{e)}	100	93.7	2.8	3.5	93.7	-	-	-	-	-

^{a)} CGA - coordination gap aperture. ^{b)} Al_{MAO}:Zr = 100:1. ^{c)} Et₂AlCl:Zr = 1:1. ^{d)} Две структурно независимые молекулы в кристаллической ячейке. ^{e)} Et₂AlCl:Zr = 2:1, 4 ч.

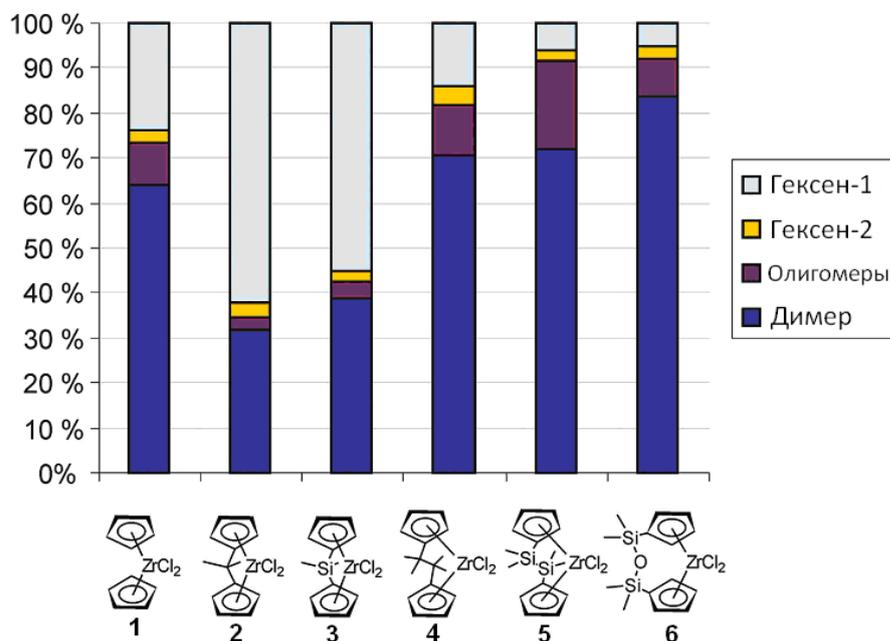


Рис. 9. Распределение продуктов в каталитической олигомеризации гексена-1, катализируемой комплексами **1–6** (1 ч, 60 °C).

Комплекс **6** позволяет получать димеры стерически затрудненных α -олефинов: так, димер 3-метил-1-бутена (**13**) был получен с выходом 78% (при катализе **1** выход 3%), выход димера винилциклопентана **15** составил 80% (лит. 25% [87]), димеры арилзамещенных α -олефинов и аллилтиофенов были синтезированы с удовлетворительными выходами (схема 33).

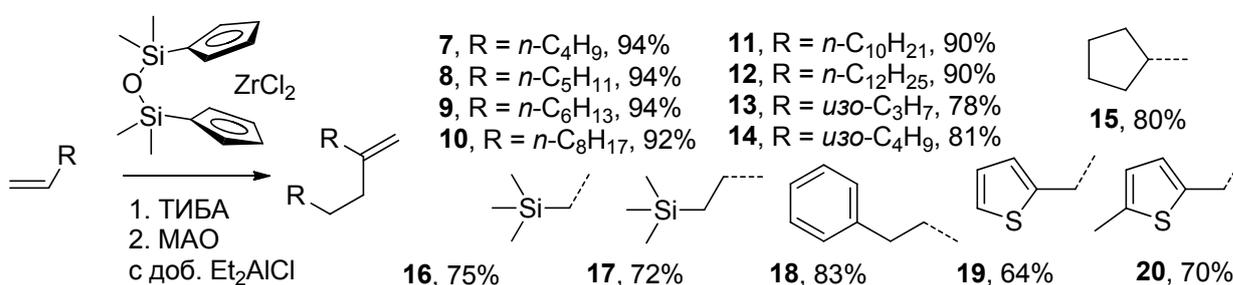


Схема 33. Получение димеров R-CH=CH₂ при катализе цирконоценом **6**

3.1.2. Механизм селективной димеризации α -олефинов.

Еще в первой публикации, посвященной димеризации олефинов при катализе **1**/MAO, была выдвинута гипотеза о том, что каталитической частицей является не классический цирконоцен-катион, а комплекс, содержащий атом Cl в координационной сфере

атома Zr. С учетом последних работ, в которых изучалось образование цирконий-алюминиевых комплексов и их роль в полимеризации алкенов, мы предложили концепцию механизма димеризации/олигомеризации/полимеризации α -олефинов (схема. 34), существенно дополняющую общепринятый механизм цирконоценового катализа.

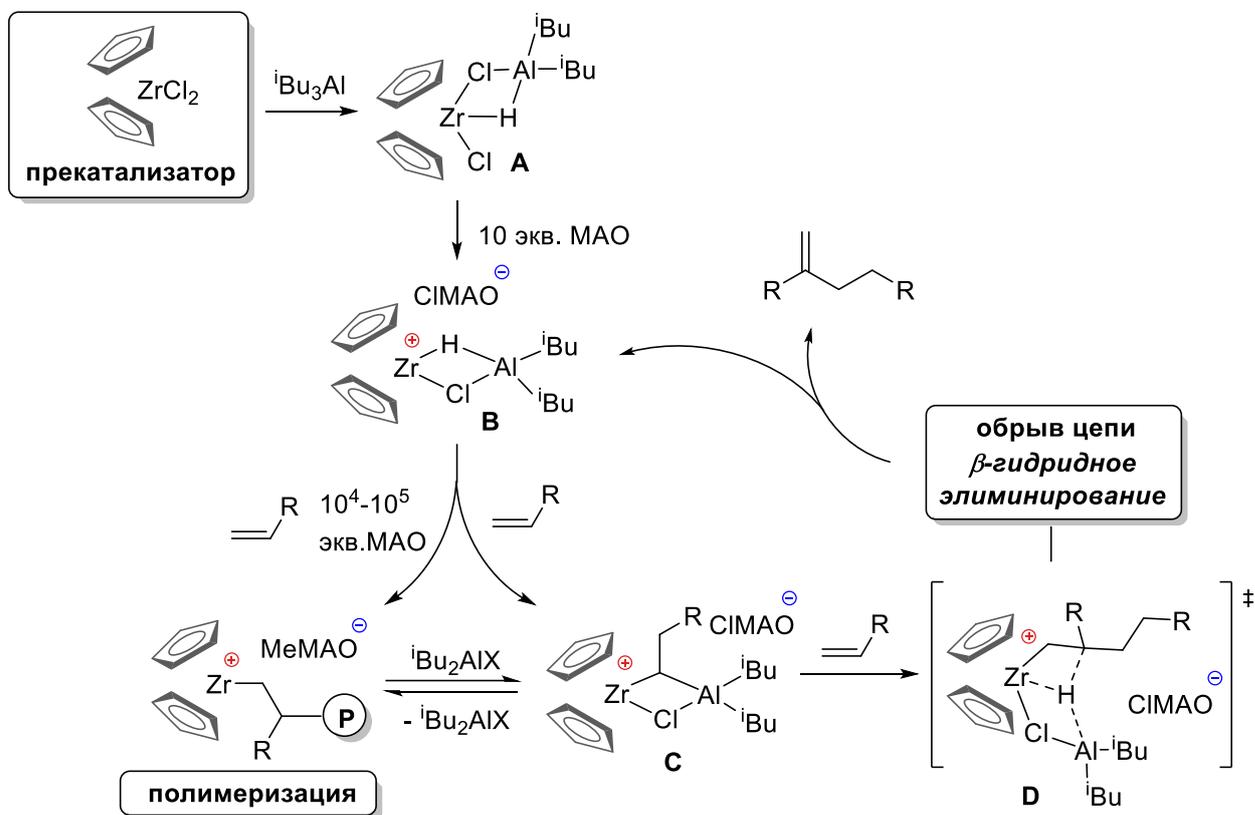


Схема 34. Неклассический цирконоценовый катализ в димеризации/олигомеризации α -олефинов.

В соответствии с этой концепцией, на первой стадии происходит реакция $LZrCl_2$ с 10–20 экв. ТИБА, в результате которой образуются растворимые Zr-Al гидридные комплексы предполагаемой структуры **A**. Образования α -олефиновых продуктов на стадии реакции с ТИБА не происходит, однако реакция немедленно начинается при введении минимальных количеств MAO с образованием каталитических частиц **B**. После внедрения первой молекулы олефина для комплексов со слабо донорными η^5 -лигандами ($\eta^5-C_5H_5$, $\eta^5-C_5H_4R$) в алкильном комплексе **C** сохраняется координация атома Cl у атома циркония. После внедрения второй молекулы α -олефина благодаря содействию iBu_2AlCl протекает β -гидридное элиминирование через переходное состояние **D** с образованием димера α -олефина и катионного комплекса **B**, и каталитический цикл замыкается. Можно предположить, что для комплексов с более донорными (и/или более объемными) η^5 -лигандами координация Zr-Cl-Al ослаблена, и реакция протекает по традиционному катионному пути с образованием полимерных продуктов. Проявление слабой, обратимой

координации R_2AlCl влечет за собой образование олигомеров. При использовании избытков MAO, которые связывают R_2AlCl , мы приходим к традиционному катионному механизму полимеризации. Таким образом, предположение о непосредственном участии R_2AlCl является специфическим дополнением классического катионного механизма полимеризации.

Для того, чтобы подтвердить или опровергнуть предложенную концепцию, мы предприняли комплексное экспериментальное и теоретическое исследование каталитической активности цирконоценов **1** и **6** в олигомеризации α -олефинов. На начальном этапе теоретических исследований с использованием квантово-химического моделирования (теория функционала плотности (DFT), функционал M-06x [235], базис DGDZVP [236,237], расчеты для газовой фазы при 298.15 K) мы исследовали олигомеризацию пропилена, катализируемую биядерными Zr-Al комплексами, образованными цирконоценом **1**. Моделирование было выполнено для катионных частиц $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrH^+$ и $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrH-XAlR_2^+$ (X = H, Cl, Me; R = Me, ⁱBu) в качестве стартовых стационарных состояний, было рассмотрено внедрение первой, второй и третьей молекул пропилена, а также возможные пути потери цепи после внедрения второй молекулы пропилена – образование димера через β -гидридное элиминирование или β -гидридный перенос.

Результаты расчетов показали предпочтительность β -гидридного элиминирования после внедрения второй молекулы мономера для $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrR-XAlR_2^+$ (X = H, Cl), в то время как для X = Me и моноядерной каталитической частицы $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrR^+$ рассчитанные ΔG^\ddagger роста и обрыва цепи оказались примерно одинаковыми. Фактически, высокая селективность димеризации определялась относительной энергией и геометрией соответствующих биядерных переходных состояний обрыва цепи после внедрения второй молекулы пропилена (рис. 10) в сравнении с переходным состоянием внедрения третьей молекулы пропилена.

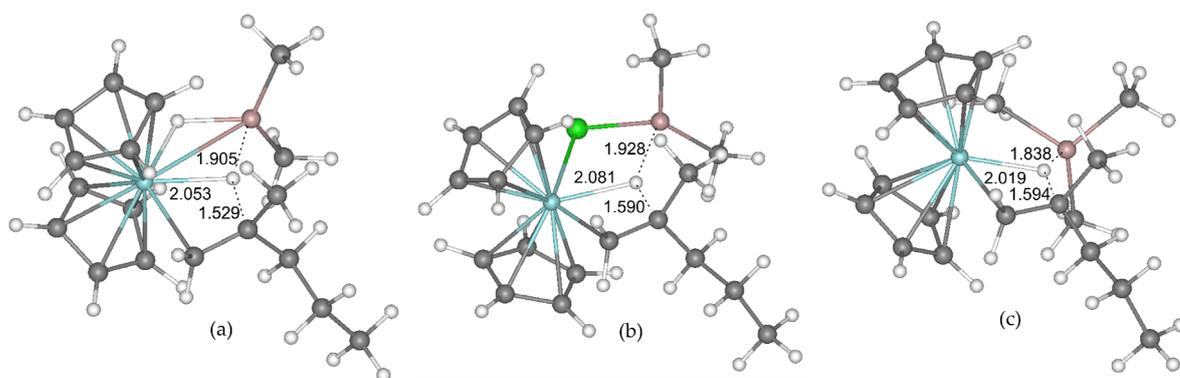


Рис. 10. Оптимизированные геометрии переходных состояний обрыва цепи после внедрения второй молекулы пропилена для $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(CH_2CHMePr)-XAlR_2^+$: (a) X = H; (b) X = Cl; (c) X = Me. Расстояния Zr-H, Al-N и β C-H приведены в Å.

Расчеты показали, что именно координация R_2AlCl является оптимальной для обеспечения высокой селективности димеризации (рис. 11). Кроме того, близкие величины энергий активации для процессов обрыва и роста цепи для моноядерного комплекса и комплекса с $AlMe_3$ позволяют объяснить образование олигомеров при активации **1** значительными избытками MAO (таблица 14, эксп. 1–3) или при введении дополнительных количеств $AlMe_3$ (таблица 14, эксп. 12). В ходе дополнительных экспериментов по олигомеризации гексена-1 мы установили, что в присутствии молекулярного водорода существенно увеличивается скорость и селективность димеризации (таблица 14, эксп. 13). Данный экспериментальный факт был объяснен образованием аддукта с молекулярным водородом для стабильного β -агостического интермедиата $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrPr-HAlR_2^+$. Согласно результатам моделирования, в этом комплексе отсутствует β -агостическое взаимодействие, что облегчает внедрение второй молекулы пропилена и таким образом должно приводить к увеличению скорости реакции в целом.

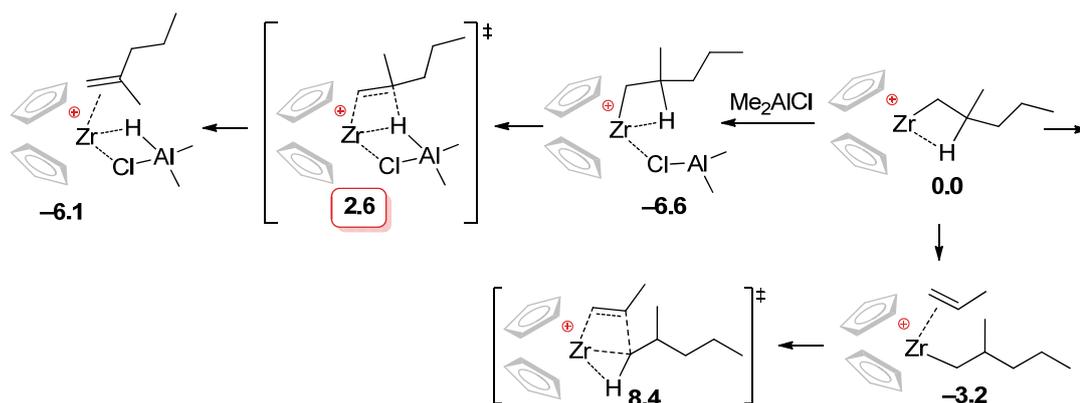


Рис 11. Ключевые стадии моделирования димеризации/олигомеризации пропилена при катализе цирконоценом **1**. Величины относительных свободных энергий приведены в ккал/моль.

Добавление дополнительных количеств R_2AlCl приводило к существенному увеличению селективности димеризации и замедлению скорости реакции (таблица 14, эксп. 7–11). Следует отметить, что Me_2AlCl оказался существенно эффективнее Et_2AlCl , что вполне укладывается в предлагаемую концепцию: при координации, Me_2AlCl привносит существенно меньшие стерические затруднения, что снижает относительные энергии образующихся интермедиатов и переходного состояния образования димера.

Таблица 14. Цирконоцен-катализируемая олигомеризация гексена-1 (60 °С, 4 ч).¹

Эксп	ММАО-12 экв.	R_2AlX экв.	Гексен-1 конв., %	Распределение продуктов (масс. %) ²					
				2-С6	С12	С18	С24	С30	Высшие олигомеры
1	200	0	99	1.7	53.8	13.2	5.3	3.2	21.7
2	100	0	98	1.9	69.5	7.5	3.8	2.4	14.1

3	50	0	96	2.0	75.1	6.9	3.1	1.6	7.7
4	20	0	93	2.0	77.8	5.2	2.3	1.1	4.8
5	10	0	97	3.4	82.3	5.9	1.5	0.3	3.6
6	5	0	95	3.8	81.6	5.4	1.3	0.3	2.6
7	10	Me ₂ AlCl, 1	98	3.6	87.4	3.2	1.1	0.3	2.5
8	10	Et ₂ AlCl, 1	88	3.6	78.1	2.9	1.0	0.3	2.2
9	10	Et ₂ AlCl, 2	97	3.8	85.7	3.3	1.2	0.4	2.7
10	10	Et ₂ AlCl, 5	59	2.0	53.2	1.1	0.3	< 0.1	< 0.2
11	10	Et ₂ AlCl, 10	31	0.6	29.1	0.3	< 0.1	< 0.1	< 0.2
12	10	Me ₃ Al, 2	61	0.9	36.6	9.6	3.3	1.4	9.2
13 ³	10	10	99	2.8	88.8	3.2	1.4	0.6	2.1

¹ Активация 20 экв ТИБА с последующим добавлением ММАО-12 и R₂AlCl. ² Данные ГЖХ, содержание высших олигомеров определяли взвешиванием остатка после упаривания при 250 °С и 0.1 мм.рт.ст. ³ Олигомеризация в присутствии молекулярного водорода (1 атм).

Мы продолжили исследования селективной димеризации сравнительным изучением каталитической активности комплексов **1** и **6**, а также их диметильных производных **21** и **22** в димеризации/олигомеризации октана-1, активированных ММАО-12 и перфторарилборатом [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] (NB^F) с алюминийорганическими компонентами и без них, в отсутствие и в присутствии молекулярного водорода. (Таблица 15). В ходе исследований молекулярная структура комплекса **22** была доказана методом РСА (рис. 12).

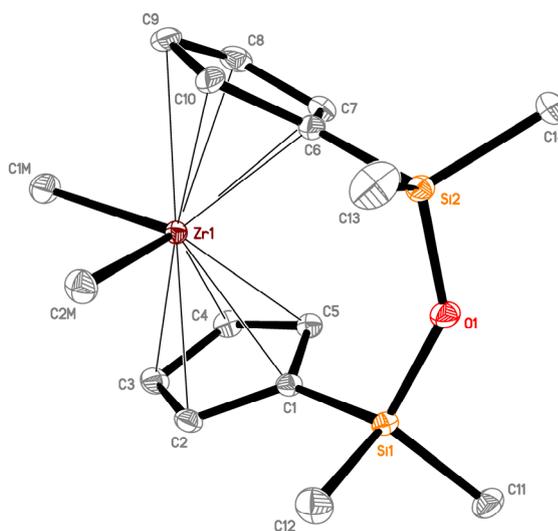


Рис 12. Молекулярная структура **22**

Таблица 15. Результаты экспериментов по олигомеризации октана-1 (в качестве активатора использованы 10 экв. ММАО-12 или 1.5 экв [Me₂NHPh][B(C₆F₅)₄] (NB^F)).

Эксп.	Пре-кат.	ТИБА /Zr	Активатор	[Акт]/[Прекаст]	H ₂	Конв. %	Содержание олигомеров в продуктах р-ции (мас. %)			
							C16	C24	C32	C40
1	1	20	ММАО-12	10	–	85	88.8	9.2	2.1	–
2	1	20	ММАО-12 +1 экв. Et ₂ AlCl	10	–	74	90.3	7.8	1.9	–
3	1	20	ММАО-12	10	1	84	92.0	6.7	1.3	–

4	1	20	MMAO-12	200	бар	–	68	77.6	15.1	5.4	1.9
5	1	20	NB ^F	1	бар	–	53	81.6	13.2	4.2	1.0
6	1	20	NB ^F	1	бар	1	70	84.6	11.6	3.3	0.5
7	21	–	MMAO-12	10	бар	–	47	88.7	8.6	2.6	–
8	21	–	MMAO-12 +1 экв. Et ₂ AlCl	10	бар	–	60	93.4	5.6	1.0	–
9	21	–	NB ^F	1	бар	–	14	78.2	17.7	4.0	–
10	21	20	NB ^F	1	бар	–	8	75.2	18.9	5.8	–
11	21	–	NB ^F +1 экв. Et ₂ AlCl	1	бар	–	7	90.7	8.2	1.0	–
12	21	20	NB ^F	1	бар	1	18	72.3	16.8	9.2	1.7
13	6	20	MMAO-12	10	бар	–	82	92.4	7.1	0.5	–
14	6	20	MMAO-12 +1 экв. Et ₂ AlCl	10	бар	–	79	96.3	3.5	0.2	–
15	6	20	MMAO-12	10	бар	1	86	92.3	7.2	0.5	–
16	6	20	MMAO-12	200	бар	–	70	78.1	15.8	5.7	0.4
17	6	20	NB ^F	1	бар	–	68	67.7	23.3	7.6	1.4
18	6	20	NB ^F	1	бар	1	85	82.2	13.6	3.4	0.8
19	22	–	MMAO-12	10	бар	–	65	58.4	25.1	11.5	5.0
20	22	–	MMAO-12 +1 экв. Et ₂ AlCl	10	бар	–	57	87.6	11.2	1.2	–
21	22	–	NB ^F	1	бар	–	60	25.2	25.2	22.9	26.7
22	22	20	NB ^F	1	бар	–	13	47.4	21.7	15.6	15.2
23	22	–	NB ^F +1 экв. Et ₂ AlCl	1	бар	–	38	70.3	22.1	6.3	1.3
24	22	–	NB ^F	1	бар	1	73	48.3	26.0	14.6	11.1

Цель исследования состояла в том, чтобы сравнить влияние различных активаторов (MMAO-12 или NB^F), триалкилалюминия (ТИБА), R₂AlCl и H₂ на скорость реакции, распределение олигомеров и молекулярную структуру продуктов реакции. Кроме того, мы попытались интерпретировать и визуализировать результаты экспериментов по олигомеризации, используя DFT моделирование (M-06x/DGDZVP, в газовой фазе при 298.15 К).

Для комплекса **1** в присутствии Et₂AlCl (таблица 15, эксп. 2) селективность образования 7-метилпентадекана возрастала при незначительном снижении каталитической активности. В присутствии молекулярного водорода (табл. 15, эксп. 3) мы зафиксировали увеличение селективности димеризации по сравнению с экспериментом 1 (табл. 15). Когда использовали 200 экв. MMAO-12 (табл. 15, эксп. 4), селективность образования димера была ниже. Замена MMAO-12 на NB^F привела к значительному снижению каталитической активности. С точки зрения селективности образования димеров результаты этих экспериментов были похожи на результаты олигомеризации 1-октена в присутствии 200 экв. MMAO-12. Для **6** были обнаружены похожие закономерности.

21 и **22** продемонстрировали качественно различное поведение. Активированные MMAO-12 (таблица 15, эксп. 7 и 19, соответственно), диметильный комплекс с SiOSi-

мостиком оказался катализатором олигомеризации в отличие от Cr_2ZrMe_2 , который был умеренно селективным катализатором димеризации. Добавление Et_2AlCl (таблица 15, эксп. 8 и 20) приводило к увеличению селективности димеризации. Фундаментальная разница в каталитическом поведении между **21** и **22** была обнаружена в экспериментах с активатором NB^{F} : **22** в присутствии 1 экв. перфторарилбората (таблица 15, эксп. 21) катализировал образование олигомеров в близких соотношениях по массе. Добавление Et_2AlCl (таблица 15, эксп. 11 и 23) в случае с Cr_2ZrMe_2 замедляло скорость реакции, а при использовании **22**, увеличило как скорость реакции, так и селективность димеризации. Влияние молекулярного водорода с обоими цирконоценами (таблица 15, эксп. 12 и 24) было незначительным. Результаты экспериментального исследования наглядно представлены на рис. 13.

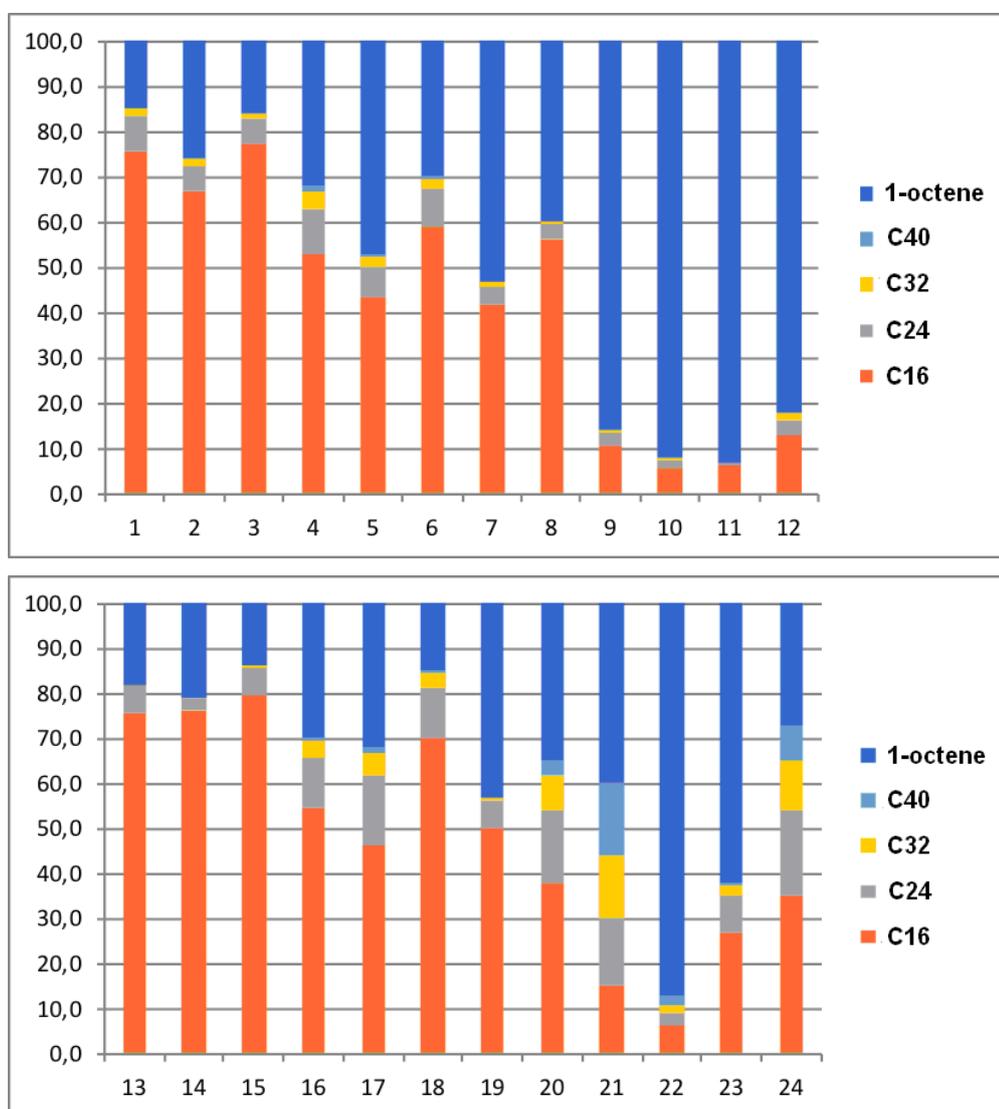


Рис 13. Распределение продуктов реакции (масс. %) и непрореагировавшего октена-1 в олигомеризации, катализируемой **1/21** (верх) и **6/22** (низ). Номера экспериментов указаны по горизонтальной оси.

В ходе теоретического исследования возможных путей превращений катионных каталитических частиц, образованных комплексами **21** и **22** и бутеном-1 в качестве модельного α -олефина, мы проанализировали традиционный моноядерный механизм, биядерный механизм (моделирование которого было выполнено ранее для пропилена) и вполне возможный механизм с участием Zr-Al₂ каталитических частиц (подобные частицы были зафиксированы ранее среди продуктов реакции цирконоценов с избытками ТИБА или диизобутилалюминийгидрида в присутствии MAO или перфторарилборатов [238, 239, 240]). Расчеты показали, что механизм с участием Zr-Al₂ каталитических частиц маловероятен. Вместе с тем, в рамках биядерного механизма нам удалось не только подтвердить полученные ранее для **1** и пропилена результаты (предпочтительность элиминирования после внедрения второй молекулы мономера), но и найти объяснение уникальной селективности катализатора на основе **6/22**. Наличие атома кислорода в трехчленном мостике этих комплексов позволило сделать допущение о возможности дополнительной координации O-Zr. Расчет показал, что такая координация энергетически выгодна, и процессы внедрения олефина и обрыва цепи следует рассматривать с учетом этой координации (рис. 14). Расчет показал, что присутствие алюминийорганического фрагмента компенсирует потерю энергии при разрыве связи Zr-O за счет образования связи Al-O, что существенно снижает энергию переходного состояния образования димера.

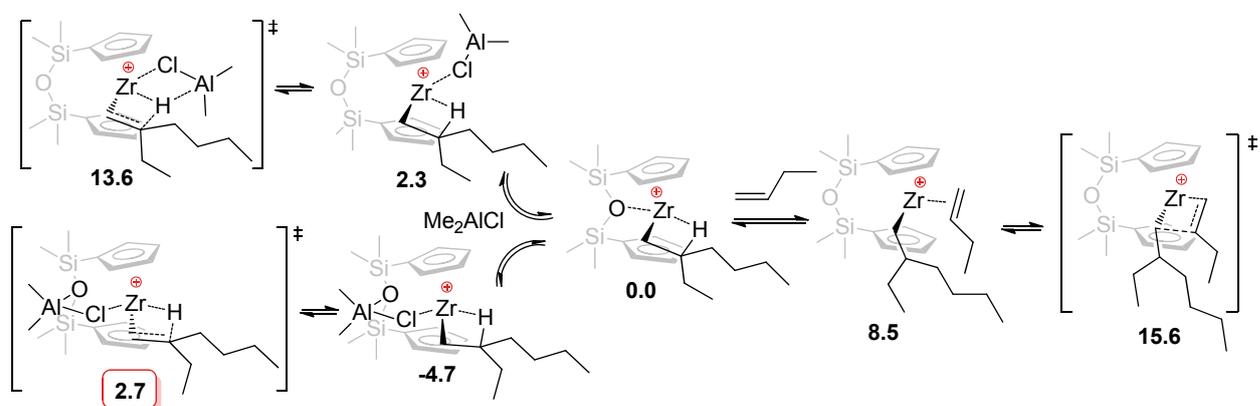


Рис 14. Ключевые интермедиаты и переходные состояния селективной димеризации бутена-1 при катализе **6/22**. Величины относительных свободных энергий приведены в ккал/моль.

3.2. Поиск эффективных катализаторов олигомеризации α -олефинов.

Анализ научной периодики и патентной литературы показал, что в цирконоцен-катализируемой олигомеризации α -олефинов обычно образуются либо димеры, либо олигомеры, характеризующиеся широким ММР. Реакция зачастую сопровождается изомеризацией исходных α -олефинов с образованием 2-алкенов, а также восстановлением α -

олефинов до *n*-алканов по механизму гидроалюминирования, которому способствуют высокие соотношения Al/Zr. Целью нашего исследования являлся поиск эффективного катализатора олигомеризации, обеспечивающего преимущественное образование продуктов, характеризующихся DP_n в интервале 3–10. С учетом того, что современные полиолефиновые моторные масла (ПАО) используют в качестве основы тримеры–пентамеры α -олефинов, увеличение выхода соответствующей олигомерной фракции являлось приоритетной задачей.

3.2.1. Сравнительное исследование каталитической активности цирконоценов в олигомеризации гексена-1.

В сравнительных исследованиях каталитической активности широкого круга цирконоценов (рис. 15) мы использовали двухстадийный метод активации, успешно примененный при поиске катализатора димеризации. Результаты представлены в таблице 16. Молекулярная структура комплекса **24** была доказана с использованием РСА (рис. 16).

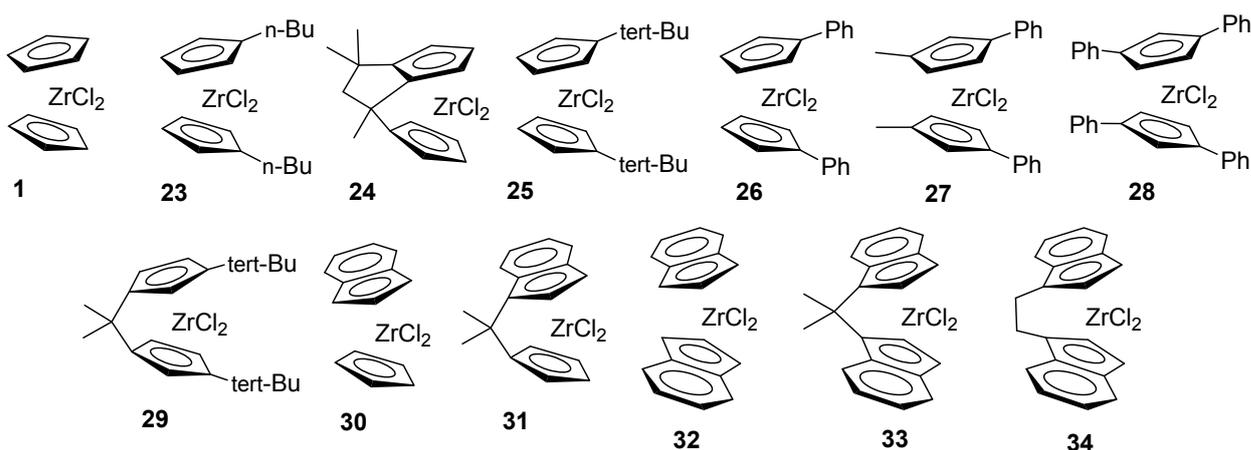


Рис. 15. Структурные формулы цирконоценов, исследованных в качестве прекатализаторов олигомеризации α -олефинов при соотношении $Al_{MAO}/Zr = 10$.

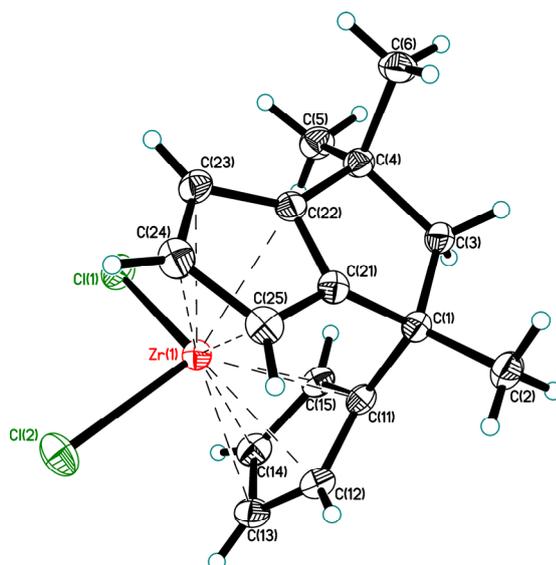


Рис 16. Молекулярная структура комплекса 24.

Комплексы **23** и **24** продемонстрировали наилучшие характеристики и были исследованы в олигомеризации гексена-1, октена-1 и децена-1 с целью оптимизации выходов низкомолекулярных олигомеров α -олефинов (таблица 16). Однако при использовании этих цирконоценов удалось достичь не более чем 40% выходов низших олигомеров ($DP_n = 3-5$).

Таблица 16. Цирконоцен-катализируемая олигомеризация гексена-1 при $Al_{MMAO-12}/Zr = 10$ (4 ч, 60 °C, без растворителя).

Эксп.	Пре-кат.	Конв. через 4 ч, %	α ¹⁾	ГЖХ, % олигомеров в смеси через 4 ч, для DP_n :				% компонентов, аппроксимация для 100% конверсии					Димер / низш. олиг.
				2	3	4	5	% DP_n 2-5 олиг.	% димер	% DP_n 3-5 (низшие) олиг.	% 2-алкены/алканы	% ост.	
1	1	97	0.11	79.7	10.1	1.5	0.3	94.0	81.8	12.2	3.4/~2 ²⁾	~1 ²⁾	6.70
2	23	85	0.55	29.8	12.7	9.3	8.3	70.8	35.1	35.7	7.2/~2 ²⁾	~20 ²⁾	0.98
3	24	98	0.41	40.3	14.2	7.7	6.9	70.4	41.1	29.3	2.4/~3 ²⁾	~24 ²⁾	1.40
4	25	16	0.44	6.4	2.4	1.4	1.0	70.0	40.0	30.1	8.8/~2 ²⁾	~19 ²⁾	1.33
5	26	92	0.38	32.4	16.0	8.1	4.2	66.0	35.2	30.8	1.2/~2 ²⁾	~31 ²⁾	1.14
6	27	72	0.81	5.4	7.1	7.7	9.8	41.7	7.5	34.2	1.4/~2 ²⁾	~55 ²⁾	0.22
7	28	<2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	29	89	Полимер (изотактический); $M_n = 3\ 730$, $D_M = 3.76$										
9	30	95	0.50	21.3	13.7	9.2	7.8	54.7	22.4	32.3	4.6/~2 ²⁾	~39 ²⁾	0.69
10	31	94	0.52	19.2	12.6	8.8	7.6	51.3	20.4	30.9	6.4/~2 ²⁾	~40 ²⁾	0.66
11	32	88	Полимер (атактический); $M_n = 2\ 140$, $D_M = 1.82$										
12	33	94	Полимер (изотактический); $M_n = 9\ 120$, $D_M = 1.79$										
13	34	92	Полимер (изотактический); $M_n = 3\ 110$, $D_M = 2.73$										

¹⁾ α = мольное соотношение тетрамер/тример, фактор распределения Флори-Шульца. ²⁾ Определение точного содержания гексана в реакционной смеси затруднено, т.к. в реакции использован р-р ТИБА в гексане.

При поиске перспективных катализаторов олигомеризации α -олефинов мы учли тот факт, что цирконоцены на основе лигандов, содержащих конденсированные донорные гетероциклические фрагменты – так называемые "гетероцены" – демонстрируют высокую термическую стабильность и производительность даже при низких соотношениях Al_{MAO}/Zr . Мы предположили, что в олигомеризации α -олефинов может быть эффективно использован гетероаналог бис-инденильного комплекса **32** – цирконоцен **35** (схема. 35). Исследование комплекса **35** и сравнение его с классическими цирконоценами выявило ряд закономерностей. В первую очередь, **35** обладал высокой термической стабильностью, сохраняя активность даже при 120 °С в отличие от традиционных бис-циклопентаденильных комплексов, для которых уже при 80–90 °С наблюдается снижение активности. Кроме того, образование побочных продуктов – изомерных алкенов – при катализе **35** было минимальным. Олигомеризация в атмосфере водорода при повышенной температуре в присутствии **35** (Таблица 17, эксп. 12–25) позволила достичь высоких выходов олигомеров октена и децена с потерями ~5% на восстановление мономера и ~15% на образование высокомолекулярных олигомеров. Качественное отличие в каталитическом поведении **35** от **23** и **24** иллюстрирует рис. 17.

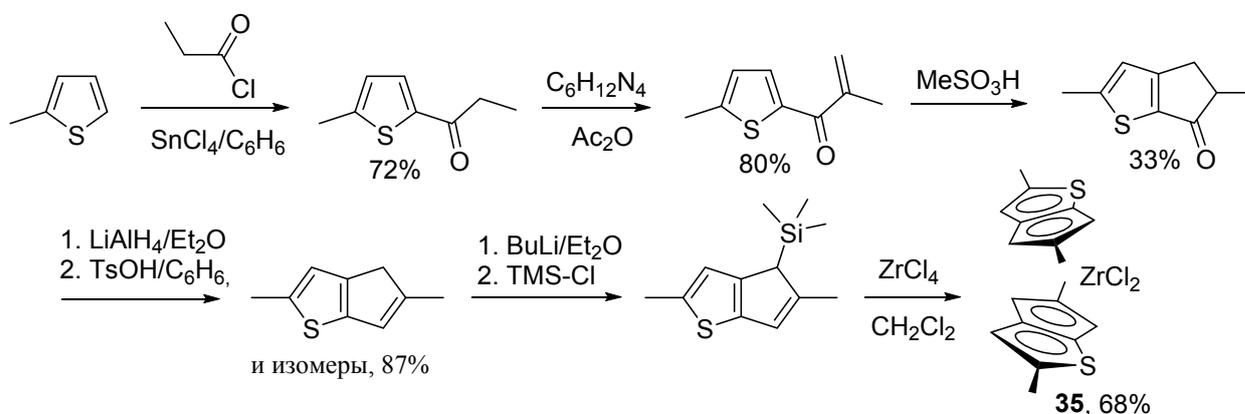


Схема. 35. Синтез цирконоцена **35**

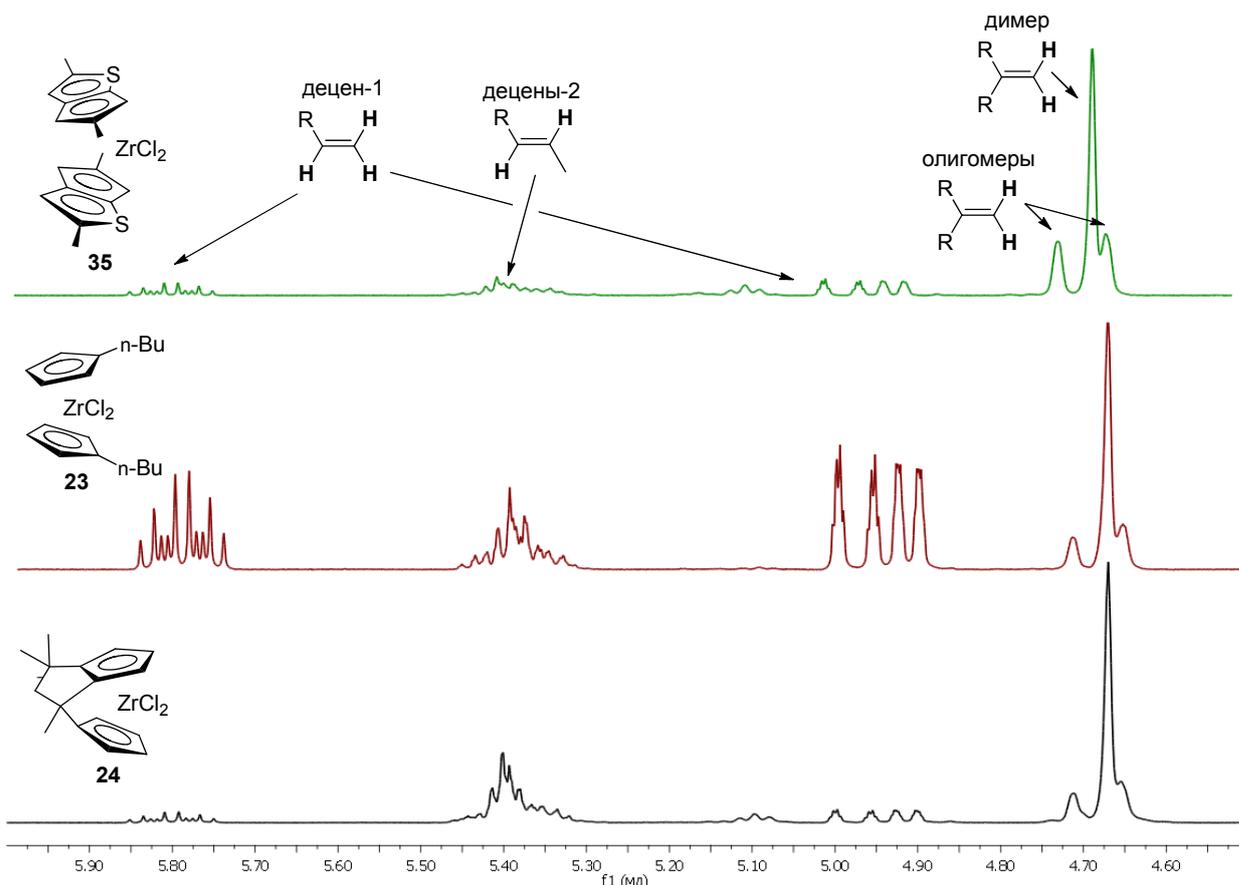


Рис. 17. Спектры ЯМР ^1H реакционных смесей олигомеризации децена-1 (4 ч, 100 °С, эксп. 5, 11, 23).

Таблица 17. Эксперименты по оптимизации синтеза олигомеров α -олефинов с использованием цирконоциенов **23**, **24** и **35**. (Н – гексен-1, О – октен-1, D – децен-1, C7 – гептан).

Run	Кат.	α -олефин, р-ль	Т, °С	H ₂	Конв. через 4 ч, %	ГЖХ, %, олигомеров в смеси через 4 ч, для DP _n :				% P _n 2-5 олигомеры,	% димера,	% P _n 3-5 (низшие) олигомеры	% алкены-2/алканы	% ост.	Димер/ Низшие олиг.
						2	3	4	5						
1	23	H	60	-	85	29.8	12.7	9.3	8.3	70.8	35.1	35.7	7.2/~2	20.0	0.98
2		H	60	1	99	50.1	16.3	8.5	5.5	81.2	50.6	30.7	0.3/~8	10.5	1.65
3		O	60	-	83	33.0	13.1	9.0	10.9	76.6	39.8	39.8	7.0/2.6	10.8	1.00
4		D	60	-	72	27.5	14.3	11.0	n.d.	73.3	38.2	35.0	7.2/2.4	17.1	1.09
5		D	100	-	69	27.9	16.2	8.7	n.d.	76.4	40.4	36.1	11.2/3.1	9.7	1.12
6	24	H	60	-	98	40.3	14.2	7.7	6.9	70.4	41.1	29.3	2.4/~3	24.2	1.40
7		H+C7	60	-	96	40.3	14.2	8.0	7.8	73.2	42.0	31.2	2.7/~3	21.1	1.35
8		H+C7	60	-	98	33.7	14.2	10.1	9.8	68.4	34.0	34.4	2.4/~2	27.5	0.99
9		O	60	-	97	35.2	14.6	9.2	7.4	68.5	36.3	32.2	2.0/0.6	28.9	1.13
10		D	60	-	96	29.0	17.4	14.3	n.d.	63.3	30.2	33.1	1.4/0.6	34.7	0.91
11	D	100	-	86	35.6	19.5	5.6	n.d.	75.2	41.4	33.8	5.6/0.4	18.8	1.22	
12	35	H	60	-	100	9.3	6.4	5.4	5.1	26.2	9.3	16.9	0.8/~1	72.1	0.55
13		O	60	-	100	23.3	12.8	8.0	8.9	52.9	23.3	29.6	0.9/1.1	45.1	0.79
14		O	80	-	100	27.5	14.3	6.8	5.2	53.8	27.5	26.3	0.9/1.1	44.3	1.05
15		O	100	-	100	27.0	16.2	8.9	8.6	60.7	27.0	33.6	1.1/1.2	37.0	0.80
16		O+C7	100	-	97	45.5	19.4	11.0	8.2	86.7	47.0	39.8	2.2/1.8	9.3	1.18
17		O	120	-	100	44.0	19.0	8.0	4.9	76.0	44.0	32.0	1.4/1.6	21.0	1.38
18		D	100	-	93	40.5	25.1	17.2	n.d.	89.1	43.5	45.5	2.1/1.4	7.4	0.96
19		H	60	1	100	13.4	8.6	7.6	7.4	36.9	13.4	23.5	0.4/~6	56.7	0.57

20	O	100	1	100	47.4	22.9	9.9	6.9	87.1	47.4	39.7	0.8/4.1	8.0	1.20
21	O	120	1	100	51.0	21.7	8.6	5.0	86.4	51.0	35.4	1.6/2.5	9.5	1.44
22	O	100	1	100	41.0	19.1	9.6	7.2	76.9	41.0	35.9	0.3/5.1	17.7	1.14
23	D	100	1	99	44.8	29.4	11.0	n.d.	85.2	44.8	40.5	0.3/8.2	6.3	1.11
24	D	120	1	99	50.0	23.9	9.0	n.d.	83.8	50.5	33.3	0.3/6.2	9.8	1.52
25	D	100	1	86	35.6	17.9	13.0	n.d.	77.2	41.3	35.9	0.3/6.1	15.3	1.15

В ходе экспериментов по олигомеризации впервые были выделены и охарактеризованы в виде индивидуальных соединений соответствующие тримеры, тетрамеры и (для гексена-1 и октена-1) пентамеры винилиденовой структуры. Продукты гидрирования этих разветвленных олефинов представляют собой перспективные основы высококачественных смазочных материалов (см. раздел 3.4). Тем не менее, с использованием цирконоценов, **23**, **24**, **35** нам не удалось решить практическую задачу по синтезу низкомолекулярных олигомеров α -олефинов с минимизацией образования димеров. Доля образующегося димера в продуктах реакции была сопоставима с долей низших олигомеров ($DP_n = 3-5$).

3.2.2. Изучение каталитических свойств гетероценов в полимеризации октена-1.

Разработка эффективного катализатора олигомеризации олефинов требует решения фундаментальной проблемы контроля степени олигомеризации DP_n – иными словами, достижения заданного баланса между процессами роста и обрыва цепи, причем для обрыва цепи желательны механизмы β -гидридного элиминирования или переноса с образованием олигомеров винилиденовой структуры. С целью установления наиболее перспективной группы катализаторов олигомеризации мы предприняли отдельное исследование каталитического поведения гетероценов различной структуры (рис. 18) в полимеризации октена-1, с учетом молекулярно-массовых характеристик продуктов, механизма обрыва цепи и отклика на молекулярный водород.

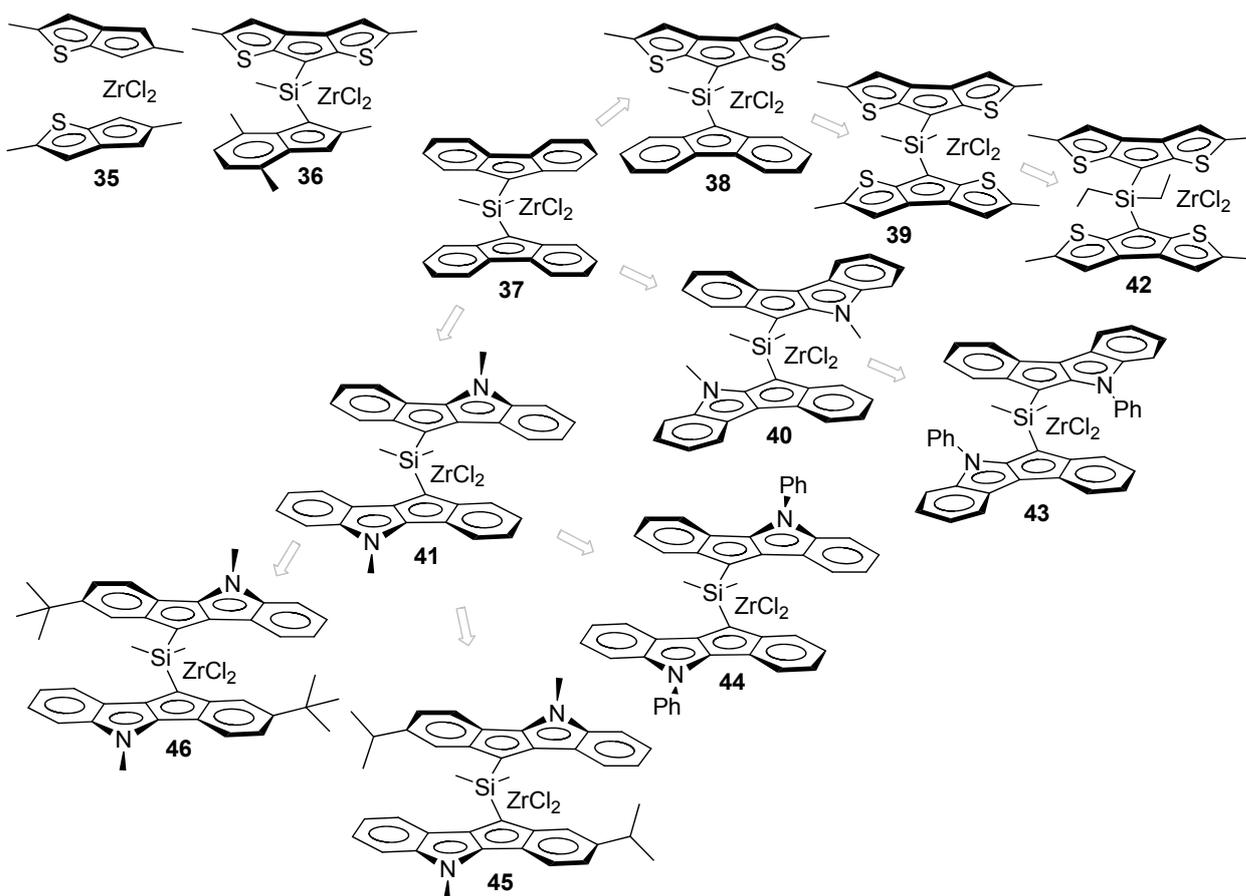


Рис. 18. Структурные формулы цирконоценов, исследованных в качестве прекатализаторов олигомеризации α -олефинов.

На первый взгляд, гетероцены являются более сложными и менее доступными катализаторами. Однако это впечатление кажущееся: в начале 2000-х годов нашей исследовательской группой были разработаны эффективные и масштабируемые подходы к гетероаналогам флуорена – дитиофеноциклопентадиенам и изомерным дигидроинденоиндолам. Последняя группа соединений интересна тем, что ее синтез, основанный на перегруппировке Фишера, не требует использования комплексных гидридов и металлоорганических соединений. Синтез гетероаналогов флуорена представлен на схеме 36, соединения **52** и **53** являются новыми.

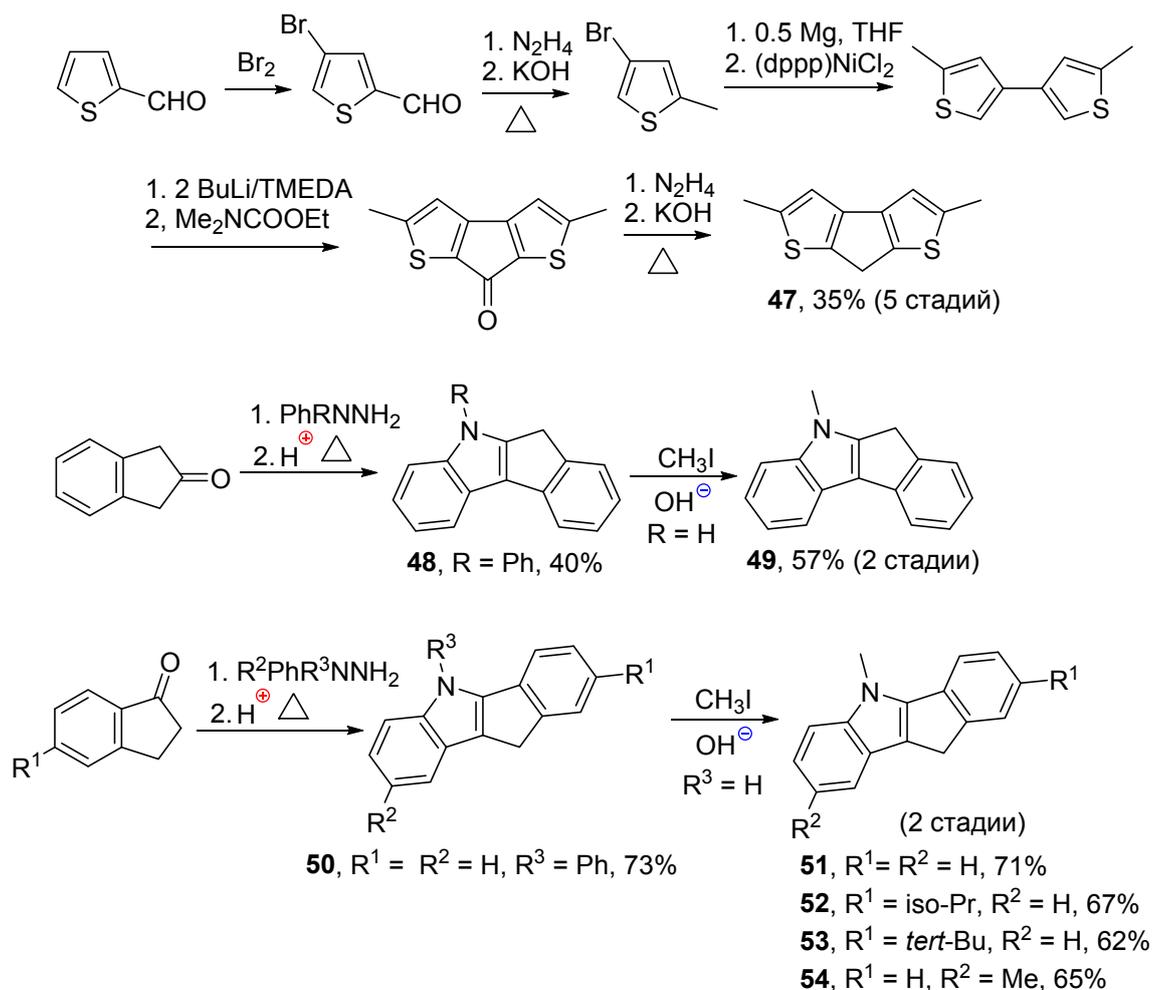


Схема 36. Синтез гетероаналогов флуорена.

Анса-лиганды с диалкилсилиленовыми мостиками и соответствующие цирконоцены были получены по обычным методикам с удовлетворительными выходами (схема 37). Комплексы на основе инденоиндолов представляют собой смеси *рац*- и *мезо*-форм, которые можно разделить дробной кристаллизацией. *Раци*-формы комплексов с $-\text{SiMe}_2-$ мостиком менее растворимы, что облегчает их выделение и очистку.

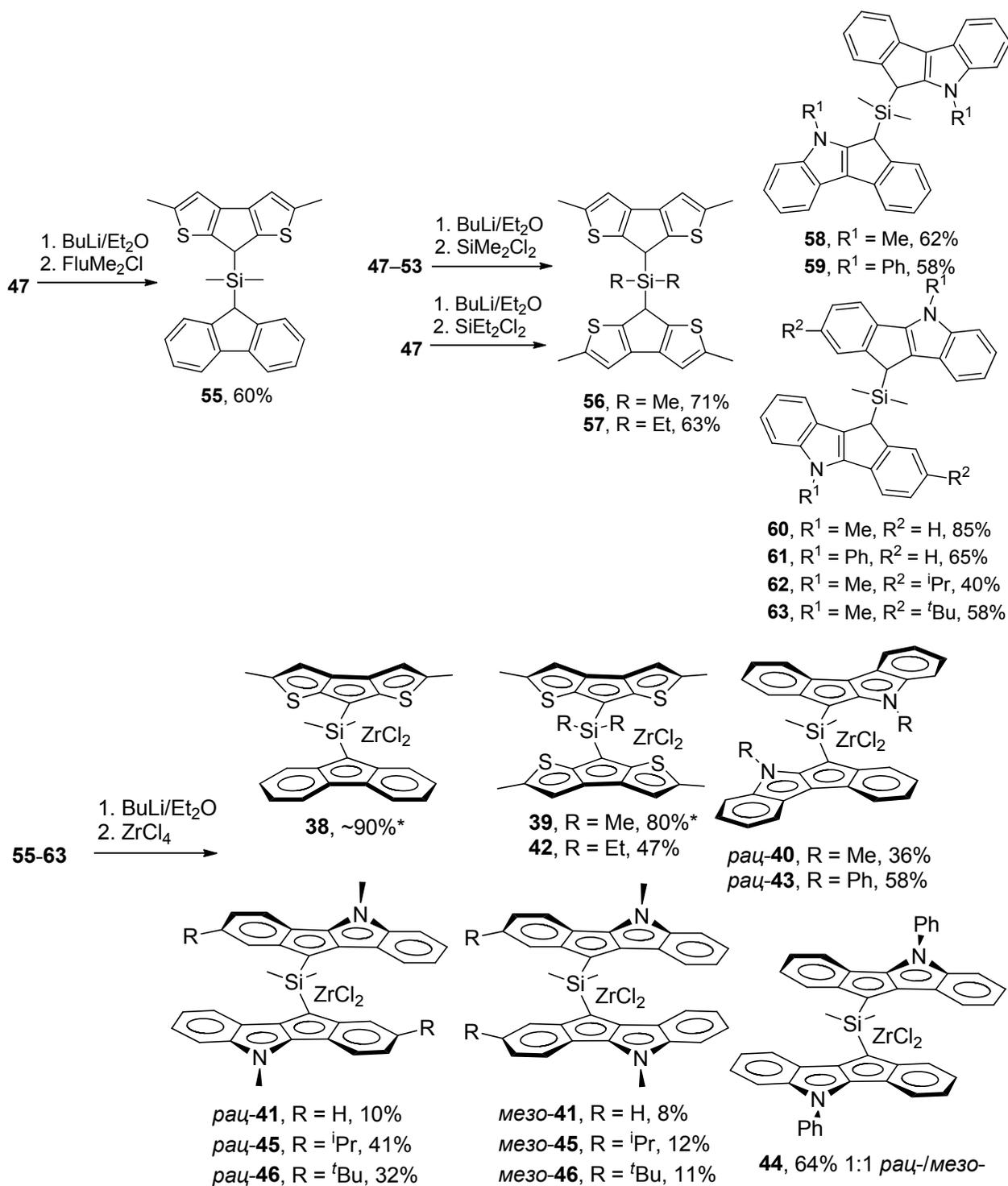


Схема 37. Синтез мостиковых лигандов и гетероценов.

Соединения **42**, **45** и **46** являются новыми, молекулярная структура **42** была подтверждена РСА (рис. 19). Помимо **42**, с использованием РСА мы исследовали кристаллическую и молекулярную структуру изомерных комплексов **43** и **44** (рис. 19). Сравнение молекулярных структур **42–44** с молекулярной структурой бис-флуоренильного комплекса сравнения **37** не выявило существенных отклонений в геометрии.

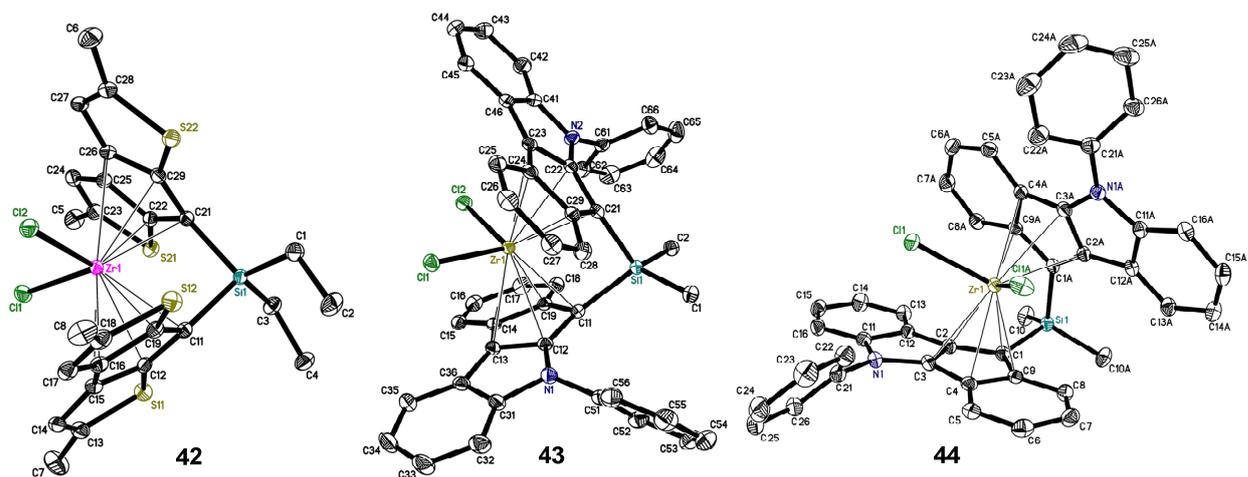


Рис. 19. Молекулярная структура гетероценов 42–44.

Комплекс сравнения **37** и гетероцены **36**, **38–46** были активированы последовательно 50 экв. ТИБА и 10 экв ММАО-12, полученные катализаторы были исследованы в полимеризации октена-1 при соотношении мономер/ Zr $5 \cdot 10^4$ в отсутствие и в присутствии молекулярного водорода (1 атм). Результаты экспериментов представлены в таблице 18. Помимо величин конверсии мономера и молекулярно-массовых характеристик полимерных и олигомерных продуктов, в таблицу включены результаты исследования механизмов потери цепи для каждого комплекса.

Известные механизмы обрыва растущей полиолефиновой цепи при цирконоценовом катализе представлены на схеме 38. Для идентификации обрыва цепи через $Zr-Al$ перенос реакционные смеси последовательно подвергали обработке молекулярным кислородом и гидролизу. Анализ спектров 1H ЯМР позволил установить механизмы обрыва цепи для всех исследуемых цирконоценов в отсутствие и в присутствии молекулярного водорода. Концевой группе $-CH_2OH$ соответствовал сигнал при ~ 3.5 м.д. Винилиденовым концевым группам $>C=CH_2$ соответствовал характерный сигнал при 4.65–4.80 м.д., винильным группам $-CH=CH_2$ – характерные мультиплеты при 4.95–5.05 м.д. (2H) и 5.70–5.85 м.д. (1H), трехзамещенным фрагментам $>C=CH-$ – сигнал при 5.10–5.20 м.д., внутренней двойной связи $-CH=CH-$ – сигнал при 5.30–5.40 м.д. Гидрогенолиз Zr -алкильных интермедиатов (схема 38, путь H) приводил к образованию концевой группы $>CH-CH_3$, имеющей характерный сигнал при 0.82 м.д.. Для оценки вклада пути H в обрыв цепи мы с помощью ЯМР спектроскопии рассчитали молекулярную массу образованного полимера используя следующую формулу:

$$M_n^{NMR} = M_{olefin} \times IE(CH_3 + CH_2 + CH) / (n_H \times (0.5IE_A + 0.5IE_B + 0.33IE_C + IE_D + 0.5IE_E)),$$

где M_{olefin} – молекулярная масса олефина (112.21 Да для октена-1), $IE(CH_3 + CH_2 + CH)$ – сумма интегральных интенсивностей насыщенных фрагментов полиолефинов, n_H число

атомов водорода в молекуле α -олефина (16 для октена-1), IE_A , IE_B , IE_C , IE_D , and IE_E – интегральные интенсивности концевых групп, образующихся в ходе реакций А–Е.

В присутствии водорода образуется частично насыщенный полимер. Долю ненасыщенных молекул оценивали по остаточной ненасыщенности (RU), рассчитанной по следующей формуле:

$$RU = (1 - (M_n^{NMR} - M_n^{SEC})/M_n^{NMR}) \times 100\%,$$

где M_n^{SEC} – молекулярная масса полимера, определенная с помощью ГПХ.

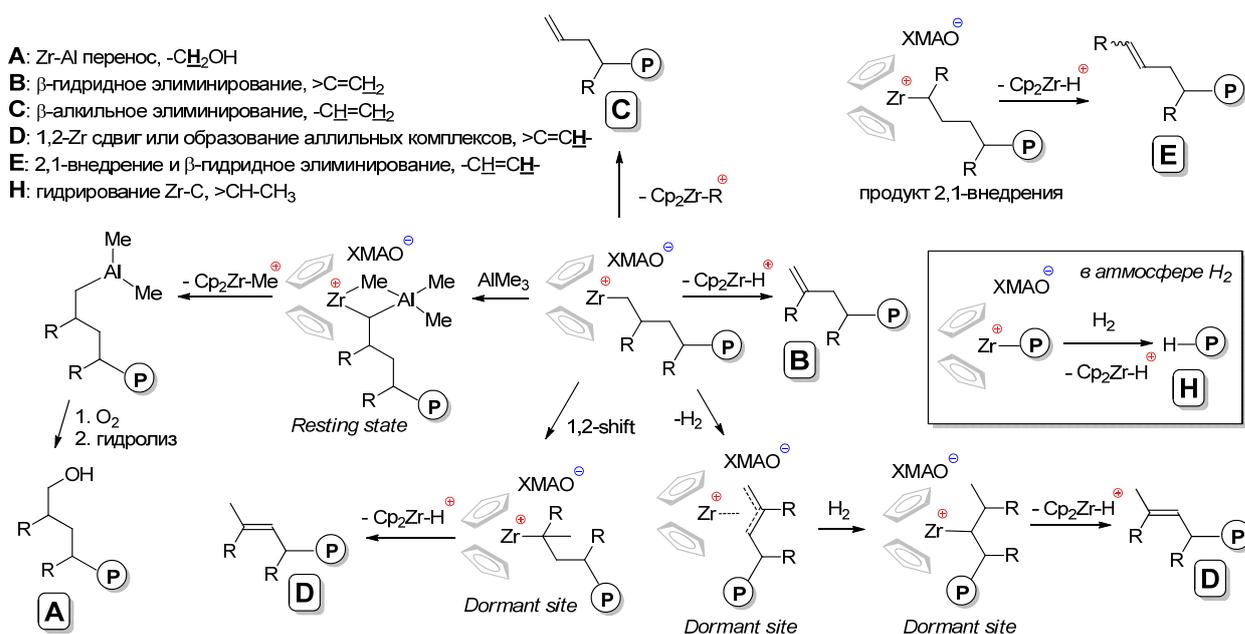


Схема. 38. Традиционные механизмы потери полиолефиновой цепи с образованием спектрально идентифицируемых концевых групп (путь А–Е) и насыщенных полиолефинов (путь Н).

Таблица 18. Результаты полимеризации октена-1. (в среде мономера, 50 экв. ТИБА, 10 экв. ММАО-12, 60 °С, $[\text{октен-1}]/[\text{Zr}] = 5 \cdot 10^4$).

Эксп.	Кат.	H ₂ , бар	Время реакции, ч	Конв., %	$M_n^{SEC} \cdot 10^3$	\bar{D}_M	RU, %	Механизм обрыва цепи
Полимеризация в атмосфере аргона								
1	36	0	1	80	74.0	2.8	1	aB
2	37	0	4	22	65.4	3.0	2	BC
3	38	0	4	15	74.6	3.6	0	aBc
4	39	0	4	32	138.9	3.2	0	A
5	40	0	1	79	44.0	2.4	0	Ab
6	41	0	4	10	98.2	2.6	2	Ab
7	41	0	24	14	241.4	2.8	–	Ab
8	41	0	48	30	890.0	1.2	–	Ab
9	42	0	4	82	69.6	3.6	6	Ab
10	43	0	4	60	41.4	2.7	4	aB
11	44	0	4	2	–	–	–	Bd
12	44	0	48	22	52.4	2.2	0	aBd
13	45	0	4	15	54.8	2.3	0	aB

14	46	0	4	35	87.5	3.5	0	AB
Полимеризация в атмосфере водорода								
15	36	1	1	82	30.0	2.2	17	Ab
16	37	1	4	12	31.7	2.3	69	bC H
17	38	1	4	10	30.4	2.4	87	aBc H
18	39	1	4	78	17.3	2.9	70	aBC H
19	40	1	4	83	53.4	2.6	8	AB
20	41	1	4	73	7.3	3.0	61	BC H
21	42	1	4	83	34.3	2.4	91	abC H
22	43	1	4	84	17.9	2.2	0	BCde
23	44	1	4	48	2.8	3.2	74	ABC H
24	45	1	4	72	5.6	3.2	69	BC H
25	46	1	4	70	6.9	2.8	72	Bcd H

Индено[1,2-*b*]индолные комплексы **41**, **44-46** имели высокую чувствительность к молекулярному водороду: многократное увеличение каталитической активности наблюдалось даже при давлении водорода в 1 атм, рост активности сопровождался существенным (более чем на порядок) снижением молекулярной массы полимера. Не менее эффективным инструментом контроля DP_n являлась температура проведения олигомеризации (таблица 19).

Таблица 19. Полимеризация октена-1 при повышенной температуре (75 экв. ТИБА, 10 экв. ММАО-12, [октен-1]/[Zr] = $5 \cdot 10^4$).

Эксп.	Кат.	T, °C	H ₂ , бар	Время реакции, h	Конв., %	$M_n \cdot 10^3$ SEC	D_M	RU, %	Механизм обрыва цепи ^{c)}
1	37	80	1	4	18	24.4	2.1	56	B H
2	37	100	1	4	13	19.6	1.8	32	B H
3	37	120	1	4	10	10.6	2.0	12	B h
4	39	80	1	4	75	12.3	2.8	75	aBcde h
5	39	100	1	4	78	5.3	3.8	23	aBcde h
6	39	120	1	4	80	3.9	2.8	21	BCde h
7	40	80	1	1	78	47.0	2.0	0	aBc
8	40	100	1	4	82	19.6	3.7	4	aBc
9	40	120	1	4	84	29.8	2.5	0	aBc
10	41	80	1	2	85	9.7	2.1	29	ABC h
11	41	100	1	2	80	4.5	1.7	13	BCd
12	41	120	1	2	82	4.5	1.6	2	BCd
13	43	80	1	1	84	11.6	1.8	–	B 18% димер
14	43	100	1	1	84	4.5	2.3	–	Bf 40% димер
15	43	120	1	1	86	5.5	2.6	–	bF 60% димер
16	44	80	1	2	52	3.9	3.3	54	ABC H
17	44	100	1	2	76	3.8	2.0	42	aBC h
18	44	120	1	2	72	3.1	2.6	20	aBC h

Каталитическая активность комплекса сравнения **37** при увеличении температуры снижалась. Активность **39 – 44** с увеличением температуры оставалась на прежнем уровне с закономерным снижением M_n . Значимый результат был получен для комплекса **43**: при

повышенной температуре полимеризации был обнаружен новый тип обрыва цепи с образованием ненасыщенных фрагментов $-C(Me)=CHCH_2-$ (рис. 20).

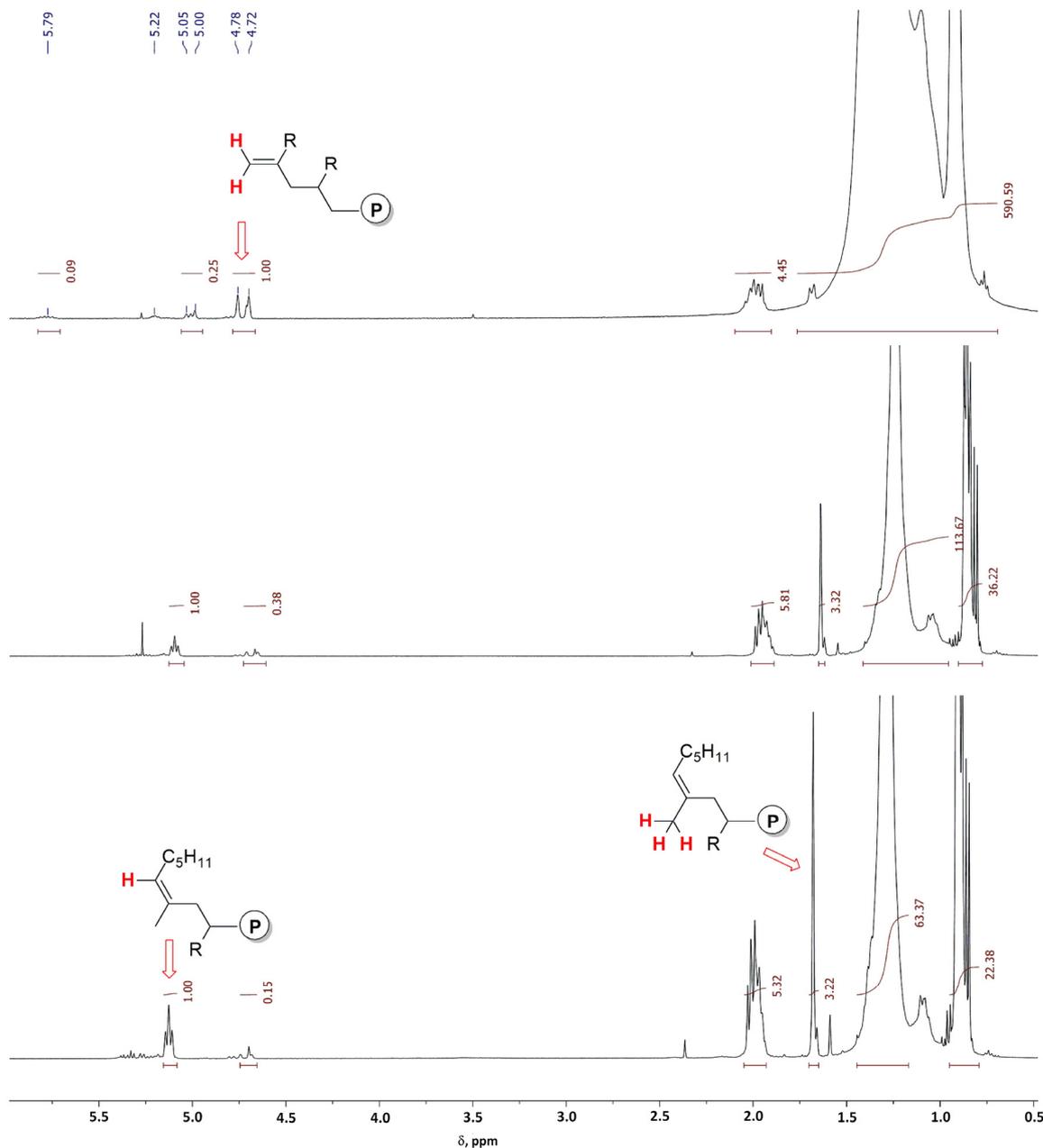


Рис. 20. 1H ЯМР спектры поли(октонов-1), полученных в ходе экспериментов в присутствии водорода с использованием комплекса **43** при 60 (верх), 100 (середина) и 120 °C (низ). С16 фракция удалена в вакууме.

Образование этого фрагмента можно объяснить протеканием термической перегруппировки через аллильный интермедиат (схема. 39).

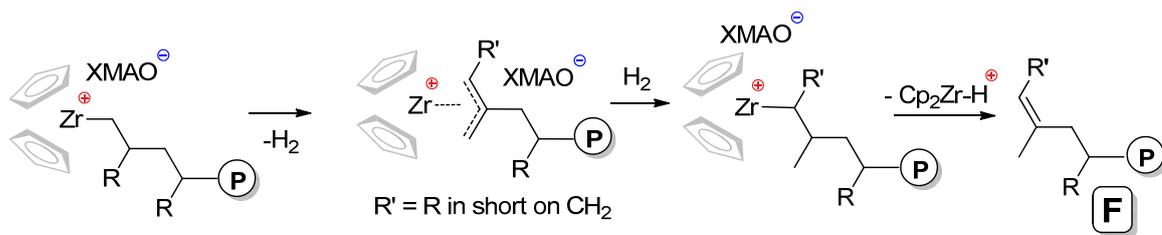


Схема 39. Возможный механизм образования фрагмента $-\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}_2-$

3.2.3. Гетероцены с диметиленовым мостиком – эффективные катализаторы олигомеризации.

Полученные результаты позволили нам сделать вывод о том, что комплексы циркония на основе индено[1,2-*b*]индола термически устойчивы и характеризуются высокой активностью в среде молекулярного водорода. С целью поиска наиболее эффективных катализаторов олигомеризации мы решили расширить круг исследуемых соединений на основе дигидроиндено[1,2-*b*]индола заменой $-\text{SiMe}_2-$ мостика на диметиленовый мостик. Исходя из замещенных дигидроиндено[1,2-*b*]индолов **51**, **53** и **54** мы синтезировали мостиковые лиганды **64–66** и соответствующие гетероцены **67–69** (схема 40). В отличие от комплексов с $-\text{SiMe}_2-$ мостиком, для гетероценов с диметиленовым мостиком менее растворимыми являются *мезо*-формы, выделенные перекристаллизацией.

В отличие от комплексов с однозвенными мостиками, геометрия которых (рац- или мезо-) легко устанавливается анализом спектров ЯМР, надежное установление структуры анса-металлоценов с диметиленовым мостиком требует использования РСА, ^1H ЯМР спектры подобных соединений мало информативны. Нам удалось получить монокристаллы гетероценов **67** и **68**, и подтвердить их молекулярную структуру (рис 21).

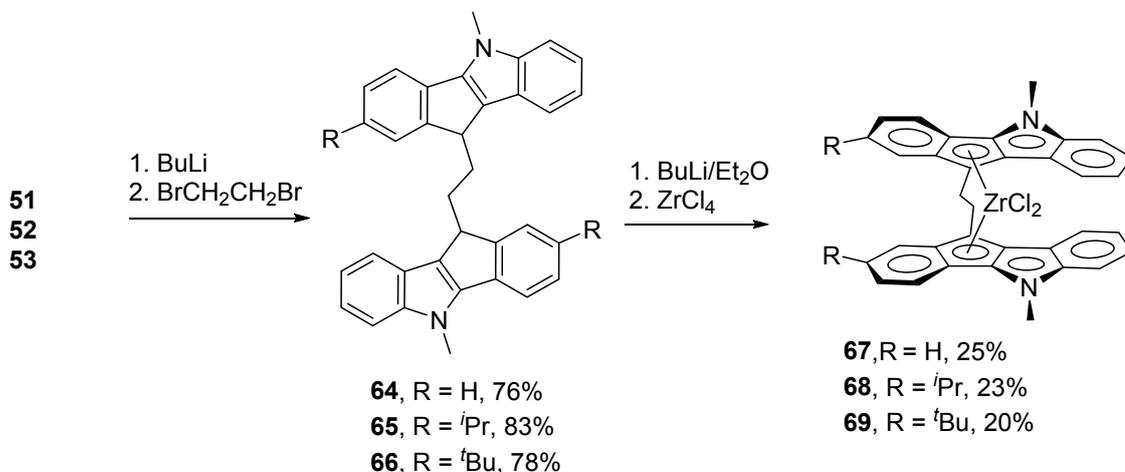
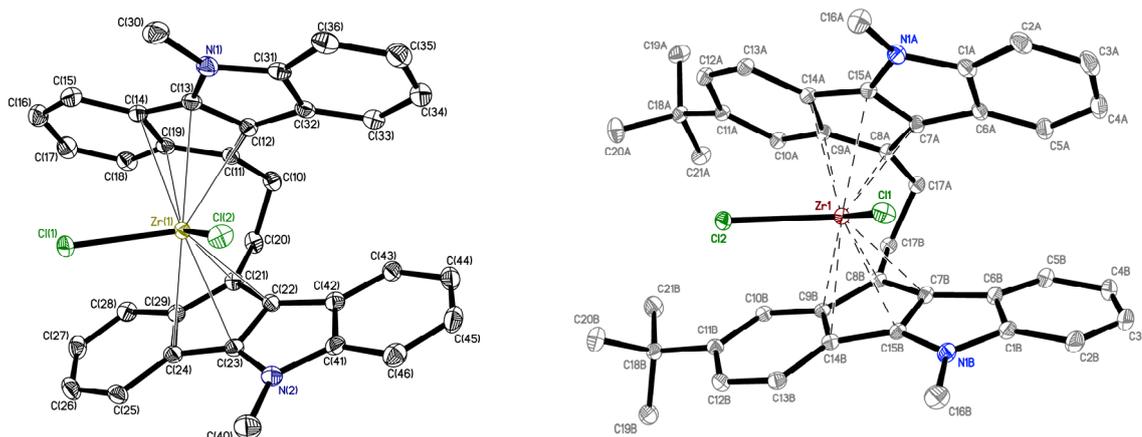


Схема 40. Синтез гетероценов **67–69**.

Рис 21. Молекулярные структуры гетероценов **67** и **69**.

В последующих экспериментах по олигомеризации в качестве мономера был выбран децен-1. Этот выбор обусловлен двумя причинами: во-первых, именно гидрированные олигомеры децена-1 обладают наилучшими вязкостными характеристиками, во-вторых, использование децена-1 позволяет исследовать реакцию в широком температурном интервале без использования реакторов высокого давления. В отличие от выполненных ранее экспериментов, в которых в качестве активатора использовался только ММАО-12, при изучении каталитических свойств **67–69** был задействован и активатор перфторарилборатного типа, а именно, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] (\text{NB}^{\text{F}})$. С учетом перспектив практического использования изучаемых процессов, эксперименты по олигомеризации проводились при соотношении $[\text{децен-1}]/[\text{Zr}] = 5 \cdot 10^5$.

Результаты представлены в таблицах 20. В ходе экспериментов было установлено, что активность гетероценов при активации NB^{F} существенно выше активности гетероценов, активированных ММАО-12. (Таблица 20). Нами также было установлено, что с использованием *мезо*-форм комплексов **45, 67–69** удается получать низшие олигомеры ($DP_n = 3–5$) с высокими выходами ($\sim 70\%$) (Таблица 20). При этом доля димера составила лишь порядка 10%. Данный результат крайне важен с практической точки зрения: подобные величины выходов низковязких фракций ранее достигались только для продуктов кислотно-катализируемой олигомеризации (BF_3/MeOH , AlCl_3), использование традиционных цирконоценовых катализаторов не позволило достичь подобных показателей выхода.

Таблица 20. Олигомеризация децена-1 при катализе *мезо*-формами гетероценов.

Пример	Zr комп.	Актив.	T, °C	Конв. %	Общий выход олигомеров, %	Выход димера, %	Выход фракции ПАО с KV^{100} 3–10 сСт, %	IN ¹⁾
1	67	NB^{F}	90	98	92.4	9.6	70.8	0.1
2	45	NB^{F}	90	96	90.9	9.1	69.8	0.1
3	68	NB^{F}	90	98	92.8	9.4	70.4	0.1

4	69	NB ^F	90	98	93.6	8.2	71.0	0.1
5	69	NB ^F	95	95	92.1	13.4	70.6	0.1
6	69	MMAO	70	75	71.3	4.5	49.4	0.1
7	69	MMAO	80	78	74.3	6.2	55.7	0.1
8	69	MMAO	90	82	74.8	12.1	54.4	0.1

При использовании *рац*-форм комплексов **41**, **46**, **67** с активацией MMAO-12 были получены смеси преимущественно средних олигомеров децена ($DP_n = 5-10$) с выходом более 85% (таблица 21).

Таблица 21. Олигомеризация децена-1 при катализе *рац*-формами гетероценов. Активатор – MMAO-12.

Пример	Zr комп.	MAO, экв.	T, °C	Время реакции	Выход ПАО, %	$M_n \cdot 10^3$	MMP	KV^{100} , сСт	VI	IN
1	41	10	100	6	93	5.7	1.8	75	216	0.1
2	41	10	120	6	92	3.4	1.9	40	195	0.1
3	44	10	100	6	74	3.3	2.1	73	201	0.1
4	46	10	100	6	85	5.8	3.0	78	212	0.1
5	67	10	65	6	90	4.5	2.1	50	190	0.1
6	67	10	70	6	90	3.4	2.1	31	185	0.1
7	67	10	75	6	88	2.6	2.2	25	178	0.1
8	67	10	80	6	86	2.4	2.0	21	161	0.1

При использовании в качестве катализаторов смесей *рац*- и *мезо*-форм **41**, **67-69** активированных ТИБА и MMAO-12, мы получили с высокими выходами олигомерные продукты с бимодальным молекулярно-массовым распределением (таблица 22).

Таблица 22. Олигомеризация децена-1 при катализе смесями *рац*- и *мезо*-форм гетероценов.

Пример	Zr комп.	MAO	T, °C	Время реакции	Выход ПАО, %	$M_n \cdot 10^3$ (ГПХ) ^{a)}	MMP	KV^{100} сСт	VI	IN ^{b)}
1	41	10	100	6	86	5.8, 0.7	1.9, 1.5	15	234	0.1
2	67	10	80	6	89	13.0, 0.8	1.8, 1.6	56	235	0.1
3	68	10	80	6	90	12.6, 0.7	1.7, 1.5	51	238	0.1
4	69	10	80	6	90	13.0, 0.8	1.8, 1.8	18	234	0.1

Таким образом, с использованием индено[1,2-*b*]индольных комплексов нам удалось решить практическую задачу по синтезу низкомолекулярных олигомеров α -олефинов с минимизацией образования димеров. Помимо высоких показателей выходов целевых продуктов, олигомеризация с использованием гетероценов имеет фундаментальное качественное отличие от олигомеризации, катализируемой традиционными цирконоценовыми (например, бис(тетрагидроинденильными) комплексами, запатентованными компанией Exxon). На рис. 22 представлены фрагменты спектров ¹H и ¹³C ЯМР олигомеров децена-1, полученных с использованием традиционных катализаторов [124] и гетероценов. В обла-

сти 4.4–6.0 м.д. спектров ^1H ЯМР олигомеров, полученных традиционным цирконоценовым катализом, наблюдаются сигналы внутренних двойных связей $-\text{CH}=\text{CH}-$, их интегральная интенсивность сопоставима с интенсивностью сигналов винилиденовых протонов $>\text{C}=\text{CH}_2$, в то время как для продуктов гетероценового катализа сигналы, соответствующие продуктам изомеризации, имеют слабую интенсивность. Еще более существенным является различие в спектрах ^{13}C ЯМР: наличие характерных сигналов $>\text{CH}-\text{CH}_3$ фрагментов в спектре олигомеров – продуктов традиционного цирконоценового катализа – свидетельствует о протекании процессов изомеризации углеродного скелета. Катализаторами подобных процессов могут являться электрофильные частицы, образующиеся при термическом разложении катионного цирконоценового комплекса. Как можно видеть на рис. 22, для продуктов гетероценового катализа ничего подобного не наблюдается.

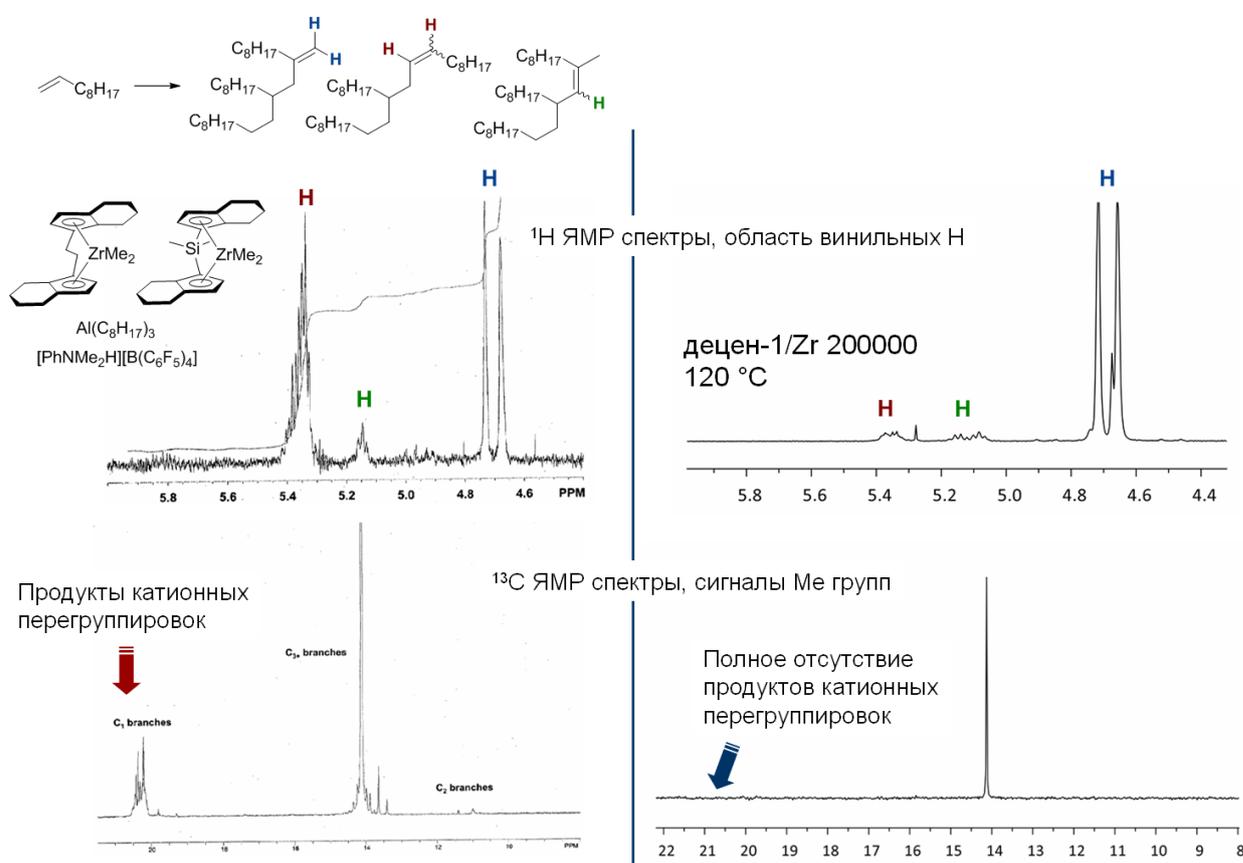


Рис. 22. Сравнение ^1H и ^{13}C ЯМР спектров продуктов олигомеризации децена-1, катализируемой тетрагидроинденильными комплексами Zr [124] и гетероценами.

3.3. Перспективы практического использования димеров α -олефинов.

Перспективным направлением исследований, направленных на решение задачи по синтезу высокомаржинальных α -олефиновых продуктов с принципиально новой молекулярной архитектурой и перспективными характеристиками, является использование мети-

леналканов – основных продуктов селективной димеризации и побочных продуктов олигомеризации α -олефинов.

Перспективы практического применения метиленалканов обусловлены их химической природой, наличием длинноцепочечного разветвления и фрагмента $>C=CH_2$, реакционные положения в котором имеют разную реакционную способность. Производные димеров α -олефинов представляют собой вещества с регулируемой липофильностью, аналоги 2-этилгексанола, 2-этилгексановой и 2-этилгексилфосфорной кислот.

С формальной точки зрения, метиленалканы являются структурными аналогами изобутилена. Однако в отличие от изобутилена реакции с участием метиленалканов осложняются изомеризацией с образованием более стабильных тризамещенных олефинов, именно эта изомеризация и затрудняет разработку эффективных и селективных методов химической модификации метиленалканов.

Перспективные направления использования димеров α -олефинов в синтезе представлены на рис. 23. Некоторые из этих направлений были реализованы в ходе наших исследований и рассмотрены ниже.

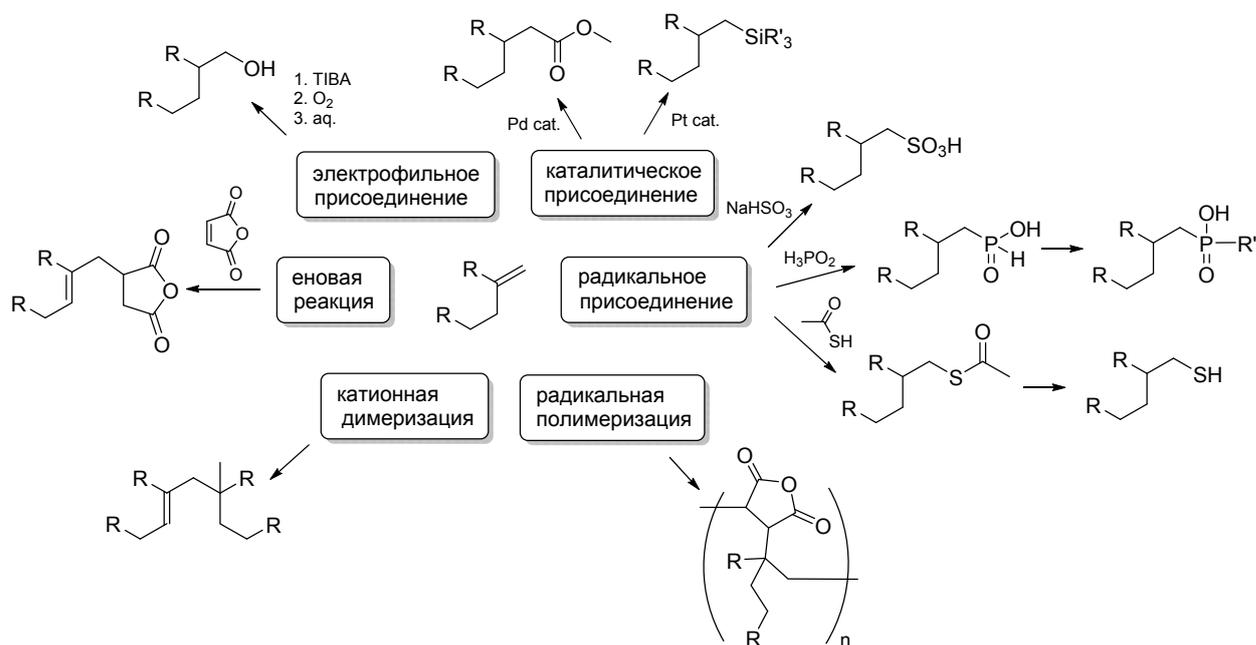


Рис 23. Перспективные направления использования димеров α -олефинов

3.3.1. Синтез и применение алкилфосфиновых и алкилфосфоновых кислот.

Мы установили, что гидрофосфинирование винилиденовых димеров α -олефинов приводит к образованию β -разветвленных моноалкилфосфиновых кислот, которые могут быть использованы для получения целого семейства производных (схема. 41).

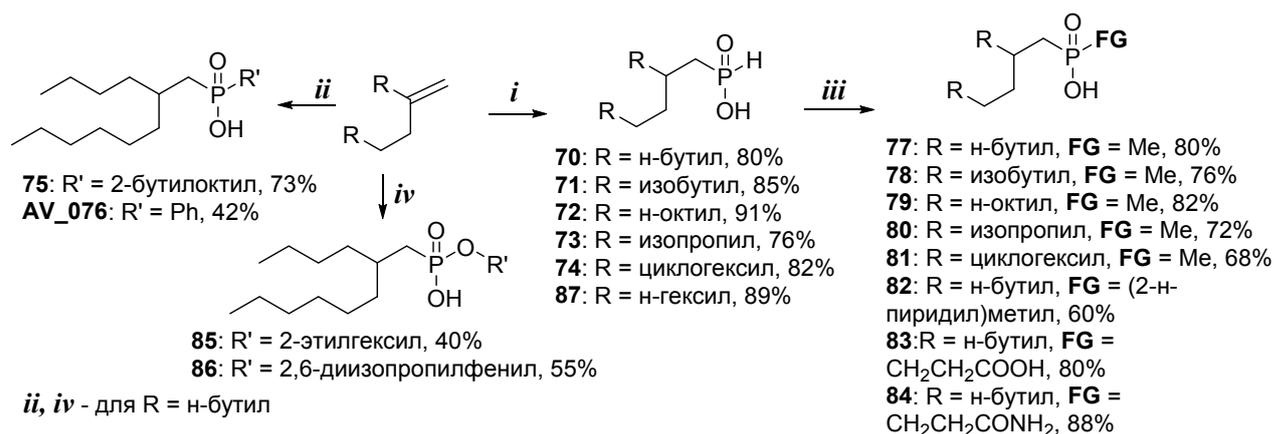


Схема 41. Синтез алкилфосфиновых кислот. *i*) 2 экв. H₃PO₂, i-PrOH, 90 °С. 3 ч, AIBN по каплям; *ii*) **70** или PhPO₃H, 145 °С. 5 ч, AIBN по каплям; *iii*) 1. TMSCl, NEt₃ в CH₂Cl₂, 2 ч; 2. RNaI или CH₂=CHCOX, 16 ч; *iv*) 1. ТИБА, 140 °С, 40 ч; 2. PCl₃, 10 экв.; 3. SO₂Cl₂, 16 ч; 4. R'OH, NEt₃ или Py, 16 ч.

Фосфиновые и фосфоновые кислоты – перспективные экстрагенты РЗЭ. К настоящему времени в качестве возможных экстрагентов РЗЭ изучено большое количество замещенных фосфатов и других фосфорорганических соединений. 6,7-Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (экстрагент P204, Рис 24) является основным промышленным экстрагентом. Основными недостатками этого легкодоступного соединения являются низкие коэффициент разделения, кислотность и гидролитическая стабильность. Фосфоновые и фосфиновые кислоты являются более гидролитически стабильными и эффективными экстрагентами по сравнению с P204. К числу этих соединений относятся моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексифосфоновой кислоты (P507) и бис (2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота (P272, рис 24), которые в настоящее время коммерциализуются.

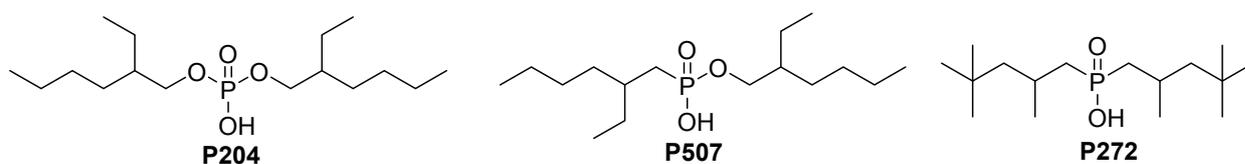


Рис 24. Используемые в настоящее время и перспективные экстрагенты РЗЭ

Мы провели сравнительное исследование экстракционной способности коммерческих экстрагентов P204, P272 и синтезированных нами фосфиновых (**70-84**) и фосфоновых (**85, 86**) кислот по отношению к ионам лантанидов (Таблица 23).

Таблица 23. Данные по экстракции лантанидов. $[Ln]_0 = 0.01M$, $[HL]_0 = 0.067 M$, исходное значение $pH = 3.00$

Экстрагент		P204	70	72	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Фин. знач. pH		1.54	1.50	1.56	2.01	1.52	1.80	1.54	1.58	1.51	1.53	1.61	1.61	2.66	1.73	2.56
Эффективность экстракции E, %	La	14.40	56.20	47.20	4.40	7.14	6.80	6.68	3.57	6.68	6.68	14.40	26.00	30.00	21.43	7.14
	Pr	50.00	80.95	74.80	4.80	42.86	11.60	10.24	7.14	10.24	10.24	41.60	46.00	56.80	42.86	17.86
	Nd	57.69	81.15	75.38	4.23	55.17	12.69	16.13	10.34	16.13	13.24	44.23	45.38	57.69	48.28	20.69
	Dy	99.74	99.81	99.18	12.46	99.86	97.38	97.16	98.38	98.38	96.65	95.41	98.36	99.67	98.84	92.50
	Lu	99.94	100.00	99.99	82.39	100.00	99.97	99.96	99.98	99.99	99.95	99.94	99.98	99.99	99.89	99.89
Коэффициент распределения D	La	0.168	1.28	0.894	0.046	0.077	0.073	0.072	0.037	0.072	0.072	0.168	0.351	0.429	0.273	0.077
	Pr	1.00	4.25	2.97	0.050	0.750	0.131	0.114	0.077	0.114	0.114	0.712	0.852	1.31	0.750	0.217
	Nd	1.36	4.31	3.06	0.044	1.23	0.145	0.192	0.115	0.192	0.153	0.793	0.831	1.36	0.933	0.261
	Dy	380	534	121	0.142	695	37.1	34.2	60.5	60.5	28.8	20.8	60.0	304	85.5	12.3
	Lu	1670	112000	8370	4.68	35000	3350	2260	5000	7390	2170	1670	5580	16700	945	874
Фактор разделения β	Pr/La	5.94	3.31	3.32	1.10	9.75	1.80	1.59	2.08	1.59	1.59	4.23	2.42	3.07	2.75	2.83
	Nd/La	8.11	3.36	3.43	1.04	16.0	1.99	2.69	3.12	2.69	2.13	4.71	2.37	3.18	3.42	3.39
	Nd/Pr	1.36	1.01	1.03	1.14	1.64	1.11	1.69	1.50	1.69	1.34	1.11	1.03	1.04	1.24	1.20
	Dy/Nd	279	124	39.5	3.22	564	255	178	525	315	189	26.2	72.2	223	91.6	47.3
	Lu/Nd	*	-	-	106	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Lu/Dy	-	-	-	32.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$lg K_{ex}$	La	0.16	1.86	1.42	-2.65	-0.21	-1.42	-0.64	-1.09	-0.54	-0.62	-3.33	0.24	0.49	-0.25	-3.63
	Pr	0.94	2.38	1.94	-2.61	0.78	-1.16	-0.44	-0.77	-0.34	-0.42	-2.71	0.62	0.98	0.19	-3.18
	Nd	1.07	2.38	1.96	-2.67	1.00	-1.12	-0.21	-0.59	-0.11	-0.29	-2.66	0.61	0.99	0.28	-3.10
	Dy	3.52	4.48	3.55	-2.16	3.75	1.29	2.04	2.13	2.38	1.98	-1.24	2.47	3.34	2.24	-1.43
	Lu	4.16	6.80	5.39	-0.65	5.45	3.25	3.86	4.04	4.47	3.86	0.66	4.44	5.08	3.29	0.42

Нами было установлено, что:

- монозамещенные фосфиновые кислоты **70** и **72** обладают более высокой неселективной экстракционной способностью по сравнению с P204;
- неизвестные ранее алкилметилфосфиновые кислоты **77–81** являются эффективными и селективными экстрагентами тяжелых лантанидов (Dy, Lu).
- диалкилфосфиновая кислота **75**, содержащая два объемных разветвленных алкильных заместителя и формально подобна по структуре коммерческому экстрагенту P272 и описанной ранее диоктилфосфиновой кислоте **72**, демонстрирует высокую селективность разделения тяжелых лантанидов в паре Dy/Lu;
- экстрагент **76**, содержащий фенильные и разветвленные алкильные заместители, демонстрирует высокий потенциал для отделения "легких" лантанидов от La и для разделения лантанидов в паре Pr/Nd. Он значительно превосходит P204 по обоим параметрам.

Органические модификаторы трения на основе алкилфосфиновых кислот. Мы предположили, что алкилфосфиновые кислоты могут найти практическое применение и в качестве органических модификаторов трения (organic friction modifiers, OFM) благодаря

способности фрагмента фосфиновой кислоты связываться с поверхностью металла с образованием монослоя. Мы исследовали противоизносные свойства ряда разветвленных алкилфосфиновых кислот с использованием четырехшариковой машины трения ЧМТ-1 (рис. 25).

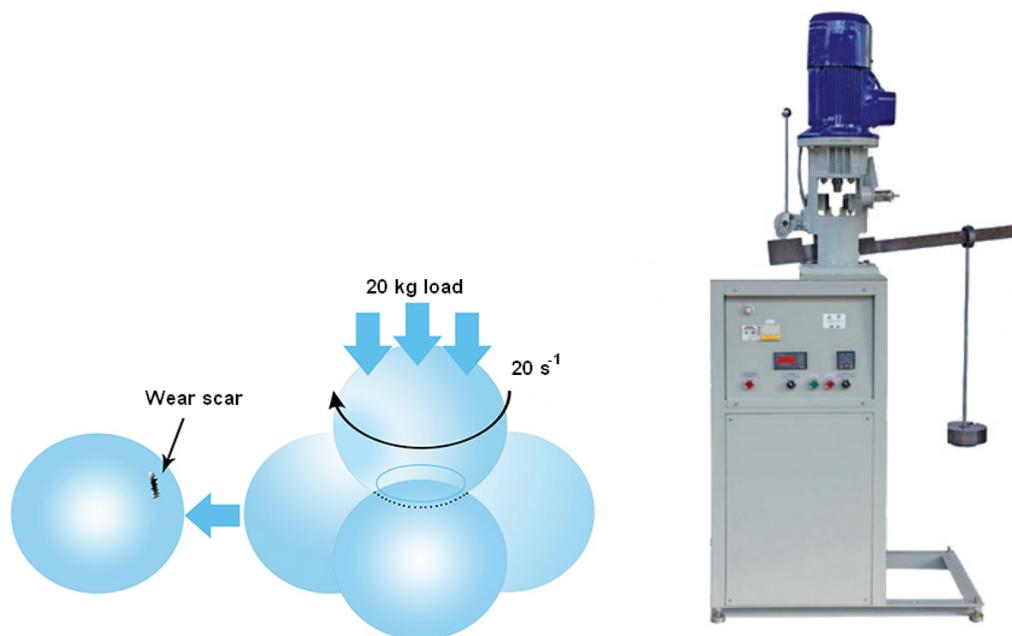


Рис. 25. Общая схема четырехшарикового тестера износа (слева) и аппарат ЧМТ-1, использованный в наших исследованиях (справа)

Результаты испытаний для 0.5% растворов в маслах различной природы представлены в таблице 24. Зависимость эффективности присадки от концентрации была исследована для полиолефинового масла ПАО-4 (таблица 25, рис. 26). В ходе этих исследований мы установили, что производные линейных α -олефинов проявляют хорошие противоизносные свойства в углеводородных маслах, что открывает перспективную область для практического использования производных димеров α -олефинов.

Таблица 24. Результаты теста по определению пятна износа для 0.5% растворов алкилфосфиновых кислот в различных маслах

Масло	Алкилфосфиновая кислота					
	–	70	87	72	73	71
полиметилсилоксан	1.15	0.87	1.53	n.d.	0.88	0.85
диоктилсукцинат	0.79	0.73	0.75	0.63	0.68	0.71
взелиновое масло	0.65	0.46	0.47	0.50	0.55	0.54
полиалкилбензол	0.64	0.40	0.48	0.40	0.47	0.54
ПАО-4	0.80	0.45	0.50	0.45	0.51	0.50

Таблица 25. Результаты теста по определению пятна износа в ПАО-4

Алкилфосфиновая кислота	Диаметр пятна износа			
	0.1%	0.5%	0.75%	1%
–	0.80			

70	0.44	0.45	0.44	0.45
87	0.45	0.50	0.51	0.52
72	0.60	0.45	0.49	0.55
73	0.55	0.51	0.55	0.65
71	0.43	0.50	0.55	0.64

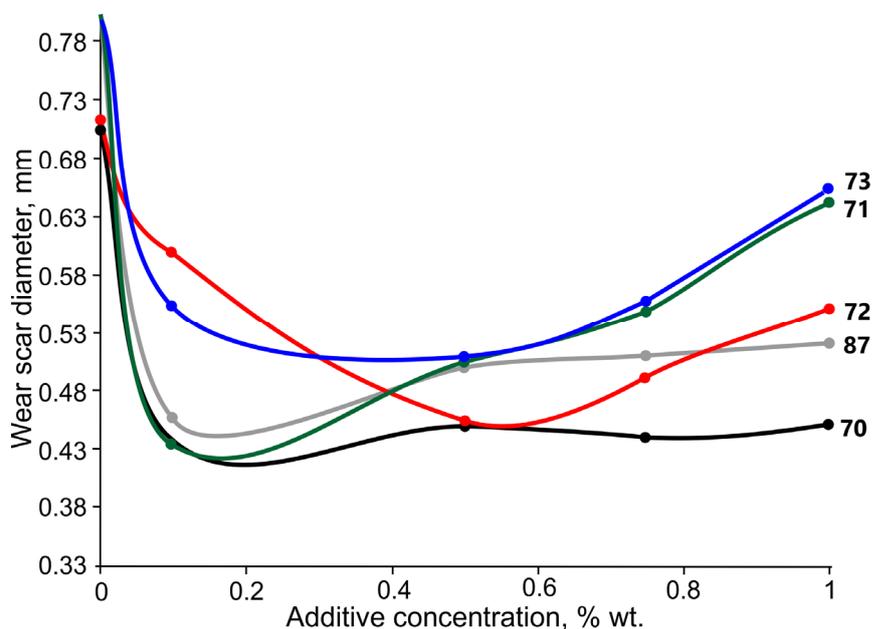


Рис. 26. Зависимость противоизносных свойств алкилфосфиновых кислот от концентрации в синтетическом масле ПАО-4

3.3.2. Каталитическое метоксикарбонилирование метилалканов.

Метоксикарбонилирование олефинов – реакция, катализируемая комплексами Pd (II) с дифосфиновыми лигандами. Эта реакция протекает достаточно гладко для терминальных олефинов $R-CH=CH_2$ (с образованием сложных эфиров RCH_2CH_2COOMe) и циклоалкенов, однако на момент начала наших исследований была совершенно не изучена для метилалканов.

Целью исследований была разработка синтетических подходов к структурным аналогам эфиров 2-этилгексановой кислоты. На первом этапе работы мы детально изучили кинетику метоксикарбонилирования модельного олефина (циклогексен) при катализе дифосфиновыми комплексами палладия в присутствии TsOH и установили, что даже в жестких условиях каталитической частицей является именно дифосфиновый комплекс $[HPd(L)(MeOH)]OTs$, а не дикарбонильный комплекс $[HPd(CO)_2OTs]$, что позволило сделать вывод о целесообразности дизайна дифосфиновых лигандов при разработке синтетических подходов к 3-алкилкарбоновым кислотам.

На втором этапе исследования мы изучили влияние реакционных условий на метоксикарбонилирование димера гексена-1, а также сравнили эффективность палладиевых ка-

тализаторов на основе дифосфиновых лигандов **68–76** (Рис 27). Наилучшую каталитическую активность продемонстрировал комплекс PdCl_2 с дифосфиновым лигандом **90** (рис 28)

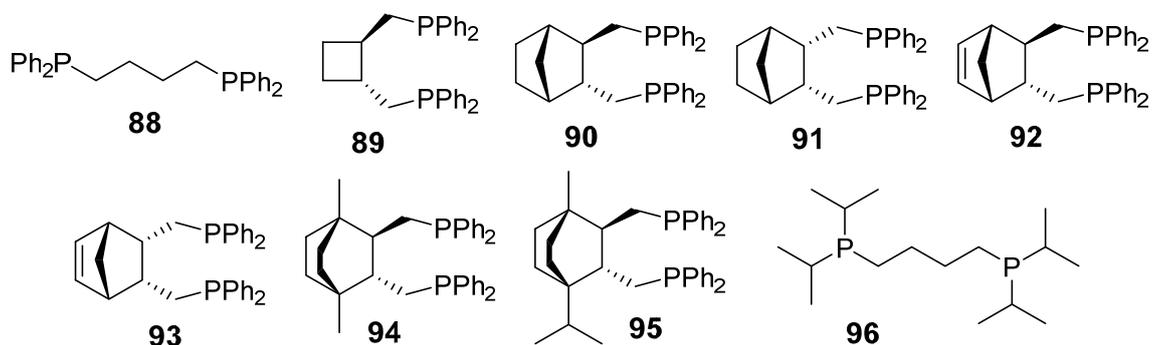


Рис. 27 Дифосфиновые лиганды, исследованные в метоксикарбонилировании метилалканов.

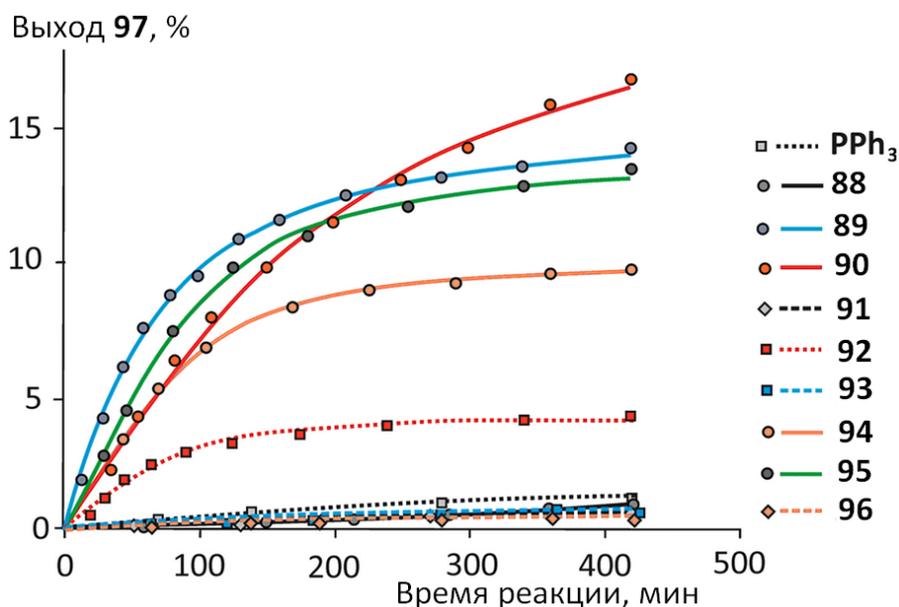
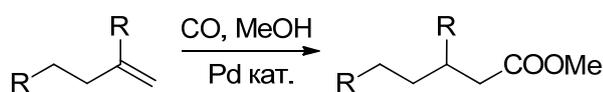


Рис. 28. Кривые накопления **97** в метоксикарбонилировании 5-метилундекана при катализе $\text{PdCl}_2/\text{фосфин}/\text{H}_2$ для PPh_3 и мостиковых дифосфинов **88 – 96**. $T=125^\circ\text{C}$, $P(\text{CO}) = 2.6 \text{ МПа}$, $P(\text{H}_2) = 1.0 \text{ МПа}$, $C_0(\mathbf{1}) = 0.10 \text{ М}$, $C_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.45 \text{ М}$, $C_0(\text{PdCl}_2) = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $C_0(\text{L}) = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

С использованием этого катализатора мы разработали эффективный препаративный метод получения эфиров разветвленных карбоновых кислот на основе димеров гексена-1, октена-1, изопентена и изогексена (схема 42, рис. 29). Особого внимания заслуживает региоспецифичность метоксикарбонилирование метилалканов: полученные в ходе реакции метиловые эфиры представляют собой изомерно чистые соединения.



97, $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$; **98**, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$; **99**, $i\text{-C}_3\text{H}_7$; **100**, $i\text{-C}_4\text{H}_9$

Схема 42. Новый подход к эфирам разветвленных карбоновых кислот.

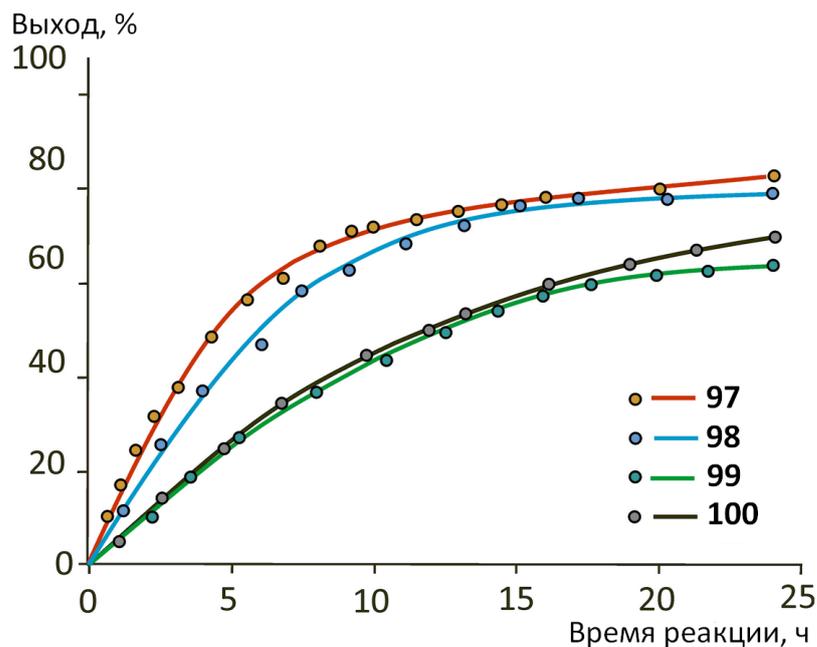


Рис. 29. Кривые накопления метиловых эфиров в Pd-катализируемом метоксикарбонилировании (катализатор – комплекс PdCl_2 с дифосфином **90**). Соединения **97–100** – метиловые эфиры на основе **7, 9, 13** и **14**, соответственно.

Разветвленные сложные эфиры на основе метиленалканов – основы моторных масел V группы. Мы предположили, что сложные эфиры, полученные метоксикарбонилированием метиленалканов, могут быть использованы в синтезе разветвленных сложных эфиров, представляющих собой основы масел V группы с превосходными вязкостными характеристиками. Восстановлением **97** и **98** мы получили соответствующие спирты **101** и **102** (схема. 43), взаимодействие которых с хлорангидридом 2-этилгексановой кислоты привело к эфирам **103** и **104**. Сложные эфиры **105** и **106** были получены переэтерификацией метилового эфира **98** с октанолом и 2-этилгексанолом.

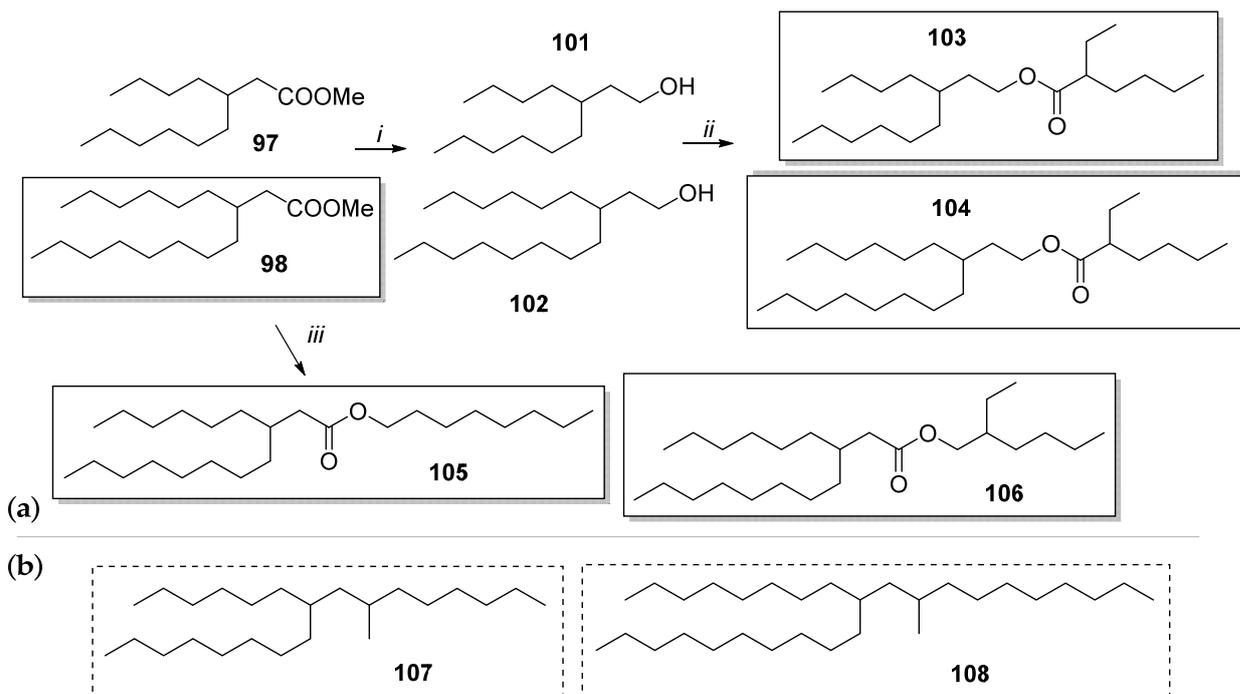


Схема 43. Синтез разветвленных карбоновых спиртов и эфиров. (i) $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$, гидролиз; (ii) хлорангидрид 2-этилгексановой кислоты, пиридин, CHCl_3 ; (iii) октанол-1 или 2-этилгексанол, NaOMe , $100\text{ }^\circ\text{C}$; (b) поли- α -олефины, которые использовали в качестве соединений сравнения.

Для эфиров **98**, **103–106** с использованием ротационного реометра мы измерили вязкости в интервале от $-60\text{ }^\circ\text{C}$ до $150\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 30, таблица 26), для сравнения также были исследованы гидрированные тримеры октена-1 (**107**) и децена-1 (**108**), представляющие собой основы масел 4 группы (схема 43, синтез **107** и **108** рассмотрен в разделе 4). Метилловый эфир **98** имел низкую вязкость при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и потенциально высокую летучесть, и поэтому его вряд ли можно рассматривать как полноценную основу моторного масла (как и сложный эфир **103**, по тем же причинам). Производные димера октена-1 **104–106** представляются существенно более перспективными, с учетом близости их характеристик характеристикам высококачественных эталонных масел группы 4 **107** и **108**. Сложные эфиры **104–106** имеют одинаковую молекулярную массу, и сравнение их вязкостных характеристик может позволить нам определить оптимальный тип молекулярной структуры перспективного базового масла 5 группы на основе димера α -олефина. Среди этих трех сложных эфиров соединение **106** имеет минимальную вязкость при низкой температуре и удовлетворительное значение динамической вязкости при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Эффективная энергия активации вязкого течения E'_a для **106** также была минимальной в ряду исследованных соединений.

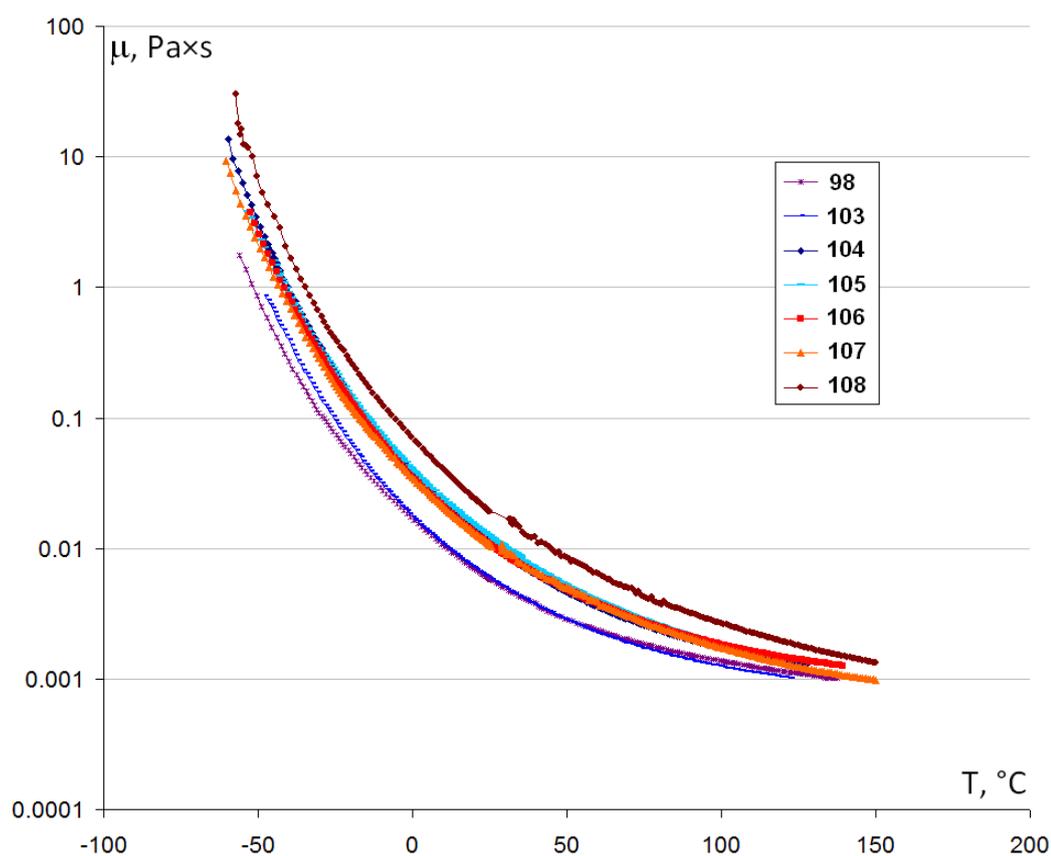


Рис. 30. Температурная зависимость динамической вязкости **98, 103–106** и разветвленных углеводов сравнения **107** и **108**.

Таблица 26. Основные экспериментальные и расчетные характеристики **98, 103–108**

Образцы	Динамическая вязкость, при T (°C), $\text{mPa}\cdot\text{s}$				Температура застывания, °C	E_a , ¹ kJ/mol	E'_a , ² kJ/mol	$T_{\mu \rightarrow \infty}$, °C	$\mu_{T \rightarrow \infty}$, $\text{mPa}\cdot\text{s}$
	-40	25	40	100					
98	267	5.86	3.75	1.38	-58	15.7	17.5	-116.3	0.076
103	392	5.93	3.67	1.25	-56	17.6	18.4	-114.2	0.056
104	893	11.5	6.28	1.73	-60	20.7	20.3	-130.4	0.027
105	910	12.4	7.16	1.88	-53	21.4	20.1	-134.2	0.029
106	852	10.9	6.41	1.83	-60	20.3	19.2	-125.7	0.045
107	725	10.7	6.57	1.75	-62	19.1	19.6	-132.6	0.034
108	1850	19.2	11.7	2.67	-57	21.4	20.0	-129.8	0.041

Принимая во внимание низкое значение температуры застывания, **106** можно рассматривать как перспективный прототип для дальнейшей разработки рецептуры моторных масел 5 группы.

3.3.3. Взаимодействие метиленалканов с малеиновым ангидридом.

Синтез и пост-модификация сополимеров малеинового ангидрида с метиленалканами. Интерес к сополимерам на основе малеинового ангидрида (МА) и донорных виниловых мономеров (maleic anhydride copolymers, МАС) обусловлен их уникальной химической природой, наличием чередующихся липофильных углеводородных остатков и реакционноспособных фрагментов янтарного ангидрида. Синтез МАС основан на использовании свободнорадикальной сополимеризации с иницированием азобисизобутиронитрилом АІВN или бензоилпероксидом ВРО, для сополимеров терминальных олефинов, изобутилена и стирола доказана альтернирующая структура [241, 242, 243, 244, 245]. Мы синтезировали ряд сополимеров малеинового ангидрида с α -олефинами и димерами α -олефинов. Полученные сополимеры были далее модифицированы взаимодействием с 1-октадециламином и октадеканолом-1 (схема. 44).

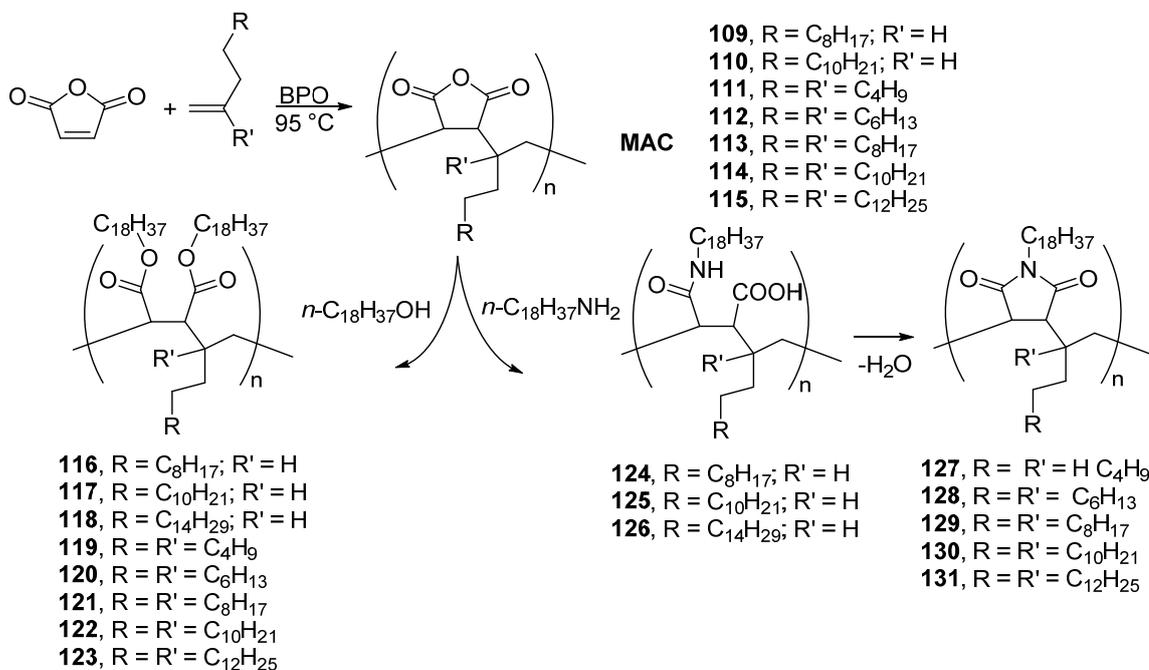


Схема. 44. Сополимеризация малеинового ангидрида с олефинами и метиленалканами; модификация сополимеров высшими алифатическими спиртами и аминами.

Эксперименты по сополимеризации МА с α -олефинами и метиленалканами были дополнены квантово-химическим моделированием (DFT, функционал mprw1pw91 [246], базис 6-311g(d) [247]) свободнорадикальной гомо- и сополимеризации, а также процесса потери цепи с образованием аллильных радикалов, для ряда олефинов (рис. 31). Результаты моделирования представлены в таблице 27. Согласно полученным данным, свободные энергии активации для первой стадии альтернирующей сополимеризации, взаимодействия 'Bu-МА' с олефинами, минимальны для изобутилена и метиленалканов (14.5–15.9 ккал/моль), незначительно выше для α -олефинов (16.0 ккал/моль) и существенно выше

для внутренних олефинов (~18.5 and 19.5 ккал/моль для 2-бутенов и тетраметилэтилена, соответственно). Последние величины превышают активационный барьер гомополимеризации МА – таким образом, расчет предсказывает образование альтернирующих сополимеров только для терминальных олефинов и метилалканов, что коррелирует с результатами наших экспериментов.

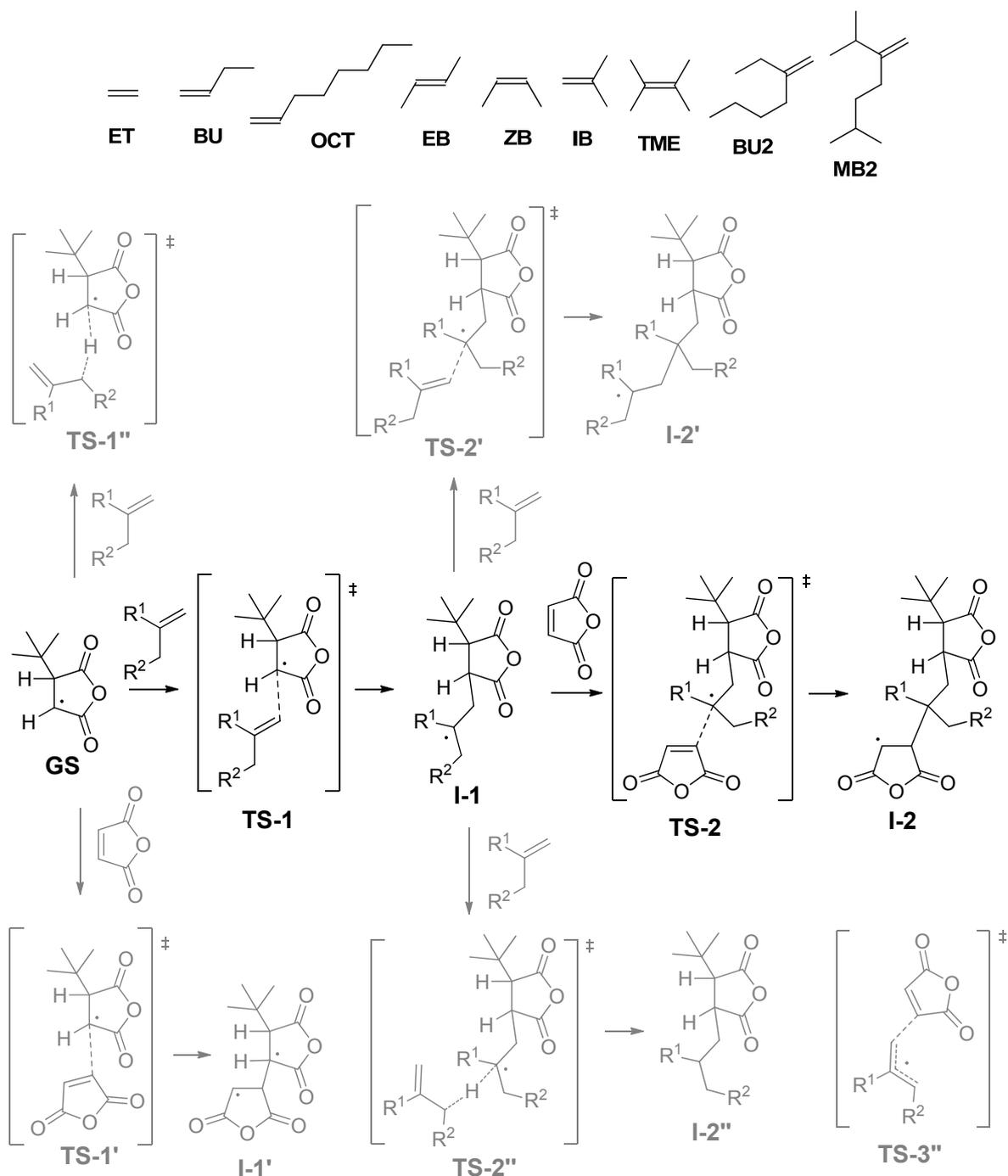


Рисунок 31. Структурные формулы олефинов и модельные процессы роста альтернирующей полимерной цепи (основная реакция, выделено черным цветом), образования гомополимеров и потери цепи (выделено серым цветом).

Таблица 27. Рассчитанные свободные энергии и свободные энтальпии ключевых интермедиатов и переходных состояний для свободнорадикальной реакции МА с олефинами.

Олефин		TS-1	I-1	TS-2	I-2	TS-1''	TS-2'	I-2'
ET	ΔG	17.21	-5.14	7.21	-22.84	-	10.77	-19.78
	ΔH	5.77	-16.98	-16.27	-47.70	-	-11.71	-6.64
BU	ΔG	16.05	-5.34	7.82	-13.95	19.84	14.49	-11.69
	ΔH	4.49	-16.97	-16.40	-39.87	8.51	-9.48	-35.86
OCT	ΔG	16.10	-4.96	8.75	-13.98	20.76	16.58	-8.94
	ΔH	4.35	-16.94	-15.99	-40.05	8.64	-8.43	-36.57
ZB	ΔG	18.70	-0.52	11.72	-11.11	20.80	20.12	-1.89
	ΔH	5.83	-13.86	-14.36	-37.71	9.08	-3.11	-28.33
EB	ΔG	18.47	-1.24	12.15	-12.15	20.90	21.82	-0.40
	ΔH	6.15	-13.70	-13.38	-38.45	9.56	-3.49	-26.98
IB	ΔG	14.50	-5.41	7.86	-10.50	22.25	16.20	-5.57
	ΔH	2.96	-17.26	-17.95	-37.20	11.13	-9.24	-31.30
BU2	ΔG	15.57	-3.33	11.98	-5.15	21.03	21.76	3.56
	ΔH	3.03	-16.30	-14.86	-32.71	8.90	-4.31	-24.61
MB2	ΔG	15.93	-4.60	16.41	-1.00	19.06	24.57	5.19
	ΔH	3.22	-16.76	-10.45	-28.30	7.58	-2.53	-22.73
TME	ΔG	19.47	2.49	23.94	9.17	20.47	46.60	34.28
	ΔH	6.80	-11.81	-4.52	-20.80	9.86	16.33	3.01
MA	ΔG	17.71 ¹	-5.70 ¹	-	-	-	32.88 ²	-
	ΔH	5.54 ¹	-18.97 ¹	-	-	-	20.78 ²	-

¹ Для МА: энергии TS-1' и I-1'. ² ΔG и ΔH переходного состояния переноса водорода от Bu-MA· к МА.

Сополимеры метилалканов с малеиновым ангидридом как депрессорные присадки.

Амфифильные сополимеры на основе высших линейных α -олефинов при растворении в парафин-содержащих углеводородах демонстрируют депрессорный эффект, выражающийся в увеличении низкотемпературной текучести растворов [248, 249, 250, 251]. Депрессорный эффект достигается за счет наличия в микроструктуре полимера-депрессора протяженных n -алкильных и полярных групп: протяженные алкильные фрагменты замещают молекулы парафина на поверхности растущего кристалла, в то время как полярные группы препятствуют связыванию зародышей кристаллов парафина между собой.

Для оценки депрессорной эффективности мы исследовали изменение вязкости в ходе медленного охлаждения растворов парафинов в n -декане с добавлением исследуемых полимеров (рис. 32) и установили, что с увеличением длины алкильных заместителей появляется заметный депрессорный эффект (**125**), модифицированные n -C₁₈H₃₇NH₂ сополимеры на основе метилалканов **130** и **131** превосходили **125** по эффективности, Наилучшим депрессорным эффектом обладали **126**, **118**, **122** и **123**.

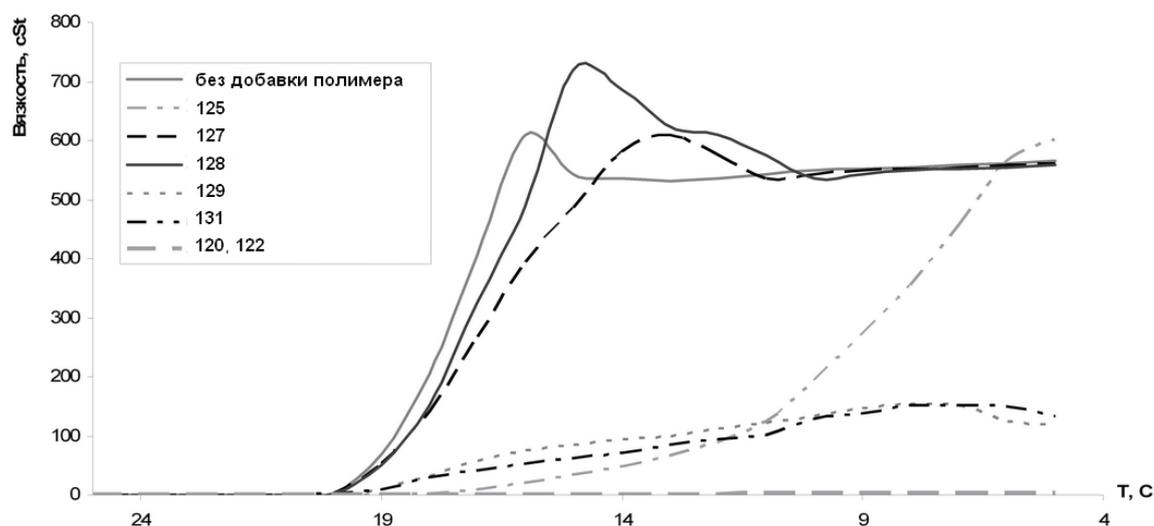


Рисунок 32. Изменение вязкости при охлаждении 8% растворов парафина в *n*-декане, содержащих 0.1% модифицированных сополимеров МА с олефинами.

В ходе экспериментов с наиболее эффективными полимерами **126**, **118**, **122** и **123** мы обнаружили, что при охлаждении их растворов кристаллизация парафина практически не сопровождается изменением вязкости, фиксируемого вибрационным вискозиметром. Мы предположили, что это связано с проявлением депрессорной активности полимеров не столько как ингибиторов, сколько как модификаторов кристаллической структуры парафинов, и исследовали форму и размер образующихся кристаллов с использованием микроскопии. (Рис. 33). Мы установили, что в присутствии **126**, **118** образуются моноклинные кристаллы парафина (Рис. 33Б, 26В). В присутствии **122** и **123** парафин кристаллизовался в виде мелких частиц (Рис. 33Г, 26Д).

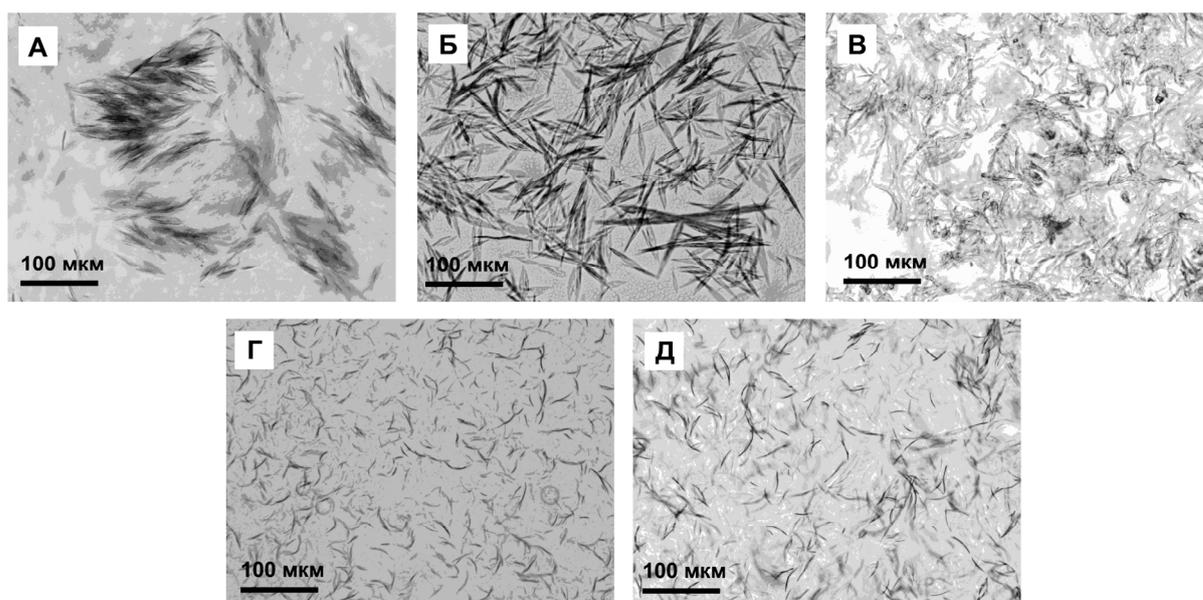


Рис. 33. Влияние сополимеров малеинового ангидрида с линейными олефинами и метилалканами на форму кристаллов, образующихся при охлаждении 8% растворов парафина Wax 53-57 °C

(Aldrich) в декане: кристаллы без добавки PPDs (А); с добавкой 0.1% сополимеров **126** (Б), **118** (В), **122** (Г) и **123** (Д)

Заметные различия в размерах и форме кристаллов должны влиять на реальный показатель депрессорной эффективности полимерных присадок. Для растворов парафинов в легких углеводородах таким показателем является температура потери фильтруемости (ТПФ). Мы исследовали изменение ТПФ для 8% растворов Wax 53-57 °С в декане и установили, что как **126**, так и **118** практически не влияют на эту характеристику. В присутствии **122** снижение ТПФ составило 8 °С. Таким образом, применение димеров олефинов вместо линейных олефинов сополимеры, пригодные для улучшения реальных эксплуатационных характеристик легких парафин-содержащих углеводородов, например, дизельных топлив.

Исследование влияния сополимеров на основе димеров олефинов и МА на реологию биодизеля. Биодизель представляет собой альтернативное дизельное топливо, обычно получаемое метанолизом растительных масел, животных жиров и другого сырья с образованием метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК, рис. 34). На сегодняшний день более 95% биодизеля производится из пищевых растительных масел, преимущественно, рапсового. В последние годы наблюдается рост использования кукурузного масла в качестве сырья для производства биодизеля.

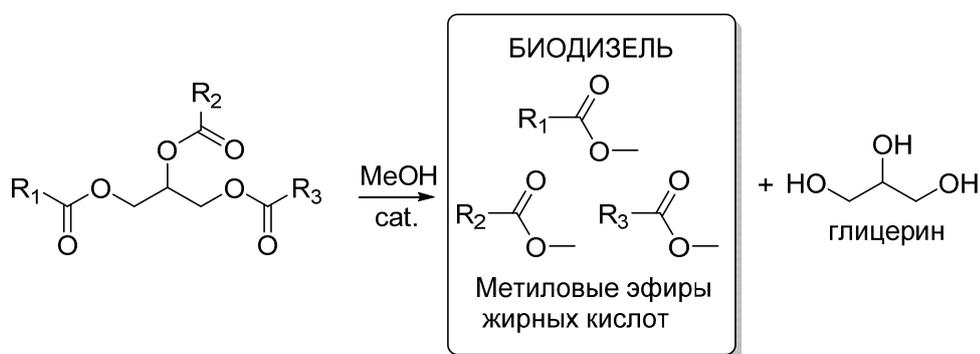


Рис. 34. Синтез биодизеля.

Практическое использование биодизеля ограничено увеличением вязкости при низких температурах, эта проблема особенно актуальна для стран с холодным климатом. Хладотекучесть биодизельного топлива можно улучшить за счет использования полимерных депрессорных присадок (ДП), понижающих температуру застывания. Вместе с тем, функционализированные *альт*-сополимеры малеинового ангидрида с α -олефинами, которые были успешно использованы для улучшения хладотекучести нефтяного дизельного топлива, не были исследованы ранее применительно к биодизелю.

Мы выполнили сравнительное исследование влияния коммерческих полимерных ДП и функционализированных альт-сополимеров МА с α -олефинами и димерами α -олефина **117**, **122**, **123** на хладотекуемость метиловых эфиров, полученных из кукурузного (СМЕ). Текуемость дизельного топлива при низких температурах обычно характеризуются температурой помутнения (CP - cloud point, температура, при которой самые маленькие наблюдаемые твердые частицы впервые появляются при охлаждении), температурой застывания (PP - pour point, температура, ниже которой масло теряет текучесть) и температурой потери фильтруемости (CFPP - cold filter plugging point) определяемыми в соответствии с международными стандартами ASTM. Эти характеристики являются не более чем численными данными, которые не отражают тонкости фазовых переходов при пониженных температурах.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является более информативным методом, еще более информативна прецизионная реометрия. Мы предложили использовать оба этих метода для сравнительного исследования эффективности различных полимерных ДП применительно к биодизелю. В дополнение к сополимерам **117**, **122**, **123**, которые ранее не использовались в качестве биодизельных полимерных ДП, мы выбрали сополимер этилена и винилацетата (VW353) (15 мас.% винилацетата, $M_n=8.8$ kDa, $D_M=1.81$) и коммерческие присадки Keroflux 5686 (BASF) и Dodiflow 8171 (Clariant).

Результаты реологических экспериментов представлены на рис 35. Для чистого биодизеля на основе кукурузного масла мы наблюдали быстрое увеличение вязкости при -8 °C. Это значение коррелирует с первым пиком кристаллизации на кривой охлаждения ДСК (-8.61 °C). Действие добавки **117** было негативным (рис. 35, зеленая линия). Сополимер EVA (VW353, рис. 35, кирпично-красная линия) не изменил температуру кристаллизации, но на порядок снизил вязкость. Все добавки не оказали заметного влияния на температуру кристаллизации, за исключением Dodiflow 8171 (рис. 35, серая линия), который снизил температуру кристаллизации до -10 °C (данные реометрии), пик ДСК наблюдался при -10.8 °C. Следует отметить, что последние четыре добавки снизили вязкость биодизеля при пониженных температурах более чем в 20 раз. Максимальная эффективность наблюдалась для коммерческой добавки Keroflux 5686 и сополимеров **122** и **123**.

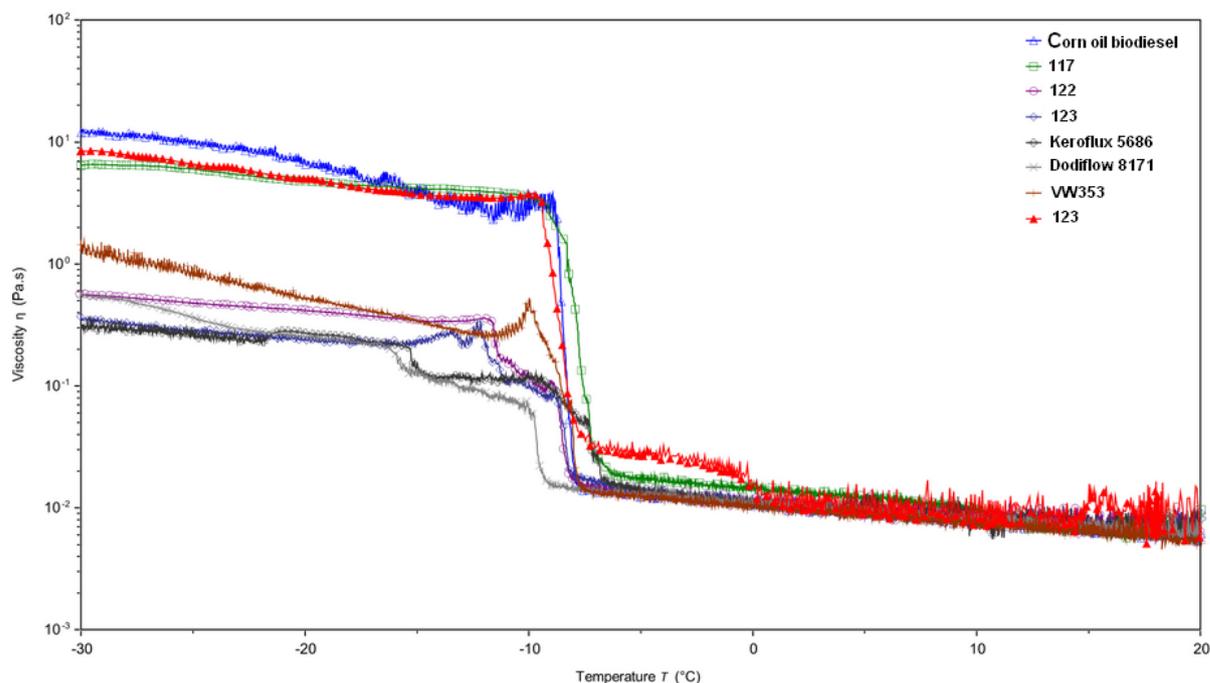


Рис. 35. Кривые зависимости вязкости от температуры для биодизеля на основе кукурузного масла (COME) и COME, содержащего 0,1 мас.% полимерных добавок

Таким образом, одна из лучших коммерческих добавок Keroflux 5686 и сополимер **123**, синтезированный в нашей лаборатории, можно рассматривать в качестве эффективных ДДП, улучшающих хладотекучесть биодизеля.

Еновая реакция. Альтернативой сополимеризации в реакции алкенов с малеиновым ангидридом является термическая еновая реакция, исследованная ранее только для терминальных и внутренних олефинов [252]. Мы синтезировали подобные аддукты исходя из метилалканов **7**, **9** и **10** (схема 45), они были выделены ректификацией в вакууме (Т кип., 0.5 мм: **132**, 140 °С; **133**, 210 °С; **134**, 270 °С), структура подтверждена спектрами ЯМР и результатами элементного анализа. Мы установили, что реакционная способность димеров существенно снижается с увеличением длины углеводородной цепи. Так, 100% конверсия для **132** достигалась через 24 часа, для **133** через 48 часов, а для **134** за 168 часов (протекание реакции контролировали ГЖХ), при этом выход целевого продукта существенно снижался, и увеличивалось содержание продуктов полимеризации и изомеризации исходного метилалкана.

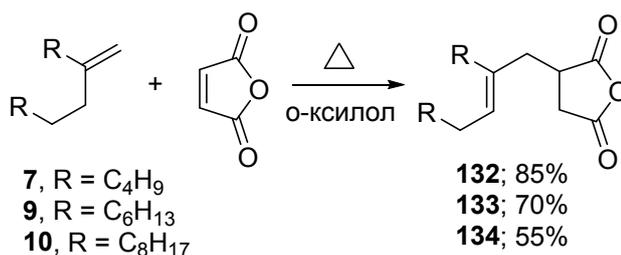


Схема. 45. Еновая реакция метилалканов с малеиновым ангидридом

Еновая реакция между олефинами и МА ранее не была исследована с использованием квантово-химического моделирования. Мы предприняли такое исследование (DFT, функционал mpw1pw91 [246], базис 6-311g(d) [247]) для модельного соединения, винилиденового димера бутена-1 (3-метилгептана), оптимизировав четыре возможных переходных состояний реакции. Найденные величины свободных энергии и энтальпии активации (26.2 и 20.4 ккал/моль, соответственно) соответствуют результатам эксперимента, согласно которым реакция протекает только при повышенных температурах.

3.4. Гидрированные олигомеры α -олефинов и поли- α -олефиновые масла.

Как было отмечено во введении и обзоре литературы, гидрированные олигомеры α -олефинов являются основой для производства моторных масел, смазок и гидравлических жидкостей. Известно, что наилучшими вязкостными характеристиками обладают углеводороды с протяженными заместителями в углеводородном скелете (рисунок 1). Получение таких композиционно однородных олигомеров возможно только с использованием цирконоцен-катализируемой олигомеризации (Схема 46).

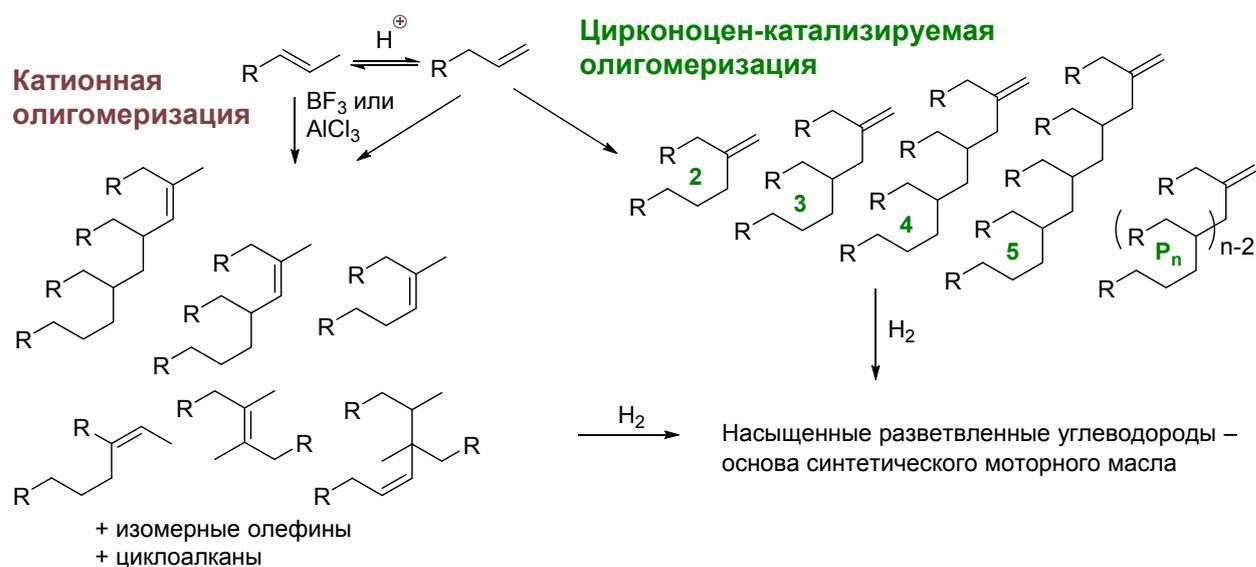


Схема. 46. Технологии производства синтетических масел

Однако основная часть синтетических полиолефиновых масел до сих пор производится с использованием морально устаревших технологий катионной олигомеризации, которая сопровождается перегруппировками углеводородного скелета (схема 46). Доля так называемого "металлоценового" масла в мировом производстве составляет ~10–15%, металлоценовые технологии использует относительно небольшой круг компаний – мировых лидеров (Exxon, Total, Mobil). Необходимо также отметить, что использование цирконоценового катализа не гарантирует полного отсутствия углеводородных перегруппировок,

так как в ходе олигомеризации катализатор может разлагаться с образованием продуктов, инициирующих катионную олигомеризацию. Таким образом, важнейшим требованием к эффективным металлоценовым катализаторам олигомеризации является их высокая термическая стабильность.

На основе разработанного эффективного метода олигомеризации высших α -олефинов нами впервые был получен и охарактеризован ряд олигомеров гексена-1, октена-1, децена-1 (Схема 47).

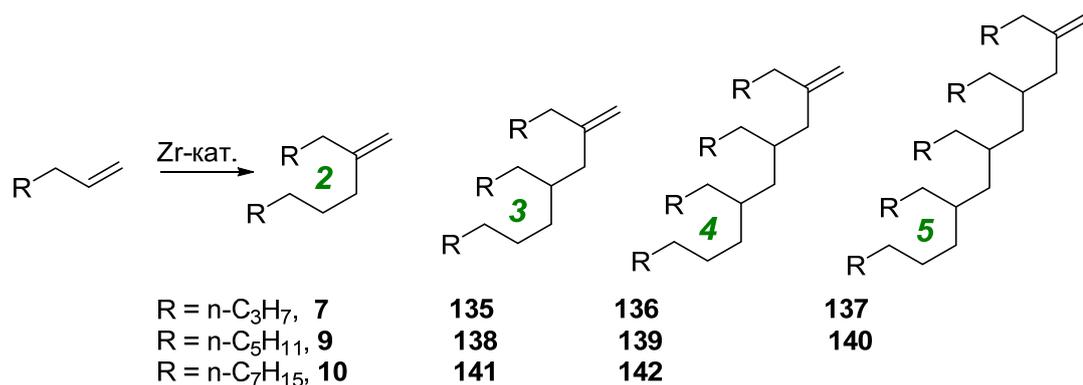


Схема 47. Получение низших олигомеров гексена-1, октена-1, децена-1.

Гидрированные олигомеры высших α -олефинов получали гидрированием соответствующих олигомеров водородом на палладиевом катализаторе (Схема 48).

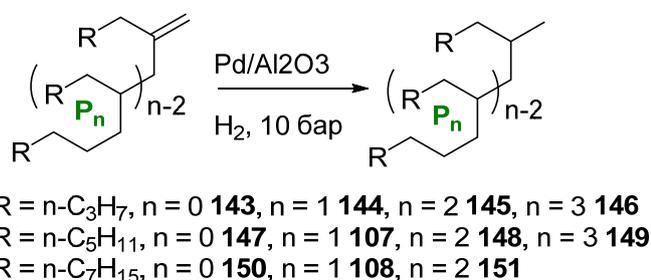


Схема 48. Получение гидрированных олигомеров гексена-1, октена-1, децена-1.

Успешный синтез и выделение гидрированных олигомеров α -олефинов в виде индивидуальных соединений позволил выполнить сравнительное исследование, которое продемонстрировало ряд фундаментальных отличий спектров КР этих углеводородов от спектров КР парафинов и углеводородов с короткоцепочечными разветвлениями. Результаты данного исследования можно рассматривать как основу для разработки нового экспресс-метода анализа насыщенных углеводородов и их смесей.

Нами также было выполнено сравнительное исследование вязкостных характеристик и физических свойств олигомеров высших α -олефинов и их гидрированных продуктов. Результаты представлены в таблице 28.

Таблица 28. Вязкостные характеристики олигомеров α -олефинов и их гидрированных продуктов.

Число атомов C	Олигомеры	KV^{-40} , сСт	KV^{40} , сСт	KV^{100} , сСт	VI	PP, °C
12	Гидр. димер гексена (143)	9.00	1.28	–	–	-68
16	Димер октена (9)		2.6	–	–	
16	Гидр. димер октена (147)	53.07	2.82	–	–	-31
18	Тример гексена (135)		3.12			
18	Гидр. тример гексена (144)	167.15	3.57	–	–	-79
18	Гидр. тример гексена - BF_3	165	3.8	1.4	–	< -55
20	Димер децена (10)		4.55	1.7	14	
20	Гидр. димер децена (150)		5.30	–	14	-18
24	Тетрамер гексена (136)		7.55	2.10	62	
24	Гидр. тетрамер гексена (145)	1335.3	8.93	2.28	46	-78
24	Гидр. тетрамер гексена - BF_3	1780	9.8	2.6	94	
24	Тример октена (138)		6.5	2.06	114	
24	Гидр. тример октена (107)	552.09	7.56	2.20	92	-79
24	Гидр. тример октена - BF_3	580	8.0	2.3	92	< -55
30	Пентамер гексена (137)		17.55	3.6	76	
30	Гидр. пентамер гексена (146)	6798.4	19.2	3.8	76	-77
30	Гидр. пентамер гексена - BF_3	7850	18.1	3.8	96	
30	Тример децена (131)		14.61	3.65	140	
30	Гидр. тример децена (108)	1896.8	15.05	3.70	137	-65
30	Гидр. тример децена [EBTHI]Zr-перфторарилборат		13.5	3.39	128	
30	Гидр. тример децена - BF_3	2070	15.6	3.7	122	< -55
32	Тетрамер октена (139)		13.94	3.44	125	
32	Гидр тетрамер октена (148)	3134.9	18.4	4.0	115	-74
32	Гидр тетрамер октена BF_3	4750	20.0	4.1	106	< -55
40	Пентамер октена (140)		32.9	6.05	132	
40	Гидр. пентамер октена (149)	11651	36.2	6.4	129	-73
40	Гидр. пентамер октена - BF_3	10225	30.9	5.6	124	
40	Тетрамер децена (132)		31.3	6.03	142	
40	Гидр. тетрамер децена (151)	8631	34.5	6.52	145	-66
30	Гидр. тетрамер децена - BF_3	7475	29.0	5.7	141	

Мы установили, что координационные олигомеры октена-1 превосходя по вязкостным характеристикам "электрофильные" (рис. 36). При этом по основным характеристикам они приближаются к электрофильным деценовым олигомерам, которые являются основными компонентами современных высококачественных масел. Синтезированные нами координационные олигомеры децена, как и ожидалось, существенно превосходили по вязкостным характеристикам "электрофильные" олигомеры, являющихся основой современных высококачественных масел. Крайне важно и то, что гидрированный тример децена, полученный с использованием разработанных нами гетероценовых катализаторов, существенно превосходил по своим характеристиками продукт тримеризации децена-1, катализируемой бис(тетрагидроинденильным) комплексом циркония – основу синтетических масел, выпускаемую компанией Exxon.

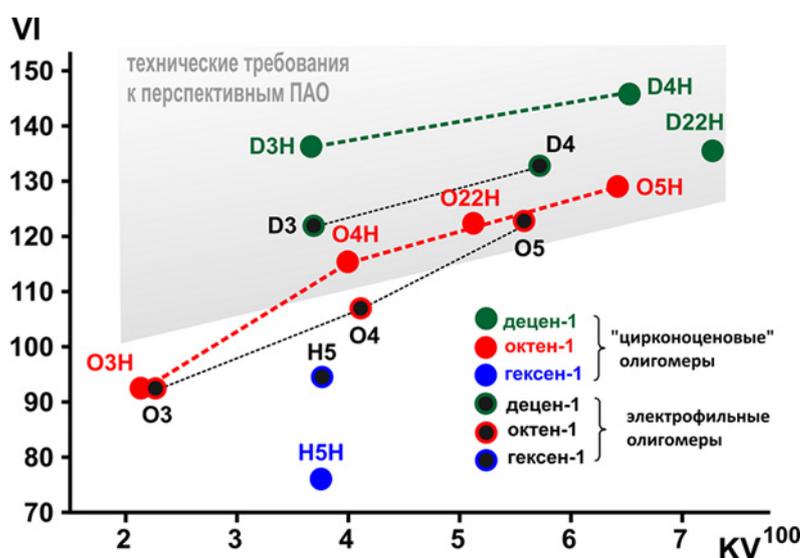


Рис. 36. Вязкостные характеристики различных олигомеров α -олефинов

Целью дальнейшего исследования было получение из гидрированных олигомеров децена-1 основ синтетических масел, которые соответствовали бы ТУ производимых на данный момент базовых масел ПАОМ-4 и ПАОМ-6 (таблица 29). Для комплексного исследования физико-химических параметров требовалось синтезировать по 10 л каждого базового масла. Поэтому олигомеризацию децена-1 проводили с использованием в качестве катализатора *мезо*-формы индено[1,2-*b*]индольного комплекса **68**, для которого образование димеров минимально, а выход целевой фракции (тримеры и тетрамеры децена-1) составляет более 50%. Остаток после отгонки тримера и тетрамера децена-1 представлял собой основу для получения средневязкого ПАОМ.

При масштабировании олигомеризации децена-1 мы установили, что комплекс **69** обладает феноменальной каталитической активностью: для олигомеризации 16 л децена-1 потребовалось использовать всего лишь 80 мг комплекса **69** и 120 мг активатора NB^F , при этом в течение 4 часов достигались практически полная конверсии исходного олефина (рис. 37).

Важным дополнительным преимуществом использования металлоценовой технологии олигомеризации является отсутствие в продуктах олигомеризации "ядов" каталитического гидрирования. Первоначально в наших экспериментах был использован катализатор на основе нанесенного на Al_2O_3 палладия (0.1% Pd). При масштабировании мы решили отказаться от этого катализатора в пользу существенно более доступного никелевого катализатора (кинетику гидрирования образца массой 580 г отражает рис. 38).

Для гидрирования в реакторе объемом 46 л при загрузке катализатора 56 г (катализатор используется многократно), 21 л олигомеров были исчерпывающе прогидрированы при температуре 145–155 °С и давлении 15 атм в течение 3 часов (рис. 38).



Рис 37. Проведение эксперимента по каталитической олигомеризации децена-1. Объем реакционной колбы 20 л.

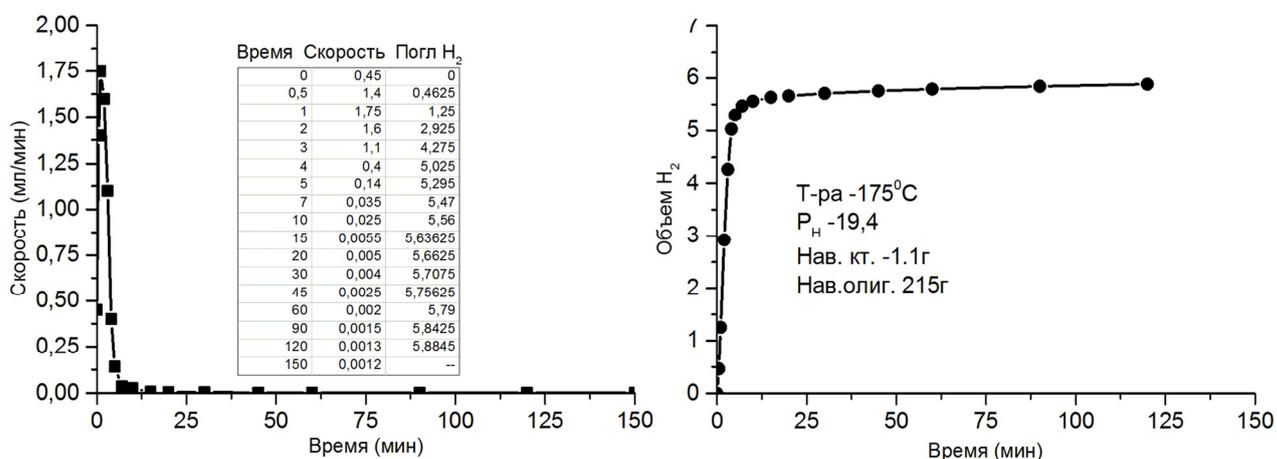


Рис. 38. Гидрирование димера децена-1 с использованием никелевого катализатора.

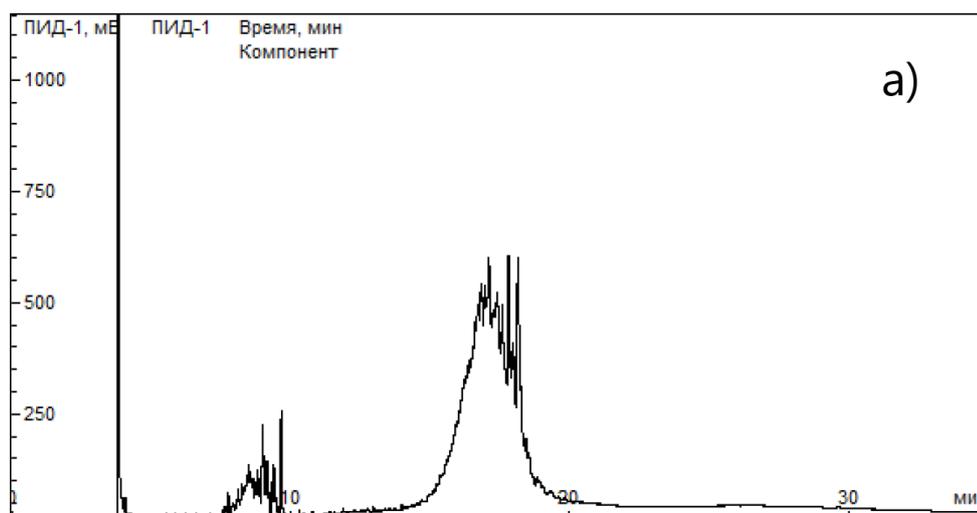
Продукты гидрирования представляли собой смеси термически стабильных углеводородов, успешно разделяемые на фракции с заданными параметрами вязкости.

На основе гидрированных олигомеров децена-1 мы приготовили основы (ПАОМ-4, ПАОМ-6, ПАОМ-20), исследовали их физико-химические характеристики и сравнили их с характеристиками базовых масел производства Татнефть (таблица 29).

Таблица 29. Основные физико-химические параметры базовых ПАОМ.

Наименование показателя, единицы измерения	ПАОМ-4	ПАОМ-4 Татнефть	ПАОМ-6	ПАОМ-6 Татнефть	ПАОМ-20
Вязкость кинематическая, при 100 °С, мм ² /с	3.6	3.8-4.2	6.3	5.8-6.3	19.1
Вязкость кинематическая, при 40 °С, мм ² /с	15	20	33	36	137
Индекс вязкости, не ниже	127	117	143	125	158
Плотность при 20 °С, кг\м ³	814	815	825	825	841
Температура застывания, °С	-80	-65	-74	-60	-63
Температура вспышки в открытом тигле, °С	226	210	254	235	283
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	202	-	211	-	239
Кислотное число, мг КОН\г	0.01	0.01	0.01	0.01	0
Цвет, единиц ЦНТ.	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2
Содержание воды, мд.	23	-	4	-	10
Испаряемость, % масс.	13	15	5	8	1
Бромное число, г Br\100 г	0.1	0.2	0.3	0.4	0.2

Как видно из таблицы 29, базовые масла, полученные из гидрированных продуктов цирконоцен-катализируемой олигомеризации с использованием разработанных нами каталитических систем, превосходят технические характеристики базовых полиолефиновых масел, производимых в России. На рис. 39 представлены газовые хроматограммы ПАОМ-4 производства Татнефти и полученной нами основы ПАОМ-4. Эти хроматограммы наглядно демонстрируют, что использование катионной олигомеризации ведет к образованию композиционно неоднородной смеси углеводородов, что затрудняет отделение от низкомолекулярной фракции (рис. 39а). Основа ПАОМ-4, полученная с использованием разработанных нами гетероценовых катализаторов олигомеризации, фактически представляет собой индивидуальное соединение.



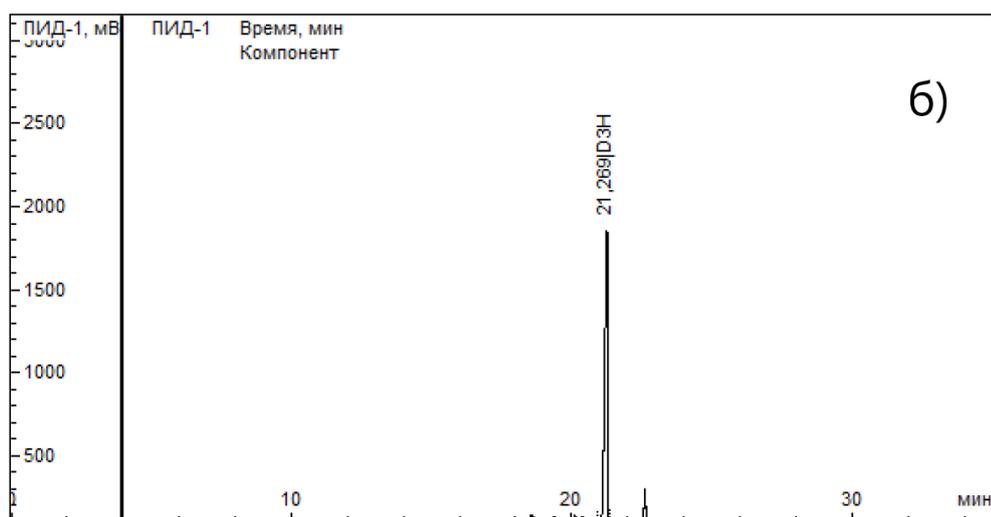


Рис 39. ГХ основ масел а) ПАОМ-4 Татнефть (катионная технология), б) ПАОМ-4 (металлоценовая технология).

Тесты на термоокислительную устойчивость, которые проводились в сертифицированной лаборатории ГСМ в Германии, показали, что основа ПАОМ-4, произведенная с использованием гетероценового катализа, имеет более высокую термоокислительную стабильность по сравнению с металлоценовой основой ПАОМ-4 компании Exxon, полученной с использованием этиленбис(тетрагидроинденил) дихлороциркония (рис 40).

РАО 4			Номер образца	РАОМ 4		
В0002-001	А2615-000	А2615-001		В0024-000	А2613-000	А2613-001
17,89	18,59	19,3	Вязкость при 40°C, мм ² /с	13,77	14,35	15,17
4,01	4,04	4,21	Вязкость при 100°C, мм ² /с	3,38	3,48	3,54
123	117	124	Индекс вязкости	121	122	114
1,343	3,085	4,92	Электропроводность	0,426	0,459	0,611
100	78,02	93,23	Оптическая плотность	100	~ 100	~ 100
	10,65	18,52	Окислительное число, А/см		11,43	23,32
			Тесты на термоокислительную устойчивость			

Рис. 40. Тест на термоокислительную устойчивость. РАО 4 – металлоценовое масло компании Exxon), РАОМ 4 – масло по нашей технологии.

Данный тест – это наглядная демонстрация того, что при использовании гетероценовых комплексов в олигомеризации высших α -олефинов не наблюдается скелетных перегруппировок, обсуждаемых в разделе 3.2.3 (рис. 22).

3.5. Сополимеры α -олефинов. Получение ферромагнитных абсорбентов.

Одно из направлений прикладного использования цирконоцевого катализа при низком соотношении Al_{MAO}/Zr является получение композитных материалов. Экспериментально было установлено, что гетероцены эффективно катализируют сополимеризацию α -олефинов с несопряженными диенами с образованием нерастворимых полимерных гелей, причем комплекс **36** обладал наиболее высокой активностью.

Мы предположили, что использование нанесенного на поверхность SiO_2 гетероценового катализатора позволит получить олефин-диеновые сшитые сополимеры в виде отделяемых частиц, которые можно использовать в качестве абсорбентов нефти и нефтепродуктов. Помимо высокой сорбционной емкости А, подобные абсорбенты должны легко и полностью отделяться от очищаемой среды. Мы предложили использовать магнитное поле в качестве инструмента отделения абсорбента, и выполнили двухстадийный синтез носителя для последующего приготовления катализатора сополимеризации. Ферромагнитные микрочастицы оксида железа (II, III) ($MCH-Fe_3O_4$) были получены по описанной методике взаимодействием смеси хлоридов Fe (II) и Fe (III) с водным аммиаком при 70 °С (схема 49). На рис. 41а приведены микрофотографии полученных частиц. Их размеры оцениваются в 2-20 мкм. Для отделения $MCH-Fe_3O_4$ от реакционной среды был использован мощный постоянный магнит (рис. 41б), фильтрование неэффективно. Для обеспечения химического связывания $MCH-Fe_3O_4$ с компонентами каталитической системы полученный образец был введен в реакцию с $Si(OEt)_4$: длительное нагревание в водно-спиртовой среде с постепенным прибавлением 5 экв. $Si(OEt)_4$ позволило получить микрочастицы Fe_3O_4 , покрытые слоем SiO_2 ($SMCH-Fe_3O_4$), имеющие размер 5-30 мкм (рис. 41в) и легко отделяемые фильтрованием.

Синтез ферромагнитных сополимеров был осуществлен обработкой дисперсии $SMCH-Fe_3O_4$ в смеси α -олефина, сомономера (5% мольных) и пентана смесью растворов ТИБА и MAO и введением прекатализатора **36** (схема 49).

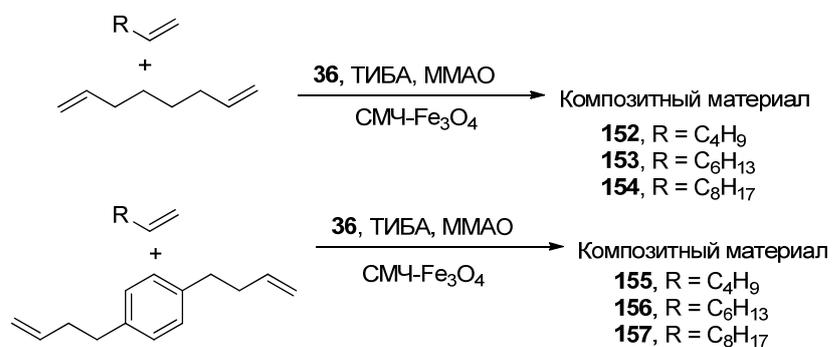
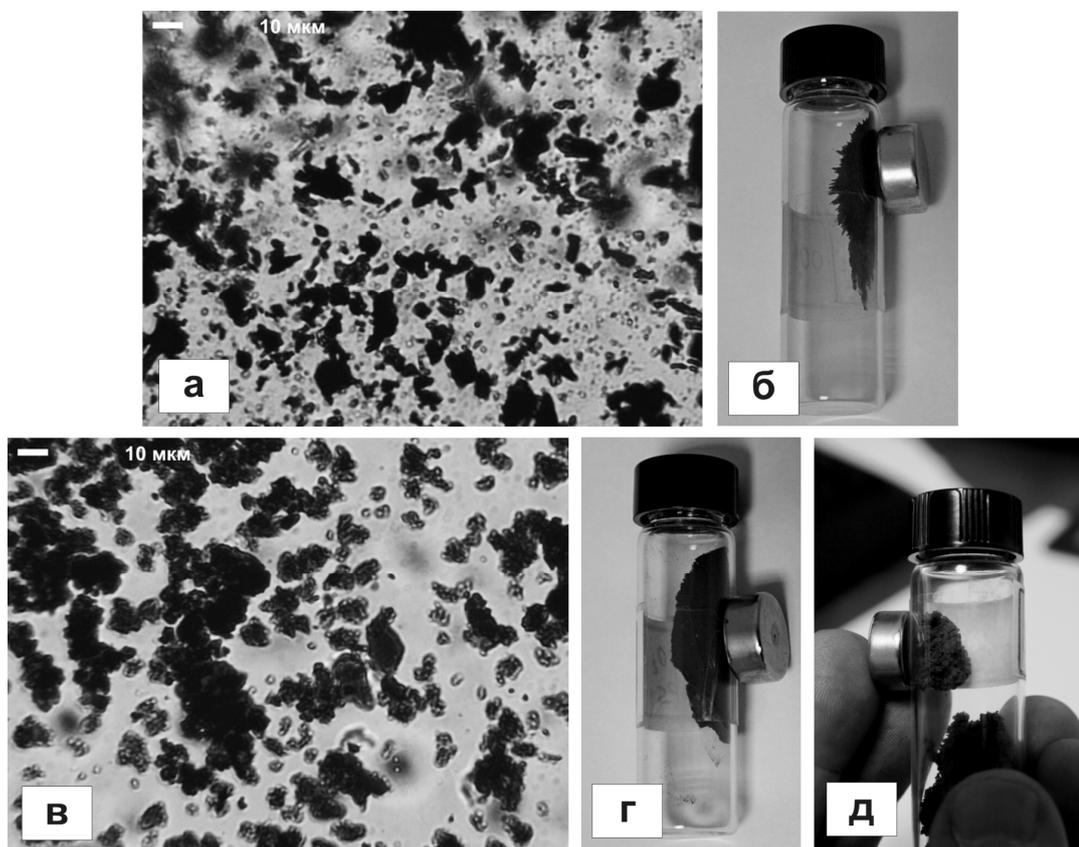


Схема 49. Синтез композитных материалов.

В результате были получены образцы ферромагнитных сополимеров с 1,7-октадиеном (**152 – 154**) и 1,4-ди(3-бутенил)бензолом (**155 – 157**). Полученные ферромагнитные сополимеры продемонстрировали свойства эффективных абсорбентов углеводородов – “нефтяных губок” (таблица 30).



Рисю 41. МЧ-Fe₃O₄ и СМЧ-Fe₃O₄: микроструктура и магнитные свойства. Микрофотографии суспензий в этиленгликоле: а) МЧ-Fe₃O₄, в) СМЧ-Fe₃O₄. Демонстрация магнитных свойств б) МЧ-Fe₃O₄, г) СМЧ-Fe₃O₄, д) ферромагнитного полимера **157**

Таблица 30. Сорбционная емкость полимеров **152 – 157** по отношению к органическим растворителям и нефтепродуктам.

	Продолж. контакта, ч	Величина А для абсорбции следующих растворителей и продуктов:			
		C ₇ H ₁₆	C ₁₅ H ₃₂	м-ксилол	Моторное масло 5w-50 (Mobil)
152	24	4.4	3.7	4.1	2.8
153	24	6.6	5.4	7.4	3.3
154	24	4.7	4.0	3.9	3.1
155	24	4.3	4.2	5.5	2.8
156	24	6.7	5.9	8.1	3.5
157	24	4.4	4.7	5.5	3.3

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Синтетические процедуры (получение цирконоценовых прекатализаторов, проведение олигомеризации/полимеризации) осуществляли в атмосфере аргона высокой чистоты. Используемые в работе растворители подвергали дополнительной очистке кипячением над натрий-калиевой эвтектикой (пентан, гексан, гептан), натрием в присутствии бензофенона (диэтиловый эфир, ТГФ, толуол, о-ксилол) или CaH_2 (CH_2Cl_2). Метанол сушили над CaO и перегоняли в атмосфере аргона. Мономеры гексен-1, октен-1, децен-1, додецен-1, тетрадецен-1, 3-метилбутен-1 4-метилпентен-1, октадиен-1,7 и 1,4-ди(3-бутенил)бензол (Sigma-Aldrich) хранили над металлическим натрием и перегоняли в атмосфере аргона перед использованием. Алюминийорганические активаторы триизобутилалюминий ТИБА (1 М раствор в гексане), Et_2AlCl (1 М раствор в гексане), модифицированный метилалюмоксан ММАО-12 (1.05 М раствор в толуоле), *n*-BuLi (1.6 М и 2.5 М раствор в гексане) использовали в виде готовых растворов (Sigma-Aldrich). Бензоилпероксид БПО (инициатор радикальной полимеризации, $T = 91$ °С для $\tau_{1/2}$ 1 час) активатор $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] (\text{NB}^{\text{F}})$, поли[(малеиновый ангидрид)-*альт*-(октадецен-1)], $M_n \sim 3 \cdot 5 \cdot 10^4$ Да), малеиновый ангидрид, октадеканол-1, 1-октадеканамин, 2-этилгексанол-1, H_3PO_2 (50% водн р-р), азобисизобутиронитрил (AIBN), PPh_3 , PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, SiMe_2Cl_2 , SiEt_2Cl_2 , $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, ZrCl_4 , цирконоцены **1** и **23** (Sigma-Aldrich) использованы без дополнительной очистки. C_6D_6 , CDCl_3 , ДМСО- d_6 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., D 99.8%) использовали без дополнительной очистки. CD_2Cl_2 , (JSC Isotope, РФ) хранили над CaH_2 и переконденсировали в ЯМР ампулу с образцом вещества непосредственно перед регистрацией спектра.

4.1. Методы анализа.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе "Avance Bruker" (400 МГц). При регистрации спектров ЯМР ^1H в CDCl_3 , использовали CH_2Cl_2 ($\delta_{\text{H}} = 5.30$ м.д.) в качестве внутреннего стандарта. При регистрации спектров ЯМР ^1H в ДМСО- d_6 и в CD_2Cl_2 химические сдвиги определяли по сигналам остаточных протонов в дейтерированном растворителе ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ м.д. и 5.32 м.д., соответственно). При регистрации спектров ЯМР ^{13}C использовали табличные данные для хим. сдвигов растворителей ($\delta_{\text{H}} = 77.16$, 39.52 и 54.00 м.д., соответственно)

Образцы полимеров анализировали на гель-проникающем хроматографе "Agilent PL-GPC 220", снабженном колонкой типа PLgel, используя ТГФ в качестве элюента (1 мл/мин). Измерения проводили при 40 °С, стандарт – полистирол.

Рентгеноструктурный анализ проводили при 100 К на дифрактометре "Bruker Quest D8" ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование), оснащенном детектором "Photon-III". Данные по интенсивностям отражений были получены с помощью программы SAINT. Учет поглощения был проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям с использованием SADABS. Структуры были расшифрованы прямым методом с помощью SHELXS и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном (для атомов водорода – изотропном) полноматричном приближении по F^2 с использованием программы SHELXL-2018.

Термогравиметрический анализ выполняли на приборе TGA/DSC1 фирмы "Mettler Toledo". Навески исследуемых образцов массой 20–25 мг помещали в тигли из оксида алюминия объемом 70 мкл. Образцы нагревали в атмосфере аргона или в токе сухого воздуха, при расходе газа 10 мл/мин, в диапазоне 30–1000 °С со скоростью 10 град/мин. Результаты измерения обрабатывали с помощью сервисной программы STARe, поставляемой в комплекте с прибором. Точность измерения температуры $\pm 0,3$ К, массы ± 0.1 мкг.

Элементный анализ (С, Н, N, O, P, S) был выполнен на приборе Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

Реологические свойства сложных эфиров изучали на ротационном реометре DHR-2 (TA Instruments, DE, США) с геометрией конус-плоскость (диаметр конуса 40 мм, угол конус / плоскость 2 °). Получены зависимости вязкости от температуры при скорости изменения температуры 5 °С / мин и постоянных касательных напряжениях 1 и 100 Па для температур выше и ниже 25 ° С соответственно. Реологические свойства биодизеля с депрессорными присадками исследовали на ротационном реометре TA Instruments DHR-3 с использованием геометрии конус-плоскость (диаметр конуса 25 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 1°). Температурные зависимости вязкости получали при изменении температуры со скоростью 3°С/мин и использовании постоянной скорости сдвига 1 с⁻¹.

Вязкость растворов парафинов измеряли с использованием вибрационного вискозиметра SV-10 (A&D Weighing Company, Japan) с рабочим интервалом от 0.3 мПа·с до 10⁴ мПа·с. Перед каждым измерением вязкости образца проводили калибровку с использованием дистиллированной воды. Зависимость вязкости от температуры исследовали при охлаждении растворов парафинов со скоростью 0.5 °С/мин.

Морфологию кристаллов парафина наблюдали с использованием микроскопа Levenhuk D740T по следующей методике: небольшое количество пробы раствора парафина переносили на предметное стекло, которое затем термостатировали при температуре потери текучести. Через 1 мин. предметное стекло фиксировали на столике в потоке сухого азота,

имеющем температуру потери текучести ± 1 °С, и фотографировали образец в проходящем свете.

Кинематические вязкости KV^{40} и KV^{100} исследовали на капиллярном вискозиметре с катящимся шариком Anton Paar Lovis 2000ME. Использовали капилляр с диаметром 1.59 мм для низковязких масел и капилляр с диаметром 2.5 мм для высоковязких масел. Расчет индекса вязкости (VI) был осуществлен в соответствии с ГОСТ 25371 (ISO 2009).

Распределение олигомеров α -олефинов исследовали методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). ГЖХ-анализ проводили на газовом хроматографе КРИСТАЛЛ-2000М (Мета-Хром Лтд, Йошкар-Ола, РФ), оборудованном колонкой SolGel-1ms (60 м \times 0.25 мм \times 0.25 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. Гелий использовался в качестве газа-носителя со скоростью 1.364 см³/мин и с соотношением деления 73.3: 1. Температура испарителя составляла 320 °С, а температура колонки составляла 200 °С в течение 5 минут, а затем повышалась с 200 °С до 300 °С со скоростью 10 °С/мин.

Концентрация редкоземельных ионов в водной фазе определялась с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) на приборе Agilent 7500с G 3155В после надлежащего разбавления. При низких концентрациях лантанидов в водной фазе анализа ICP-AES повторяли без разбавления.

Для оценки противоизносных свойств использовали четырехшариковый тестер ЧМТ-1 (Нефтехиммашсистемы, Рязань, РФ) в часовых экспериментах при 20 °С и нагрузке 196 Н.

Определение температуры помутнения (CP), температуры застывания (PP), температуры фильтруемости (CFPP), температуру вспышки в открытом тигле (°С), температуру вспышки в закрытом тигле (°С), плотность при 20 °С (кг\м³), кислотное число (мг КОН\г), Цвет (единиц ЦНТ), содержание воды (мд.), испаряемость (% масс), бромное число (г Br\100 г) для полиальфаолефиновых масел определяли в соответствии с ГОСТом.

4.2. Синтез лигандов для получения гетероценов.

Соединения **47** [176], **49** [253], **48**, **50**, **51**, **54**, **58**, **59**, **60**, **61**, **64** [174], **55**, **56** [177] были синтезированы согласно ранее описанным методикам.

Синтез 2-изопропил-5-метил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индола 52. (2 стадии).

2-Изопропил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индол. Раствор PhNHNH₂ (30.2 мл, 0.28 моль), 5-изопропилинданона-1 (48.8 г, 0.28 ммоль) и p-TsOH (0.5 г) в EtOH (250 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 40 мин и охлаждали на льду. / водяная внешняя баня. Добавляли раствор H₂SO₄ (100 мл) в EtOH (500 мл). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч, охлаждали и выливали в раствор NaOH (40 г, 1 моль) в 2 л ледяной воды. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Выход

составил 60.1 г (87%), продукт представлял собой бежевый порошок. Элементный анализ (%): для $C_{18}H_{17}N$, рассчитано: С 87.41; Н 6.93; N 5.66; найдено: С 87.51; Н 6.96; N 5.53. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 8.23 (уш. с, 1H); 7.65 (м, 2H); 7.44 (уш. с., 1H); 7.41 (м, 1H); 7.37 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H); 7.20 (м, 3H); 3.72 (с, 2H); 3.01 (септ, $J = 6.9$ Гц, 1H); 1.34 (д, $J = 6.9$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ : 148.34; 146.02; 143.59; 140.64; 132.95; 125.00; 124.78; 123.95; 121.47; 121.33; 120.25; 118.91; 117.21; 112.15; 77.48; 77.16; 76.84; 34.39; 30.43; 24.39. ^{13}C ЯМР (101 МГц, $DMCO-d_6$, 20 ° C) δ : 147.80; 145.12; 143.71; 140.60; 132.98; 124.60; 124.29; 123.60; 120.66; 119.29; 119.22; 118.39; 117.51; 112.34; 33.62; 29.82; 24.16.

2-Изопропил-5-метил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индол 52. 2-Изопропил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индол (24.7 г, 0.1 моль) и метилиодид (6.23 мл, 0.1 моль) добавляли к хорошо перемешиваемой двухфазной смеси, приготовленной из бензола (150 мл) и из раствора NaOH (150 г) и триметилцетиламмонийбромида (1.0 г, 2.5 ммоль) в воде (150 мл). После 5 ч перемешивания органический слой отделяли, промывали 10% H_3PO_4 и водой, сушили над $MgSO_4$ и упаривали при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовывали из смеси EtOH/бензол (3:1, 200 мл). Выход составил 20.0 г (76.5%). Элементный анализ (%): для $C_{19}H_{19}N$ рассчитано: С 87.31; Н 7.33; N 5.36, найдено: С 87.38; Н 7.40; N 5.22. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 7.63 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H); 7.58 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H); 7.44 (уш. с., 1H); 7.38 (д, $J = 7.4$ Гц, 1H); 7.23-7.21 (м, 2H); 7.15 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H); 4.04 (с, 3H); 3.70 (с, 2H); 3.01 (септ, $J = 6.9$ Гц, 1H); 1.34 (д, $J = 6.9$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ : 148.71; 145.79; 145.05; 141.81; 133.37; 124.68; 124.37; 124.08; 120.92; 119.71; 119.58; 118.96; 117.45; 109.80; 34.34; 31.17; 30.21; 24.37.

Синтез 2-трет-бутил-5-метил-5,10-дигидроиндено [1,2-*b*]индола 53.

2-Трет-бутил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индол. Это соединение получали тем же способом, что и **52** из 5-трет-бутил-1-инданона (57.5 г, 0.3 моль) и $PhNHNH_2$ (33 мл, 0.3 моль). Выход составил 78 г (> 98%). Продукт использовали в синтезе **53** без очистки. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 20 ° C) δ : 8.29 (уш. с, 1H); 7.65 (м, 1H); 7.61 (уш., 1H); 7.41 (м, 1H); 7.37 (уш. с., 2H); 7.18 (м, 2H); 3.72 (с, 2H); 1.41 (с, 9H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $DMCO-d_6$) δ : 147.52; 147.30; 143.61; 140.59; 132.55; 124.28; 123.37; 122.51; 120.67; 119.45; 119.20; 118.41; 117.20; 112.33; 34.48; 31.43; 29.95.

Трет-бутил-5-метил-5,10-дигидроиндено [1,2-*b*]индол 53. Это соединение получали тем же способом, что и **52** из 2-трет-бутил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индола (26.1 г, 0.1 моль) и перекристаллизовывали из EtOH. Выход составил 17.0 г (62%), продукт представлял собой бесцветный кристаллический порошок. Элементный анализ (%): для $C_{20}H_{21}N$, рассчитано: С 87.23; Н 7.69; N 5.09; найдено: С 87.20; Н 7.74; N 5.06. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 7.68 (д, $J = 7.4$ Гц, 1H); 7.65 (уш. с., 1H); 7.61 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H); 7.43 (дд, $J = 8.0$ и

1.7 Гц, 1H); 7.40 (д, J = 8.0 Гц, 1H); 7.27 (т, J = 7.6 Гц, 1H); 7.21 (т, J = 7.4 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 20 °С) δ : 148.45; 147.99; 144.99; 141.81; 132.96; 124.39; 123.45; 123.04; 120.93; 119.87; 119.56; 118.99; 117.14; 109.80; 34.89; 31.73; 31.13; 30.32.

Синтез бис(2,5-диметил-7H-циклопента[1,2-b:4,3-b']дитиофенил-7-диэтилсилана 57. BuLi (8.8 мл 1.6 М в гексане, 14 ммоль) по каплям добавляли к охлажденному (0 °С) раствору **47** (2.64 г, 14 ммоль) в Et_2O (20 мл). После 1 ч перемешивания при комнатной температуре смесь охлаждали до -20 °С и добавляли SiEt_2Cl_2 (1.1 г, 7 ммоль) в Et_2O (10 мл). Смеси давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение 4 часов. Добавляли NH_4Cl (10 мл 10% водного раствора), органическую фазу отделяли и водную фазу экстрагировали CH_2Cl_2 (2×10 мл). Объединенную органическую фазу упаривали, остаток отфильтровывали, промывали холодным Et_2O и сушили в вакууме. Выход составил 2.2 г (63%), т. пл. 158–160 °С. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{Si}$, рассчитано: С 62.85; Н 5.68; S 25.81, найдено: С 62.94; Н 5.72; S, 25.69. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 6.87 (уш. С, 4H); 1.91 (с, 4H); 2.56 (с, 12H); 0.48 (т, J = 7.8 Гц, 6H); 0.37 (кв., J = 7.8 Гц, 4H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 20 °С) δ : 142.51; 141.84; 141.33; 116.72; 36.50; 16.25; 7.24; 0.83.

Синтез бис(2-изопропил-5-метил-5,10-дигидроиндено[1,2-b]индол-10-ил)диметилсилана 62. BuLi (6.25 мл 1.6 М в гексане, 10 ммоль) по каплям добавляли к охлажденному (0 °С) раствору **52** (2.61 г, 10 ммоль) в Et_2O (50 мл). После 1 ч перемешивания при комнатной температуре желтый раствор охлаждали до -20 °С и добавляли SiMe_2Cl_2 (0.6 мл, 5 ммоль) в Et_2O (10 мл). После 16 ч перемешивания при комнатной температуре добавляли 10 мл 10% водного раствора NH_4Cl . Продукт отфильтровывали, промывали водой и Et_2O и сушили в вакууме. Выход чистой мезо-формы 1.15 г (40%). Элементный анализ (%): для $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}$, рассчитано: С 83.00, Н 7.31, N 4.84, найдено: С 83.01, Н 7.34, N 4.77. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 7.71 (д, J = 8.1 Гц, 2H); 7.64 (д, J = 8.1 Гц, 2H); 7.48 (уш.с, 2H); 7.41 (д, J = 8.1 Гц, 2H); 7.25-7.19 (м, 4H); 7.05 (т, 8.1 Гц, 2H); 4.16 (с, 2H); 4.12 (с, 6H); 2.94 (квинт, J = 6.9 Гц, 2H); 1.28 (д, J = 6,9 Гц, 12H); -0.7 (с, 3H); -0.43 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 150.28; 145.14; 144.07; 142.05; 131.91; 123.96; 123.74; 123.58; 121.93; 120.87; 120.03; 119.32; 117.68; 109.71; 35.48; 34.35; 31.37; 24.49; 24.35; -4.97; -6.00.

Синтез бис(2-(трет-бутил)-5-метил-5,10-дигидроиндено[1,2-b]индол-10-ил)диметилсилана 63. Это соединение было получено тем же способом, что и **62** из **53**. Выход чистой мезо-формы составил 58%. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}$, рассчитано. С 83.12; Н 7.64; N 4.62, найдено: С 83.17; Н 7.69; N 4.56. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 7.84 (уш. С, 2H); 7.79 (д, J = 8.1 Гц, 2H); 7.74 (д, J = 8.1 Гц, 2H); 7.49 (д, J = 8.6 Гц, 2H); 7.47 (д, J = 8.4 Гц, 2H); 7.27 (т, J = 7.9 Гц, 2H); 7.13 (т, J = 7.8 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (101

МГц, CDCl₃) δ: 150.00; 147.37; 144.06; 142.09; 131.55; 123.98; 122.65; 122.53; 122.08; 120.92; 120.00; 119.39; 117.39; 109.76; 35.68; 34.92; 31.78; 31.35; -5.50; -6.10.

Синтез бис(2-(изопропил)-5-диметил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индол-10-ил)этана 65. BuLi (26.8 мл 2.5 М в гексане, 67 ммоль) по каплям добавляли к охлажденному (0 °С) раствору **52** (15.6 г, 67 ммоль) в Et₂O (50 мл). После 1 ч перемешивания при комнатной температуре желтый раствор охлаждали до -20 °С и добавляли BrCH₂CH₂Br (6.4 мл, 33.5 ммоль) в Et₂O (10 мл). После 16 ч перемешивания при комнатной температуре добавляли 10 мл 10% водного раствора NH₄Cl. Продукт отфильтровывали, промывали водой и Et₂O и сушили в вакууме. Выход чистой мезо-формы 26 г (83%). Из-за низкой растворимости соединения в органических растворителях зарегистрировать ЯМР спектры не удалось.

Синтез бис(2-(трет-бутил)-5-метил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индол-10-ил)этилена 66. Это соединение было получено тем же способом, что и **64** из **53** (17.5 г, 63 ммоль), BuLi (25 мл 2.5 М в гексане, 63 ммоль), BrCH₂CH₂Br (5.95 мл, 31.5 ммоль) Выход чистой мезоформы 28.1 г (78%). Из-за низкой растворимости соединения в органических растворителях зарегистрировать ЯМР спектры не удалось.

4.3. Синтез цирконоценов.

Цирконоценовые комплексы **2** [254], **3** [255], **5** [256] **6** [257], **25** [258], **26** [259], **27** [260], **28** [261], **29** [262], **30** [263], **31** [264], **32** [265], **33**, **34** [254], **36** [266], **37** [267], **38**, **39**, **40**, **41**, **43**, **44**, **67** [177] были получены согласно ранее описанным методикам. Известный комплекс **4** был получен по методике, аналогичной описанной ранее [256].

Синтез η⁵-3-(η⁵-циклопентадиенил)-1,1,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидропенталенил дихлороциркония (IV) 24. 2 стадии

3-(1,3-Циклопентадиенил-1)-1,1,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидропентален (смесь изомеров). Раствор NaN(SiMe₃)₂ (3.1 г, 20 ммоль) в THF (20 мл) добавляли к охлажденному (0 °С) раствору 6,6-диметилфульвена (21.2 г, 200 ммоль) в THF (180 мл). Смеси давали нагреться до комнатной температуры, перемешивали в течение 8 часов, выливали в 200 мл 5% водн. NH₄Cl, экстрагировали пентаном (3 × 100 мл). Объединенные органические фракции сушили над MgSO₄, упаривали при пониженном давлении и перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т.кип. 95-105 °С / 0.05 торр. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 1.10-1.44 (группа синглетов, 9H); 2.15 (м), 2.43 (м) {2H}; 2.79 (шир, 2H); 2.95 (шир, 2H); 5.78-6.49 (группа мультиплетов, 5H). Выход составил 13.2 г (62%, бледно-желтая жидкость).

Неочищенный продукт (13.2 г, 62 ммоль) растворяли в 200 мл эфира, раствор охлаждали до -20 °С и добавляли n-BuLi (100 мл, 1.6 М в гексане, 160 ммоль). После медленного нагревания до комнатной температуры и перемешивании в течение 2 ч

бесцветный осадок дилитиего производного отфильтровывали и высушили в вакууме. Выход составил 8.9 г (64%). ^1H ЯМР (THF- d_8 , 20 °C): δ 1.21 (с, 3H); 1.29 (с, 3H); 1.74 (с, 3H); 2.16 (д, 1H, $^3J = 12.5$ Гц); 2.86 (д, 1H, $^3J = 12.5$ Гц); 5.10 (м, 1H); 5.21 (м, 1H); 5.47 (м, 1H); 5.68 (м, 2H); 5.68 (м, 2H). Продукт содержит Et_2O (1: 1).

η^5 -3-(η^5 -Циклопентадиенил)-1,1,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидропенталенил дихлороцирконий (IV) 24. Суспензию 3.51 г (11.8 ммоль) дилитиевого производного в 50 мл эфира охлаждали до -40 °C и при перемешивании добавляли 5 г (25 ммоль) Me_3SnCl в 20 мл эфира. Смеси нагрели до комнатной температуры и отфильтровали. Фильтрат упаривали при пониженном давлении, добавляли толуол (20 мл) и затем упаривали для полного удаления эфира. Остаток растворяли в толуоле (40 мл), добавляли ZrCl_4 (2.8 г, 12 ммоль) при перемешивании. Через 6 ч при 60 °C смесь охлаждали до комнатной температуры, раствор отделяли декантацией и упаривали до примерно равной концентрации. Добавляли гексан (10 мл). После 16 ч кристаллизации при 0 °C продукт отфильтровывали, промывали пентаном и высушили в вакууме. Выход 2.2 г (62%), желтоватые кристаллы. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 1.31 (с, 3H); 1.38 (с, 3H); 1.92 (с, 3H); 2.48 (1H); 2.87 (1H) {AB, $^2J=14.4$ Гц, -CH₂-}; 5.46 (д, 1H); 5.82 (м, 2H); 6.24 (м, 1H); 6.51 (квint, 1H); 6.70 (т, 1H); 6.78 (квint, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 24.9; 26.6; 38.5 {-CH₃}; 40.2; 46.2 (>C<); 55.4 (-CH₂-); 100.2; 106.4; 109.7; 114.5; 116.5; 125.6; 127.4 {-CH=}; 121.5; 125.2; 144.0 {>C=}. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Zr}$, рассчитано: С 51.60% Н 4.87; найдено: С 51.22% Н 4.90%.

Синтез бис(η^5 -2,5-диметил-4H-циклопента[b]тиенил)дихлороциркония (IV) 35. 5 стадий

1-(5-метилтиенил-2)пропанон-1. SnCl_4 (117 г, 450 ммоль) по каплям добавляли к хорошо перемешиваемому раствору пропионилхлорида (41.6 г, 450 ммоль) и 2-метилтиофена (44.1 г, 450 ммоль) в сухом бензоле (300 мл) при 0 °C. Раствору давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали еще 16 часов. По каплям добавляли HCl (10% водн., 500 мл), водную фазу экстрагировали бензолом (3 × 100 мл), объединенную органическую фракцию промывали водой, водн. NaHCO_3 и сушили над MgSO_4 . Растворитель удаляли при пониженном давлении, а остаток перегоняли в вакууме. т.кип. 100–106 °C / 10 торр. Выход составил 50,0 г (72%) бледно-желтой жидкости. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 7.54 (д, 1H); 6.80 (д, 1H) {-CH=}; 2.89 (кв, 2H, -CH₂-); 2.54 (с, 3H, -CH₃); 1,23 (т, 3H, -CH₃).

2-Метил-1-(5-метилтиенил-2)-2-пропенон-1. 1-(5-Метил-2-тиенил)-1-пропанон (50 г, 324 ммоль), гексаметилентетрамин (63.6 г, 454 ммоль) и As_2O (56 мл, 583 ммоль) смешивали в колбе на 250 мл, заполненной аргоном и перемешивали 48 ч при 100 °C. Смесь охладили до 60 °C и затем вылили в 1 л 2M водн. NaOH . Полученную смесь экстрагировали CH_2Cl_2

(5×250 мл), объединенные органические фракции промывали 1М HCl, водн. NaHCO₃ и сушили над MgSO₄. Выпаривание растворителей дает неочищенный продукт (~ 55 г, 80% желаемого соединения по ЯМР), который используют без дополнительной очистки. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 7.50 (д, 1H); 6.80 (д, 1H) {-CH =}; 5.76 (уш. С., 1H); 5.73 (уш. С., 1H) {=CH₂}; 2.54 (с, 3H, -CH₃); 2.05 (с, 3H, -CH₃).

2,5-Диметил-4,5-дигидро-6H-циклопента[b]тиофенон-6. 2-метил-1-(5-метилтиенил-2)-2-пропенон-1 в CH₂Cl₂ (50 мл) добавляли к нагретой до 50 °С метилсульфоокислоты (260 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч, выливали в лед / воду (500 мл) и экстрагировали CH₂Cl₂ (5×200 мл). Объединенную органическую фазу промывали водным раствором KHCO₃, водой и сушили над MgSO₄. Полученный темно-коричневый раствор упаривали и перегоняли в вакууме (т.кип. 105-120 °С / 1 торр). Получили 17.74 г продукта в виде бесцветной жидкости. Выход в расчете на 1- (5-метил-2-тиенил) -1-пропанона составил 32.9%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 6.66 (с, 1H, -CH =); 3.12 (дд, ²J = 16.5 Гц, ³J = 7.0 Гц, 1H); 2.85 (ддт, ³J = 7.0 Гц, 7.0 Гц, 2.8 Гц, 1H); 2.41 (дд, ²J = 16.5 Гц, ³J = 2.8 Гц, 1H) {ABC кольца C5}; 2.49 (с, 3H, -CH₃); 1.23 (д, ³J = 7.0 Гц, 3H, -CH₃). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ: 199.4 (> C = O); 167.3; 157.0; 137.5 (> C =); 122.4 (-CH =); 46.1; 16.4 (-CH₃); 32.7 (-CH₂-).

2,5-Диметил-4H-циклопента[b]тиофен. 2,5-Диметил-4,5-дигидро-6H-циклопента[b]тиофенон-6 (8.31 г, 50 ммоль) в Et₂O (30 мл) добавляли по каплям к охлажденной (-40 °С) суспензии LiAlH₄. (0.52 г, 13.8 ммоль) в Et₂O (100 мл). Полученной смеси нагрели до комнатной температуры и перемешивали еще 1 час. Затем добавляли H₂O (10 мл), полученную суспензию выливали в CH₂Cl₂ (200 мл) и фильтровали. Органическую фазу промывали водой и упаривали. Колбу продували аргоном; добавляли бензол (150 мл) и p-TsOH (0.3 г), и полученный раствор кипятили с обратным холодильником с насадкой Дайна-Старка (контроль с помощью ТСХ, бензол / EtOAc 4: 1) в течение ~ 40 минут. Затем полученный желтый раствор промывали водой, водным раствором KHCO₃, высушенный раствор над MgSO₄, пропускали через силикагель (бензол), упаривали и сушили в вакууме, получая 6.5 г (86.5%) желтого масла. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 6.72 (уш. С, 1H) {тиофеновое кольцо}; 6.42 (м); 6.38 (м) {= 1H; -CH = циклопентадиенильного кольца}; 3.22 (уш.с, 1H); 3.12 (уш.с, 1H) {= 2H, -CH₂-}; 2.55 (с, 3H, -CH₃ тиофенового кольца); 2.51 (ш.с.); 2.17 (уш. с.) (3H, -CH₃ циклопентадиенового кольца).

Бис(η⁵-2,5-диметил-4H-циклопента[b]тиенил)дихлорцирконий (IV) 35. n-BuLi (17 мл, 2.5 М в гексане, 42.5 ммоль) добавляли при -60 °С к раствору 6.0 г (40 ммоль) 2,5-диметил-4H-циклопента[b]тиофена в Et₂O (50%). мл). Полученной смеси нагрели до комнатной температуры, перемешивали 1 ч и охлаждали до -40 °С. Добавляли TMSCl (5.6 мл, 44 ммоль), смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре и

фильтровали. Растворители удаляли при пониженном давлении, добавляли толуол (10 мл) и сушили в вакууме для удаления следов эфира. Остаток растворяли в 80 мл CH_2Cl_2 , смесь охлаждали до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ и добавляли 4,6 г (19,7 ммоль) ZrCl_4 . Смеси давали нагреться до комнатной температуры, перемешивали в течение 12 ч, летучие вещества удаляли при пониженном давлении. Остаток растворяли в CH_2Cl_2 (20 мл), затем по каплям добавляли н-гексан при комнатной температуре до начала кристаллизации. Полученную смесь хранили в течение ночи при $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Светло-зеленый кристаллический продукт отфильтровывали, остаток упаривали до половины исходного объема и хранили 3 суток при $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Кристаллический продукт отфильтровывали и объединяли с первой порцией продукта. Выход составил 6,2 г, 68%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 6,69 (м); 6,67 (м) {1H, тиофеновое кольцо}; 5,93 (уш. с.); 5,80 (уш. с.) {1H}; 5,74 (уш.с.); 5,46 (уш. с.) {1H}; 2,52 (с, 3H); 2,17 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CD_2Cl_2) δ : 147,58; 147,46; 1

Синтез [μ-диэтилсилиленбис(η⁵-2,5-диметил-7H-циклопента[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофен-7-ил)]дихлороциркония (IV) 42. BuLi (1,9 мл 2,5 М в гексане, 4,75 ммоль) добавляли к охлажденной ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) суспензии 1,135 г (2,3 ммоль) **57** в 50 мл Et_2O . Смеси давали нагреться до комнатной температуры. После 5 ч перемешивания смесь охлаждали до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ и добавляли 0,536 г (2,3 ммоль) ZrCl_4 . После 16 ч перемешивания при комнатной температуре смесь фильтровали, осадок промывали Et_2O (2×30 мл) и перекристаллизовывали из CH_2Cl_2 . Выход 0,720 г (47%), оранжевые кристаллы. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{S}_4\text{SiZr}$, рассчитано С 47,53; Н 3,99; S, 19,52; найдено: С 47,55; Н 4,04; S, 19,47. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 6,68 (кв, $^4\text{J} = 1,3$ Гц, 4H); 2,49 (д, $^4\text{J} = 1,3$ Гц, 12H); 1,73 (кв, $^3\text{J} = 7,9$ Гц, 4H); 1,47 (т, $^3\text{J} = 7,9$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2 , 101 МГц $20\text{ }^\circ\text{C}$) δ : 149,61; 135,22; 133,30; 116,28; 65,82; 16,83; 6,78; 4,11.

[μ-диметилсилиленбис(η⁵-2-изопропил-5-метил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индол-10-ил)]дихлороциркония (IV) 45. Это соединение получали тем же способом как и **42** из **62** (1,05 г, 1,81 ммоль), BuLi (1,50 мл, 3,75 ммоль) и ZrCl_4 (0,422 г, 1,81 ммоль). Выход рац-формы составил 0,55 г (41%), темно-красные кристаллы. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SiZr}$, рассчитано: С 65,01; Н, 5,46; N 3,79; найдено: С 65,09; Н 5,81; N 3,77. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 8,16 (д, $^3\text{J} = 8,0$ Гц, 2H); 7,58 (д, $^3\text{J} = 8,9$ Гц, 2H); 7,44 (с, 2H); 7,34 (ддд, $^3\text{J} = 8,1$ и 7,1 Гц, $^4\text{J} = 1,1$ Гц, 2H); 7,27 (уш. д, $^3\text{J} = 8,1$ Гц, 2H); 7,19 (ддд, $^3\text{J} = 8,0$ и 7,1 Гц, $^4\text{J} = 1,3$ Гц, 2H); 6,94 (дд, $^3\text{J} = 8,9$ Гц, $^4\text{J} = 1,3$ Гц, 2H); 3,90 (с, 6H); 2,45 (септ, $^3\text{J} = 6,9$ Гц, 2H); 1,76 (с, 6H); 0,88 (д, $^3\text{J} = 6,9$ Гц, 6H); 0,53 (д, $^3\text{J} = 6,9$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) δ : 147,53; 146,30; 138,78; 130,90; 125,73; 124,83; 122,79; 122,60; 122,49; 122,35; 119,84; 119,52; 113,10; 109,85; 58,89; 35,37; 31,88; 23,58; 22,33; 5,05.

[μ -диметилсилиленбис(η^5 -2-трет-бутил-5-метил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*])индол-10-ил)]дихлорциркония (IV) 46. Это соединение получали тем же способом как и 42 из 63 (1.15 г, 1.89 ммоль), BuLi (1.55 мл, 3.87 ммоль) и ZrCl₄ (0.44 г, 1.89 ммоль). Выход *раци*-формы составил 0.38 г (26%), темно-красные кристаллы. Элементный анализ (%): для C₄₂H₄₄Cl₂N₂SiZr, рассчитано С 65.77; Н 5.78; N 3.65; найдено: С 65.84; Н 5.86; N 3.60. ¹H ЯМР (CDCl₃, 20 °С) δ : 8.16 (ддд, ³J = 8.0 Гц, ⁴J = 1.1 Гц, ⁵J = 0.8 Гц, 2H); 7.58 (дд, ³J = 9.1 Гц, ⁴J = 0.8 Гц, 2H); 7.54 (дд, ⁴J = 1.6 Гц, ⁵J = 0.8 Гц, 2H); 7.32 (ддд, ³J = 8.3 и 6.9 Гц, ⁴J = 1.1 Гц, 2H); 7.27 (уш. д, ³J = 8.3 Гц, 2H); 7.18 (ддд, ³J = 8.3 и 7.1 Гц, ⁴J = 1.1 Гц, 2H); 7.14 (дд, ³J = 9.1 Гц, ⁴J = 1.6 Гц, 2H); 3.91 (с, 6H); 1.77 (с, 6H); 0.95 (с, 18H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CD₂Cl₂) δ : 147.85; 146.87; 138.47; 131.39; 125.10; 124.48; 122.33; 122.16; 121.69; 120.21; 119.53; 117.24; 112.43; 109.31; 58.33; 34.73; 31.38; 31.29; 29.78; 4.65.

[μ -этиленбис(η^5 -2-(изо-пропил)-5-метил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*])индол-10-ил)]дихлорциркония (IV) 68. Это соединение получали тем же способом как и 42 из 65 (1.25 г, 2.5 ммоль), BuLi (2 мл, 5 ммоль, 2.5М в гексане) и ZrCl₄ (0.57 г 2.5 ммоль). Выход *мезо*-формы составил 0.4 г, (23%). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ : 8.39 (д, 2H); 7.45-7.31 (группа м 8H); 7.04 (с, 2H); 6.83 (дд, 2H); 4.85 (м, 2H); 4.11 (м, 2H); 3.94 (с, 6H); 2.50 (септ, 2H); 0.78 (д, 6H); 0.67 (д, 6H).

[μ -этиленбис(η^5 -2-(трет-бутил)-5-метил-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*])индол-10-ил)]дихлорциркония (IV) 69. Это соединение получали тем же способом как и 42 из 66 (1.00 г, 1.73 ммоль), BuLi (1.38 мл, 3.46 ммоль, 2.5М в гексане) и ZrCl₄ (0.4 г 1.73 ммоль). Выход *мезо*-формы составил 0.25 г, 20%. ¹H ЯМР (400 МГц, CD₂Cl₂) δ : 8.4 (м, 2H); 7.3-7.5 (м, 8H); 7.1 (м, 4H); 4.8 (м, 2H); 4.2 (м, 2H); 3.93 (с, 6H); 0.75 (с, 18H).

4.4. Получение димеров α -олефинов.

Условия реакции: чистый мономер; 0.05 моль% пре-катализатора 6; двух стадийная активация: 1) ТИБА, Al_{ТИБА}:Zr = 20:1, 20 мин; 2) MAO Al_{MAO}:Zr = 10:1, время реакции 4 ч. После реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 5 мл метанола и 2 мл воды. После 10 минут перемешивания добавляли Na₂SO₄ (5 г) и смесь перемешивали еще 10 минут. После этого смесь фильтровали через слой силикагеля и перегоняли при пониженном давлении. Характеристика продуктов:

2-бутилоктен-1 7. Выход 94%. Жидкость, т.кип. 78 °С (7 торр). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ : 4.68 (уш. с, 2H); 1.99 (т, ³J=7.3 Гц, 4H); 1.40 (м, 4H); 1.28 (уш., 12H); 0.90 (т, ³J=7.1 Гц, 6H); 0.88 (т, ³J=7.1 Гц, 6H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ : 150.4; 108.3; 36.1; 35.8; 31.8; 30.1; 29.2; 27.8; 22.7; 22.5; 14.1; 14.0.

2-пентилнонен-1 8. Выход 94%. Жидкость, т.кип. 112 °С (7 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.69 (с, 2H); 1.99 (т, $^3\text{J}=7.8$ Hz, 4H); 1.42 (м, 4H); 1.37-1.25 (м, 12H); 0.89 (т, $^3\text{J}=7.1$ Гц, 3H); 0.88 (т, $^3\text{J}=7.1$ Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 150.4; 108.3; 36.1; 35.9; 31.9; 31.7; 29.5; 29.3; 27.9; 27.5; 22.7; 22.6; 14.1; 14.00.

2-гексилдецен-1 9. Выход 93%. Жидкость, т.кип. 85 °С (0.6 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.67 (шир, 2H); 1.98 (т, $^3\text{J}=7.5$ Гц, 4H); 1.39 (м 4H); 1.26 (уш., 16H); 0.87 (т, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 150.4; 108.3; 36.1 (2); 31.9; 31.8; 29.6; 29.5; 29.4; 29.2; 27.9; 27.8; 22.7; 22.7; 14.1 (2).

2-октилдодецен-1, 10. Выход 91%. Жидкость, т.кип. 125 °С (0.5 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.69 (уш., 2H); 1.99 (т, $^3\text{J}=7.5$ Гц, 4H); 1.41 (м, 4H); 1.27 (уш., 16H); 0.89 (т, $^3\text{J}=6.7$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 150.4; 108.4; 36.1 (2); 32.0 (2); 29.7 (2); 29.62; 29.59; 29.5 (2); 29.4; 29.4; 27.9 (2); 22.7 (2); 14.1 (2).

2-децилтетрадецен-1 11. Выход 86%. Жидкость, т.кип. 155 °С (0.13 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.68 (шир, 2H); 1.99 (т, $^3\text{J}=7.3$ Hz, 4H); 1.40 (м, 4H); 1.26 (м, 32H); 0.88 (т, $^3\text{J}=6.3$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 150.4; 108.6; 36.1; 32.0; 29.72; 29.68; 29.61; 29.5; 28.2; 27.9; 22.7; 14.1.

2-додecilгексадецен-1 12 Выход 88%. Жидкость, т. кип. 165 °С (0.1 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.69 (с, 2H), 2.00 (т, 4H), 1.42 (м, 4H), 1.27 (шир, 40H), 0.89 (т, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 150.56, 108.48, 36.27, 32.13, 29.90, 29.86, 29.78, 29.66, 29.57, 28.02, 22.89, 4 14.29. Элем. анализ, % вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{56}$: С 85.63, Н 14.37, найдено: С 85.60, Н 14.40.

2-(1-метилэтил)-3-метилбутен-1 13. Выход 78%. Жидкость, т.кип. 51 °С (15 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.75 (с, 1H); 4.70 (с, 1H); 2.26 (септ, $^3\text{J}=6.4$ Hz, 1H); 2.05 (тд, $^3\text{J}=8.4$ Hz, 2H); 1.58 (септ, $^3\text{J}=6.8$ Гц, 1H); 1.36 (м, 2H); 1.05 (д, $^3\text{J}=6.4$ Гц, 6H), 0.93 (д, $^3\text{J}=6.8$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 156.7; 106.1; 37.8; 33.9; 32.5; 28.2; 22.8; 22.1.

2-(2-метилпропил)-4-метилпентен-1, 14. Выход 81%. Жидкость, т.кип. 72 °С (8 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.73 (с, 1H); 4.68 (с, 1H); 1.96 (т, $^3\text{J}=8.1$ Гц, 2H); 1.89 (д, $^3\text{J}=7.3$ Гц, 2H); 1.75 (септ, $^3\text{J}=6.6$ Гц, 1H); 1.55 (септ, $^3\text{J}=6.6$ Гц, 1H); 1.42 (м, 2H); 1.19 (м, 2H); 0.88 (д, $^3\text{J}=6.6$ Гц, 6H); 0.87(д, $^3\text{J}=6.6$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 149.0; 110.0; 46.1; 38.9; 36.1; 28.1; 26.1; 25.6; 22.7; 22.6.

[1-(2-циклопентилэтил)винил]циклопентан 15. Выход 84%. Жидкость, т.кип. 113 °С (7 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.75 (с, 1H); 4.69 (с, 1H); 2.40 (квинт, $^3\text{J}=8.5$ Гц, 1H); 2.06 (м, 2H); 1.36-1.84 (мм, 17H); 1.10 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 154.0; 106.3; 46.3; 40.2; 35.1; 34.9; 32.9; 31.7; 25.4; 25.1.

Триметил{2-[3-(триметилсилил)пропил]-2-пропенил}силан 16. Выход 79%. Жидкость, т.кип. 95 °С (10 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.57 (с, 1H); 4.51 (с, 1H); 1.97 (т, $^3\text{J} = 7.3$ Гц, 2H); 1.51 (с, 2H); 1.43 (м, 2H); 0.48 (т, $^3\text{J}=8.8$ Гц, 4H); 0.02 (с, 9H); -0.02 (с, 9H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 147.8; 106.9; 42.2; 26.8; 22.3; 16.5; -1.3; -1.6.

Триметил{4-[5-(триметилсилил)пентил]-4-пентенил}силан 17. Выход 82%. Жидкость, т.кип. 110 °С (0.6 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.68 (с, 2H); 4.67 (с, 1H); 2.01 (т, 2H); 1.96 (т, 2H); 1.4 (м, 4H); 1.29 (м, 4H); 0.47 (м, 4H); -0.03 (с, 9H); -0.04 (с, 9H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 150.4; 108.8; 40.1; 36.1; 33.5; 27.8; 24.0; 22.4; 16.8; 16.6; -1.5.

[3-(4-фенилбутил)-3-бутенил]бензол 18. Выход 83%. Жидкость, т.кип. 142 °С (0.4 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 7.31 (м, 4H); 7.23 (м, 6H); 4.80 (с, 2H); 2.78 (т, 2H); 2.66 (т, 2H); 2.34 (м, 2H); 2.13 (м, 2H); 1.68 (м, 2H); 1.54 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 149.3; 142.8; 142.4; 128.5; 128.5; 128.4; 128.4; 125.9; 125.8; 109.5; 37.9; 36.3; 36.0.; 34.5; 31.3; 27.5.

2-{1-[2-(2-тионил)этил]винил}-тиофен 19. Время реакции 16 ч. Выход 64%. Жидкость, т.кип. 105 °С (0.16 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 7.18 (м, 2H); 6.98 (м, 2H); 6.84 (м, 2H); 4.97 (с, 1H); 4.95 (с, 1H); 3.61 (с, 2H); 2.88 (т, 2H); 2.19 (т, 2H); 1.91 (квинт, 2H). Содержит ~40% $>\text{C}=\text{CH}_2$ побочного продукта.

2-метил-5-{1-[2-(5-метил-2-тионил)этил]-винил}тиофен 20. Время реакции 16 ч. Выход 70%. Жидкость, т.кип. 128 °С (0.16 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 6.63-6.50 (мм, 6H); 4.92 (с, 1H); 4.89 (с, 1H); 3.48 (с, 2H); 2.76 (т, $^3\text{J}=7.6$ Гц, 2H); 2.46 (с, 6H); 2.14 (т, $^3\text{J}=7.6$ Гц, 2H); 1.83 (квинт, $^3\text{J}=7.6$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 148.1; 143.2; 140.5; 138.2; 137.3; 125.2; 124.8; 124.7; 123.9; 111.6; 37.3; 34.5; 29.7; 15.4; 15.4. Содержит ~20% $>\text{C}=\text{CH}_2$ побочного продукта.

4.5. Получение олигомеров α -олефинов.

Олигомеризацию 1-гексена, 1-октена и 1-децена для получения индивидуальных олигомеров проводили в массе или в растворе *n*-гептана с использованием 2 моль α -олефина, 10 ммоль катализатора на основе дихлорида цирконоцена, активированного впоследствии 200 ммоль ТИБА и 100 ммоль ММАО-12. После обработки минимальным количеством этанола и воды реакционные смеси ректифицировали в вакууме. Характеристика продуктов:

2,4-дибутилдецен-1 135. Жидкость, т.кип. 120 °С (0.5 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.74 (с, 1H); 4.69 (с, 1H); 1.99 (т, 2H); 1.96 (д, 2H); 1.42 (м, 3H); 1.28 (м, 18H); 0.92 (т, 3H); 0.91 (т, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 149.21; 110.20; 41.50; 35.60; 35.42; 33.65; 33.34; 32.15; 30.18; 29.97; 29.01; 26.72; 23.31; 22.90; 22.71; 14.32; 14.27; 14.18.

2,4-дигексилдодецен-1 138. Жидкость, т.кип. 166 °С (0.8 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.74 (с, 1H); 4.68 (с, 1H); 1.98 (т, 2H); 1.94 (д, 2H); 1.42 (м, 3H); 1.28 (м, 30H); 0.90

(т, 9H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 149.24; 110.22; 41.48; 35.88; 35.39; 33.63; 33.62; 32.15; 32.02; 30.29; 29.97; 29.88; 29.58; 29.35; 27.92; 26.73; 26.71; 22.90; 22.86; 14.29.

2,4-диоктилтетрадецен-1 141. Жидкость, т.кип. 182 °С (0.3 торр) ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.74 (с, 1H); 4.68 (с, 1H); 1.97 (т, 2H); 1.93 (д, 2H); 1.42 (м, 3H); 1.28 (м, 42H); 0.90 (т, 9H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 149.27, 110.21, 41.47, 35.87, 35.37, 33.61, 32.14, 30.28, 29.91, 29.88, 29.75, 29.67, 29.58, 29.53, 27.94, 26.73, 22.90, 14.30.

2,4,6-трибутилдодецен-1 136. Жидкость, т.кип. 145 °С (0.2 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.74 (с, 1H); 4.68 (с, 1H); 1.98 (т, 2H); 1.93 (д, 2H); 1.52 (м, 4H); 1.42-1.07 (м, 26H); 0.92 (т, 3H); 0.90 (т, 9H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 149.20, 149.14, 110.38, 110.34, 42.15, 42.00, 41.98, 39.90, 39.77, 39.70, 39.56, 39.03, 35.58, 34.94, 34.87, 34.35, 34.26, 34.04, 33.97, 33.90, 33.75, 33.70, 33.56, 32.99, 32.94, 32.91, 32.53, 32.44, 32.16, 30.18, 30.05, 29.04, 28.86, 28.79, 28.62, 28.56, 26.72, 26.52, 23.41, 23.38, 23.31, 22.91, 22.72.

2,4,6-тригексилтетрадецен-1 139. Жидкость, т.кип. 212 °С (0.8 торр) ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.74 (с, 1H); 4.68 (с, 1H); 1.98 (т, 2H); 1.92 (д, 2H); 1.28 (м, 46H); 0.90 (м, 12H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 149.22, 110.38, 41.97, 38.96, 35.86, 34.84, 34.26, 34.04, 33.97, 32.85, 32.17, 32.15, 32.02, 30.38, 30.06, 29.96, 29.90, 29.60, 29.38, 27.93, 26.75, 26.73, 26.56, 26.53, 26.44, 14.30.

2,4,6-триоктилгексадецен-1 142. Жидкость, т.кип. 235 °С (0.3 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.73 (с, 1H); 4.67 (с, 1H); 1.96 (т, 2H); 1.91 (д, 2H); 1.27 (м, 58H); 0.89 (м, 12H).

2,4,6,8-тетрабутилтетрадецен-1 137. Жидкость, т.кип. 190 °С (0.2 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.74 (с, 1H); 4.68 (с, 1H); 1.97 (т, 2H); 1.91 (д, 2H); 1.39-1.22 (м, 35H); 0.89 (м, 15H).

2,4,6,8-тетрагексилгексадецен-1 140. Жидкость, т.кип. 220 °С (0.2 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.78 (с, 1H); 4.69 (с, 1H); 1.97 (т, 2H); 1.94 (д, 2H); 1.28 (м, 62H); 0.90 (м, 15H).

4.6. Получение гидрированных олигомеров α -олефинов.

Гидрирование проводили в автоклаве из нержавеющей стали с механической мешалкой, снабженном датчиками температуры и давления. Загружали смесь олигомеров и катализатор Pd / Al_2O_3 (0,1% Pd) в молярном соотношении 3000: 1, заполняли аппарат водородом путем трехкратного повышения давления до 3-5 бар с последующим понижением до 0,1 бар. Процесс проводили при 88–90 °С и давлении водорода 10-11 бар; магнитную мешалку устанавливали на 500-550 об / мин. Гидрирование было завершено после того, как скорость абсорбции водорода уменьшилась в 100 раз, после чего реакционная смесь была отделена от катализатора.

5-метилундекан 143. Жидкость, т.кип. 80 °С (7 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 1.35-1.20 (м, 15H); 1.13-1.06 (м, 2H); 0.91-0.87 (группа т, 6H); 0.85 (д, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 37.31; 36.99; 32.93; 32.17; 29.91; 29.54; 27.26; 23.25; 22.90; 19.88; 14.34; 14.29.

7-бутил-5-метилтридекан 144. Жидкость, т.кип. 112°C–115 °С (0.2 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 1.43 (м, 1H); 1.25 (м, 25H); 0.89 (группа т, 9H); 0.82 (д, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 42.19; 37.41; 34.83; 34.44; 34.13; 33.74; 33.42; 32.14; 30.24; 30.05; 30.00; 29.44; 29.07; 28.76; 26.77; 26.46.

7,9-дибутил-5-метилпентадекан 145. Жидкость, т.кип. 142 °С–146 °С (0.2 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 1.48-1.38 (м, 2H); 1.35-1.17 (м, 28H); 1.15-0.98 (м, 5H); 0.94-0.88 (группа т, 12H); 0.84 (д, 3H) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 42.94; 42.66; 39.70; 39.51; 37.57; 37.26; 37.24; 34.84; 34.76; 34.44; 34.17; 34.15; 34.07; 33.89; 33.83; 33.78; 33.61; 32.42; 32.28; 32.16; 30.24; 30.05; 30.03; 29.53; 24.40; 29.12; 28.91; 28.80; 28.57; 26.80; 26.60; 26.58; 26.47; 23.44; 23.39; 23.37; 23.26; 22.90; 20.37; 20.22; 14.36; 14.30.

7,9,11-трибутил-5-метилгептадекан, 146. Жидкость, т.кип. 190 °С (0.2 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 1.50-1.42 (м, 2H); 1.38-1.20 (м, 37H); 1.18-0.99 (м, 5H); 0.95-0.88 (группа т, 12H); 0.84 (д, 3H)

7-метилпентадекан 147. Жидкость, т.кип. 166 °С (0.8 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 1.37-1.04 (уш, 25H); 0.89 (т, 6H); 0.84 (д, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 37.29; 32.94; 32.16; 32.13; 30.24; 29.89; 29.57; 27.28; 27.24; 22.88; 19.88; 14.29.

9-гексил-7-метилгептадекан 107. Жидкость, т.кип. 212 °С (0.8 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 1.48-1.06 (уш, 38H); 0.89 (т, 9H); 0.83 (д, 3H) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 42.20; 37.73; 34.87; 34.45; 33.75; 32.17; 32.14; 30.41; 30.35; 30.28; 30.08; 30.02; 29.90; 29.58; 27.17; 26.83; 26.81; 26.49; 26.47; 22.91; 22.85; 20.24; 14.30.

9,11-дигексил-7-метилнондекан 148. Жидкость, т.кип. 242 °С (0.2 торр) ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 1.47-1.12 (уш, 51H); 0.89 (т, 12H); 0.83 (д, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 42.95; 42.65; 39.68; 39.51; 37.85; 37.53; 34.84; 34.78; 34.73; 34.44; 34.17; 34.12; 33.94; 34.44; 32.30; 32.16; 31.78; 30.35; 30.26; 30.07; 30.02; 29.91; 29.57; 27.21; 27.10; 26.81; 26.61; 26.48; 26.23; 22.90; 20.40; 20.25; 14.30.

9,11,13-тригексил-7-метилэйкозан 149. Жидкость, т.кип. 230 °С (0.5 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 1.47-1.12 (уш, 64H); 0.89 (т, 12H); 0.83 (д, 3H).

8-метилгептадекан, 150. Жидкость, т.кип. 85 °С (0.6 торр) ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 1.37-1.18 (уш, 32H); 1.12-0.95 (уш, 1H); 0.89 (т, 6H); 0.84 (д, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 37.28; 32.93; 32.12; 30.23; 29.39; 29.89; 29.86; 29.56; 27.27; 22.88; 19.89; 14.29.

10-гептил-8-метилнондекан 108. Жидкость, т.кип. 182 °С (0.3 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 1.48-1.25 (уш. 48H); 0.89 (т, 9H); 0.84 (д, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 42.18; 37.69; 34.83; 34.42; 33.72; 32.12; 30.39; 30.33; 30.24; 30.22; 29.90; 29.57; 27.19; 26.81; 26.47; 22.88; 20.24; 14.29.

10,12-дигептил-8-метилэйкозан 151. Жидкость, т.кип. 235 °С (0.3 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 1.48-1.20 (уш, 67H); 0.89 (т, 12H); 0.84 (д, 3H).

4.7. Гидрофосфолирование димеров α -олефинов.

2-бутилоктилфосфиновая кислота 70. Смесь 2-бутилоктена-1 **7** (11.1 г, 66 ммоль), 50% водн. H_3PO_2 (14.5 мл, 264 ммоль) 80 мл *i*-PrOH дегазировали при пониженном давлении, заполняли аргоном и нагревали до 90 °С. при перемешивании. AIBN добавляли 7 порциями по 100 мг в течение 3 часов с 30-минутными интервалами. Смесь давали остыть до комнатной температуры, разбавляли пентаном (100 мл). Органический слой был промыт водой (3 \times 100 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали. Остаток очищали градиентом колоночная хроматография (диоксид кремния 60-200, пор. 40) с использованием смеси CH_2Cl_2 – MeOH (от 100: 1 до 1: 1 по объему). Маслянистый продукт сушили в вакууме. Выход составил 12.4 г (80%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 11.45 (с, 1H, P–OH); 7.83 и 6.48 (д, $^1\text{J} = 540$ Гц, P–H); 1.83 (м, 1H, >CH–); 1.74-1.68 (мм, 2H, P–CH₂); 1.36 (м, 4H, >CH–CH₂); 1.25 (шир, –CH₂–); 0.88 (т, $^3\text{J} = 6.4$ Гц, 3H); 0.87 (т, $^3\text{J} = 6.8$ Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 34.65 (д, $^3\text{J} = 9.4$ Гц); 34.29 (д, $^3\text{J} = 9.2$ Гц); 35.43 и 34.44 (д, $^1\text{J} = 93.5$ Гц); 32.04 (д, $^2\text{J} = 2.1$ Гц); 31.91; 29.55; 28.46; 26.26; 22.91; 22.74; 14.17; 14.14. ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 22.43. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$, рассчитано: С, 61.51; Н, 11.61; О, 13.66. Найдено: С, 61.64; Н, 11.65; О, 13.70.

2-изобутил-6-метилгептилфосфиновая кислота 71. Получено по методике, использованной в синтезе **070** из 2-изобутил-6-метилгептена-1 **14** (11.0 г, 66 ммоль). Выход составил 13.2 г (85%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 12.37 (с, 1H, P–OH); 7.84 и 6.49 (д, $^1\text{J} = 539$ Гц, P–H); 1.95-1.85 (м, 1H, >CH–); 1.73-1.68 (дд, ^2J H–P = 16.7 Гц, $^3\text{J} = 7.7$ Гц, 2H, P–CH₂); 1.62 (м, 1H); 1.51 (м, 1H); 1.38 – 1.10 (м, 8H); 0.88–0.84 (группа д, 12H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 44.65 (д, $^3\text{J} = 9.6$ Гц); 39.21; 35.10 (д, $^3\text{J} = 9.2$ Гц); 34.62 и 33.69 (д, $^1\text{J} = 93.5$ Гц); 29.98 (д, $^2\text{J} = 2.3$ Гц); 28.03; 25.27; 23.85; 22.85; 22.81; 22.76; 22.75. ^{31}P NMR (162 МГц, CDCl_3) δ : 37.53. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$, рассчитано: С, 61.51; Н, 11.61; О, 13.66. Найдено: С, 61.46; Н, 11.64; О, 13.73.

2-октилдодецилфосфиновая кислота 72. Получено по методике, использованной в синтезе **070** из 2-октилдодецена-1 **10** (18.6 г, 66 ммоль). Выход составил 20.8 г (91%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 12.38 (с, 1H, P–OH); 7.79 и 6.45 (д, $^1\text{J} = 538$ Гц, P–H); 1.83 (м, 1H,

>CH-); 1.71-1.66 (дд, $^2J_{\text{H-P}} = 16.5$ Гц, $^3J = 6.7$ Гц, 2H, P-CH₂); 1.35 (м, 4H, >CH-CH₂); 1.25 (шир, 28H, -CH₂-); 0.88 (т, $^3J = 6.7$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ : 34.62 (д, $^3J = 9.5$ Гц, 2C); 34.42 и 33.49 (д, $^1J = 93.8$ Гц); 32.10 (д, $^2J = 2.6$ Гц); 32.03; 32.01; 29.92 (2C); 29.77; 29.75; 29.74; 29.69; 29.47; 29.43; 26.30 (2C); 22.78 (2C); 14.18 (2C). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl₃) δ : 37.95. Элементный анализ (%): для C₂₀H₄₃O₂P, рассчитано: С, 69.32; Н, 12.51; О, 9.23. Найдено: С, 69.43; Н, 12.47; О, 9.28.

2-изопропил-5-метилгексилфосфиновая кислота 73. Получено по методике, использованной в синтезе **70** из 2-изопропил-5-метилгексена-1 **13** (9.26 г, 66 ммоль). Выход составил 10.4 г (76%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ : 10.68 (с, 1H, P-OH); 7.83 и 6.48 (д, $^1J = 540$ Гц, P-H); 1.83 (м, 1H, >CH-); 1.78-1.10 (группа м, 8H); 0.87-0.81 (группа д, 12H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ : 37.86 (д, $J = 2.4$ Гц); 36.26; 30.99 и 30.05 (д, $^1J = 94.0$ Гц); 29.69 (д, $^2J = 10.4$ Гц); 29.52 (д, $^2J = 6.8$ Гц); 28.18; 22.67; 22.58; 19.28; 17.97. ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl₃) δ : 39.37. Элементный анализ (%): для C₁₀H₂₃O₂P, рассчитано: С, 58.23; Н, 11.24; О, 15.51. Найдено: С, 58.15; Н, 11.36; О, 15.46.

2-Гексилдецилфосфиновая кислота 87. Получено по методике, использованной в синтезе **070** из 2-гексилдецен-1 **9** (11.21 г, 50 ммоль). Выход составил 12.9 г (89%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ : 10.94 (с, 1H, P-OH); 7.84 и 6.49 (д, $^1J = 540$ Гц, P-H); 1.86 (м, 1H, >CH-); 1.74-1.69 (дд, $^2J_{\text{H-P}} = 16.5$ Гц, $^3J = 6.6$ Гц, 2H, P-CH₂); 1.36 (м, 4H, >CH-CH₂); 1.26 (уш., 24H, -CH₂-); 0.88 (т, $^3J = 6.6$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ : 34.64 (д, $^3J = 9.5$ Гц, 2C); 34.46 и 33.53 (д, $^1J = 93.9$ Гц); 32.12 (д, $^2J = 2.5$ Гц); 32.01; 31.94; 29.93; 29.70; 29.58; 29.43; 26.31; 26.27; 22.79; 22.76; 14.21; 14.19. ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl₃) δ : 38.22. Элементный анализ (%): для C₁₆H₃₅O₂P: С 66.17; Н 12.15; О, 11.02. Найдено: С 66.26; Н 12.20; О 10.92.

2,4-дициклогексилбутилфосфиновая кислота 74. Получено по методике, использованной в синтезе **70** из [1-(2-циклогексилэтил)винил]циклогексана **15** (14.6 г, 66 ммоль). Выход составил 15.5 г (82%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ : 11.48 (с, 1H, P-OH); 7.80 и 6.45 (д, $^1J = 540$ Гц, P-H); 1.82-0.80 (группа м, 29H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ : 40.57 (д, $J = 9.6$ Гц); 38.01; 37.60 (д, $J = 2.5$ Гц); 34.88; 33.48 (2C); 31.58 и 30.65 (д, $^1J = 94.0$ Гц); 29.84; 29.17 (д, $J = 8.0$ Гц); 28.88; 26.78; 26.74; 26.72; 26.67; 26.47 (2C). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl₃) δ : 38.89. Элементный анализ (%): для C₁₆H₃₁O₂P, рассчитано: С, 67.10; Н, 10.91; О, 11.17. Найдено: С, 67.18; Н, 10.88; О, 11.22.

Бис(2-бутилоктил)фосфиновая кислота 75. Смесь фосфиновой кислоты **70** (5.16 г, 22 ммоль) и димера гексена-1 **7** (3.70 г, 22 ммоль) дегазировали при пониженном давлении, заполняли аргоном и нагревали до 145 °С при перемешивании. добавляли порциями AIBN 10 × 50 мг в течение 5 ч с 30-минутными интервалами. Смеси дали остыть до комнатной

температуры и очищают градиентной колоночной хроматографией (диоксид кремния 60-200, пор. 40) смесью CHCl_3 – MeOH (от 100: 1 до 10: 1 по объему). Выход составил 6.52 г (73%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 10.45 (уш., 1H); 1.84 (м, 2H, $-\text{CH}<$); 1.60 (дд, $^2\text{J} = 13.7$ Гц, $^3\text{J} = 7.1$ Гц, 4H); 1.39 (уш., 8H); 1.26 (уш., 24H); 0.89 (т, $^3\text{J} = 6.7$ Гц, 6H); 0.87 (т, $^3\text{J} = 6.7$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 34.91 и 34.01 (д, $^1\text{J} = 91.2$ Гц); 34.87 (д, $^3\text{J} = 8.1$ Гц); 34.50 (д, $^3\text{J} = 8.1$ Гц); 32.25 (д, $^2\text{J} = 3.9$ Гц); 32.08; 29.79; 28.52; 26.32; 23.11; 22.84; 14.28; 14.25. ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 61.30. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{O}_2\text{P}$, рассчитано: С, 71.59; Н, 12.77; О, 7.95. Найдено: С, 71.71; Н, 12.82; О, 7.99.

2-бутилоктил(фенил)фосфиновая кислота 76. Дихлорфенилфосфин (9.23 г, 52 ммоль) охлаждали до 0°C и добавляли при перемешивании воду (3 мл). Через 19 ч избыток воды удаляли при пониженном давлении, добавляли димер гексена-1 **7** (17.51 г, 105 ммоль) и изоамиловый спирт (2 мл). Смесью нагревали до 145°C , при перемешивании добавляли порциями AIBN 10×50 мг в течение 5 ч с 30-минутными интервалами. Смесью давали остыть до комнатной температуры, добавляли воду (5 мл). После 2 ч кипячения воду и изоамиловый спирт отгоняли, остаток очищали градиентной колоночной хроматографией (диоксид кремния 60-200, пор. 40) смесью CH_2Cl_2 - MeOH (от 100: 1 до 1: 1 по объему). Выход составил 6.78 г (42%). Вязкое масло. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 12.25 (уш., 1H); 7.70 (дд, ^3J Н-Н = 8.1 Гц, ^3J Н-Р = 10.8 Гц, 2H); 7.43 (т, $^3\text{J} = 8.1$ Гц, 1H); 7.34 (м, 2H); 1.74 (дд, ^3J Н-Н = 6.4 Гц, ^2J Н-Р = 14.4 Гц, 2H); 1.65 (м, $-\text{CH}<$, 1H); 1.30-1.05 (м, 16H); 0.84 (т, $^3\text{J} = 7.1$ Гц, 3H); 0.81 (т, $^3\text{J} = 6.8$ Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 134.12 и 132.82 (д, $^1\text{J} = 138.1$ Гц); 131.5; 131.07 (д, $\text{J} = 11.8$ Гц); 128.25 (д, $\text{J} = 11.8$ Гц); 35.43 и 34.44 (д, $^1\text{J} = 99.5$ Гц); 34.48 (д, $^3\text{J} = 8.6$ Гц); 34.16 (д, $^3\text{J} = 8.6$ Гц); 32.15; 31.90; 29.49; 28.25; 26.02; 22.85; 22.73; 14.18; 14.13. ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 46.06.

2-бутилоктил(метил)фосфиновая кислота 77. Смесью 2.34 г (10 ммоль) алкилфосфиновой кислоты **70**, 3.17 мл (25 ммоль) Me_3SiCl и 10 мл CH_2Cl_2 охлаждали до 0°C . Добавляли триэтиламин (3.48 мл, 25 ммоль), смесью давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение 2 часов. После этого смесью охлаждали до 0°C и добавляли метилиодид (1.25 г, 25 ммоль). Через 16 ч при комнатной температуре смесью разбавляли пентаном (30 мл). Органический слой промывали водой (3×100 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали. Остаток очищали градиентной колоночной хроматографией (диоксид кремния 60-200, пор. 40) смесью CH_2Cl_2 – MeOH (от 100: 1 до 1: 1 по объему). Выход составил 1.99 г (80%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 10.75 (уш., 1H); 1.79 (м, 1H, $-\text{CH}<$); 1.65 (дд, ^3J НН = 6.2 Гц, ^2J Н-Р = 14.6 Гц, 2H); 1.44 (д, ^2J Н-Р = 13.6 Гц, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.37 (уш., 4H); 1.24 (уш., 12H); 0.87 (т, $^3\text{J} = 6.6$ Гц, 3H); 0.86 (т, $^3\text{J} = 6.7$ Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 35.50 и 34.55 (д, $^1\text{J} = 95.1$ Гц); 34.75 (д, $^3\text{J} = 8.3$ Гц); 34.38 (д, $^3\text{J} = 8.3$ Гц); 32.48 (д, $\text{J} = 3.2$ Гц);

31.99; 29.66; 28.48; 26.27; 23.01; 22.77; 16.52 и 15.60 (д, $^1J = 92.2$ Гц); 14.20 (2С). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 57.77. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{P}$, рассчитано: С, 62.87; Н, 11.77; О, 12.88. Найдено: С, 62.98; Н, 11.83; О, 12.82%.

2-изобутил-6-метилгептил(метил)фосфиновая кислота 78. Получено по методике, использованной в синтезе **77** из 2-изобутил-6-метилгептилфосфиновой кислоты **71** (4.69 г, 20 ммоль). Выход составил 3.77 г (76%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 10.55 (уш., 1Н); 1.86 (м, 1Н, $-\text{CH}<$); 1.63 (м, 3Н); 1.53 (м, 1Н); 1.46 (д, $^2J_{\text{H-P}} = 14.0$ Гц, 3Н, $-\text{CH}_3$); 1.37 (м, 2Н); 1.25 (м, 4Н); 1.15 (м, 2Н); 0.86 (группа д, 12Н) ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 38.35 (д, $J = 3.4$ Гц); 36.41; 31.93 и 30.99 (д, $^1J = 95.6$ Гц); 29.47 (д, $^3J = 6.7$ Гц); 29.31 (д, $^3J = 9.1$ Гц); 28.25; 22.75; 22.63; 19.19; 17.94; 16.30 и 15.38 (д, $^1J = 92.2$ Гц). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 58.17. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{P}$, рассчитано: С, 62.87; Н, 11.77; О, 12.88. Найдено: С, 62.95; Н, 11.84; О, 12.80.

Метил(2-октилдодецил)фосфиновая кислота 79. Получено по методике, использованной в синтезе **77** из 2-октилдодецилфосфиновой кислоты **72** (4.15 г, 20 ммоль). Выход составил 3.17 г (72%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 11.77 (уш., 1Н); 1.79 (м, 1Н, $-\text{CH}<$); 1.64 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Гц, $^2J_{\text{H-P}} = 15.4$ Гц, 2Н); 1.44 (д, $^2J_{\text{H-P}} = 13.6$ Гц, 3Н, $-\text{CH}_3$); 1.37 (уш., 4Н); 1.24 (уш., 28Н); 0.87 (т, $^3J = 6.6$ Гц, 6Н). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 35.62 и 34.70 (д, $^1J = 93.2$ Гц); 34.74 (д, $^3J = 8.5$ Гц, 2С); 32.55 (д, $J = 3.5$ Гц); 32.06 (2С); 30.55 (2С); 29.83 (2С); 29.79 (2С); 29.50 (2С); 26.33 (2С); 22.82 (2С); 16.62 и 15.70 (д, $^1J = 92.2$ Гц); 14.24 (2С). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 56.75. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{P}$, рассчитано: С, 69.96; Н, 12.58; О, 8.87. Найдено: 70.02; Н, 12.64; О, 8.88.

2-изопропил-5-метилгексил(метил)фосфиновая кислота 80. Получено по методике, использованной в синтезе **77** из 2-изопропил-5-метилгексилфосфиновая кислота **73** (6.92 г, 20 ммоль). Выход составил 5.91 г (82%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 10.55 (уш., 1Н); 1.86 (м, 1Н); 1.63 (м, 2Н); 1.45 (д, $J = 13.7$ Гц, 3Н); 1.25 (м, 4Н); 1.15 (м, 2Н); 0.86 (м, 12Н). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 38.36 и 38.33 (д, $J = 3.5$ Гц); 36.41; 31.93 и 30.99 (д, $^1J = 95.0$ Гц); 29.50 и 29.44 (д, $J = 6.4$ Гц); 29.36 и 29.27 (д, $J = 8.8$ Гц); 28.25, 22.75, 22.63, 19.19, 17.94, 16.30 и 15.38 (д, $J = 93.2$ Гц). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 58.2. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$, рассчитано: С, 59.98; Н, 11.44; О, 14.53. Найдено: С, 59.83; Н, 11.51; О, 14.59.

2,4-Дициклогексилбутил(метил)фосфиновая кислота 81. Получено по методике, использованной в синтезе **77** из 2,4-дициклогексилбутилфосфиновой кислоты **74** (5.73 г, 20 ммоль). Выход составил 4.09 г (68%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 10.86 (уш., 1Н); 1.78-1.68 (м, 12Н); 1.44 (д, $J = 13.7$ Гц, 3Н); 1.38 (м, 2Н); 1.25-1.05 (м, 13Н). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 40.29 и 40.21 (д, $J = 8.8$ Гц); 38.13 (2С); 35.06; 33.58; 33.53; 32.59 и 31.62 (д, $^1J = 95.2$ Гц);

29.23 и 29.17 (д, $J = 6.5$ Гц); 29.80 и 28.78 (д, $^1J = 101.8$ Гц); 26.83; 26.77; 26.52. ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 58.06. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{P}$, рассчитано: С, 67.97; Н, 11.07; О, 10.65. Найдено: С, 68.11; Н, 11.11; О, 10.60.

2-бутилоктил(2-пиридинилметил)фосфиновая кислота 82. 4.18 мл (30 ммоль) NEt_3 добавляли к охлажденному (0 °С) раствору 2.34 г (10 ммоль) фосфиновой кислоты **70**, 3.8 мл (30 ммоль) Me_3SiCl и 10 мл CH_2Cl_2 . Смеси давали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа. Добавляли свежеперегнанный 2-хлорметилпиридин (2.55 г, 20 ммоль). Через 16 ч полученную смесь промывали 1% раствором HCl (20 мл) и упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали градиентной колоночной хроматографией (диоксид кремния 60-200, пор. 40), используя смесь $\text{CHCl}_3 - \text{MeOH}$ (от 100: 1 до 1: 1 по объему). Выход составил 2.02 г (62%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 11.62 (уш., 1H); 8.44 (м, 2H); 7.67 (м, 1H); 7.43 (м, 1H); 7.15 (м, 1H); 2.02 (д, $^3J_{\text{H-P}} = 3.3$ Гц, 2H); 1.82 (м, 1H); 1.56 (м, 2H); 1.32 (м, 4H); 1.18 (уш., 12H); 0.83 (т, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 154.12; 147.37; 138.35; 125.88; 121.78; 40.82 и 40.07 (д, $^1J = 76.8$ Гц); 34.72 (д, $J = 8.4$ Гц); 34.54 и 33.60 (д, $^1J = 95.8$ Гц); 34.33 (д, $J = 8.4$ Гц); 32.42 (д, $J = 4.0$ Hz); 32.02; 29.77; 28.43; 26.25; 23.07; 22.76; 14.24; 14.19. ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 43.24. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{NO}_2\text{P}$, рассчитано: С, 66.43; Н, 9.91; N, 4.30; О, 9.83. Найдено: С, 66.28; Н, 9.97; N, 4.22; О, 9.88.

3-[(2-Бутилоктил)(гидрокси)фосфорил]пропановая кислота 83. 4.18 мл (30 ммоль) NEt_3 добавляли к охлажденному (0 °С) раствору 2.34 г (10 ммоль) фосфиновой кислоты **70**, 3.8 мл (30 ммоль) Me_3SiCl и 10 мл CH_2Cl_2 . Смеси давали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа. Добавляли акриловую кислоту (0.86 г, 12 ммоль). Через 16 ч полученную смесь промывали 5% раствором HCl (10 мл) и упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали градиентной колоночной хроматографией (диоксид кремния 60-200, пор. 40), используя смесь $\text{CHCl}_3 - \text{MeOH}$ (от 100: 1 до 1: 1 по объему). Выход составил 2.45 г (80%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 10.94 (уш., 2H); 2.62 (м, 2H); 2.01 (м, 2H); 1.81 (м, $-\text{CH}<$, 1H); 1.66 (дд, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Гц, $^2J_{\text{H-P}} = 13.5$ Гц, 2H); 1.35 (м, 4H); 1.23 (уш., 12H); 1.30-1.05 (м, 16H); 0.86 (т, $^3J = 6.8$ Гц, 3H); 0.85 (т, $^3J = 6.9$ Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 176.91; 176.75; 34.60 (д, $^3J = 8.5$ Гц); 34.21 (д, $^3J = 8.5$ Гц); 33.66 и 32.06 (д, $^1J = 160.9$ Гц); 32.73 и 32.02 (д, $^1J = 72.9$ Гц); 31.83; 29.51; 28.26; 26.43; 26.06; 25.18; 24.27; 22.85; 22.63; 14.05 (2). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 59.14. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P}$, рассчитано: С, 58.80; Н, 10.20; О, 20.89. Найдено: С, 58.68; Н, 10.28; О, 20.76.

3-амино-3-оксопропил(2-бутилоктил)фосфиновая кислота 84. Приготовлен способом, использованным в синтезе **83**. Акриламид (0.85 г, 12 ммоль) добавляли вместо акриловой кислоты. Выход составил 2.75 г (80%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 8.04 (уш., 3H); 2.64 (м, 2H); 2.04 (м, 2H); 1.81 (м, 1H, $-\text{CH}<$); 1.66 (дд, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Гц, $^2J_{\text{H-P}} = 13.4$ Гц,

2Н); 1.37 (м, 4Н); 1.25 (уш., 12Н); 0.88 (т, $^3J = 6.8$ Гц, 3Н); 0.87 (т, $^3J = 6.9$ Гц, 3Н). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 56.96. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$, рассчитано: С, 58.99; Н, 10.56; N, 4.59; O, 15.72. Найдено: С, 59.12; Н, 10.61; N, 4.55; O, 15.79.

2-этилгексилгидрогид 2-бутилоктилфосфонат 85. Триизобутилалюминий (1 М в гексане, 80 мл, 80 ммоль) добавляли к **7** (33.6 г, 200 ммоль). Смесь нагревали до 140 °С (гексан отгоняли). После 20 ч перемешивания смесь охлаждают до комнатной температуры, переносят в капельную воронку и по каплям добавляют к охлажденному (0 °С) PCl_3 (68.7 г, 500 ммоль). Смесь нагревали до 90 °С. После 16 ч перемешивания при этой температуре смесь упаривали при пониженном давлении и остаток перегоняли в вакууме. Фракция, с т. кип. 115–125 °С, содержала 85% желаемого соединения $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PCl}_2$ использовали для синтеза фосфонатов без очистки. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PCl}_2$ (3.08 г, 11.4 ммоль) растворяли в CCl_4 , добавляли SO_2Cl_2 (1.0 мл, 12.45 ммоль). После 16 ч перемешивания смесь упаривали при пониженном давлении, остаток растворяли в CH_2Cl_2 (20 мл). После охлаждения до 0 °С пиридин (1,0 мл, 12 ммоль) и 2-этилгексанол (1,50 г, 11.5 ммоль) были добавлены. Через 16 ч при комнатной температуре добавляли пентан (10 мл). Органический слой промывали водой и упарили. Остаток очищали колоночной хроматографией (диоксид кремния 60-200, пор.40) смесью $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ (от 100: 1 до 1: 1 по объему). Выход составил 2.57 г (55%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 11.25 (уш., 1Н); 3.90 (м, 2Н); 1.84-1.75 (м, 1Н, $-\text{CH}<$); 1.69 (дд, $^2J = 19.1$ Гц, $^3J = 6.4$ Гц, 2Н); 1.51 (м, 1Н); 1.42-1.32 (уш., 6Н); 1.32-1.20 (уш., 18Н); 0.88 (группа т, 12Н). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 66.46 и 66.38 (д, $^2J = 7.4$ Гц); 34.53 (д, $^3J = 9.8$ Гц); 34.16 (д, $^3J = 9.8$ Гц); 32.83 (д, $^2J = 4.1$ Гц); 32.04; 31.05 и 39.64 (д, $^1J = 140.8$ Гц); 30.13; 29.71; 29.04; 28.52; 26.32; 23.44; 23.12; 23.04; 22.82; 14.28 (2С); 14.18; 11.06. ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 35.90. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{P}$, рассчитано: С, 66.26; Н, 11.96; O, 13.24. Найдено: С, 66.38; Н, 12.02; O, 13.26.

2,6-диизопропилфенилгидрогид 2-бутилоктилфосфонат 86. Получено способом, использованным в синтезе **75**. Использовали 2,6-диизопропилфенол (2.05 г, 11.5 ммоль) и Et_3N (1.67 мл, 12 ммоль). Выход составил 2.57 г (55%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 12.25 (уш., 1Н); 7.09 (м, 3Н); 3.44 (септ, $^3J = 6.9$ Гц, 2Н, $-\text{CH}<$); 1.90-1.83 (м, 1Н, $-\text{CH}<$); 1.78 (дд, $^2J = 18.7$ Гц, $^3J = 6.4$ Гц, 2Н); 1.39 (м, 4Н); 1.28 (м, 12Н); 1.16 (д, $^3J = 6.9$ Гц, 12Н); 0.91 (т, $^3J = 6.8$ Гц, 6Н). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 144.65 (д, $^2J = 11.9$ Гц); 144.14; 125.44; 124.13; 34.54 и 34.44 (д, $^3J = 10.4$ Гц); 34.17 и 34.07 (д, $^3J = 9.8$ Гц); 32.83 (д, $^2J = 4.5$ Гц); 32.04; 31.56 и 30.13 (д, $^1J = 143.8$ Гц); 29.67; 28.43; 27.13; 26.22; 23.67; 23.01; 22.81; 14.25 (2С). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : 31.36. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{P}$, рассчитано: С, 70.21; Н, 10.56; O, 11.69. Найдено: С, 70.15; Н, 10.60; O, 11.66.

4.8. Экстракционные эксперименты по разделению лантанидов.

Растворы смесей лантаноидов готовили из растворов LnCl_3 определенных концентраций, NaCl и HCl . Исходные растворы смеси лантанидов содержали $2,00 \cdot 10^{-3}$ М каждого лантаноида ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Lu}$; $[\text{Ln}]_0 = 0,01$ М) и 1,00 М NaCl для сохранения ионной силы водной фазы на уровне 1 М и обладал $\text{pH} = 2,00$ или 3,00. Экстрагенты (HL) растворяли в декане для достижения необходимой концентрации (0,200 М, 0,142 М или 0,0667 М). Все эксперименты по экстракции проводили при комнатной температуре с соотношением воды и органической фазы 1: 1 (по объему). Две фазы интенсивно перемешивали в течение 12 часов. Равновесный pH и концентрацию лантаноидов в водной фазе измеряли после разделения фаз методом гравитационного осаждения.

Коэффициент распределения (D), эффективность экстракции (E), коэффициент разделения ($\beta_{\text{Ln1/Ln2}}$) и константа равновесия экстракции (K_{ex}) рассчитывались обычным образом.

4.9. Взаимодействие метиленалкенов с малеиновым ангидридом.

4.9.1. Синтез сополимеров малеинового ангидрида с α -олефинами/метиленалкенами.

Общая методика сополимеризации. Малеиновый ангидрид (0,980 г, 10 ммоль), α -олефин или метиленалкан (10 ммоль), и толуол (10 мл) смешали в заполненной аргоном двугорлой колбе, которую затем погрузили в термостатируемую баню с этиленгликолем. После выдерживания в течение 5 минут при температуре внешней бани 105 °С, прибавили свежеприготовленный 0,1 М раствор бензоилпероксида (BPO) в толуоле (0,5 мл, 0,05 ммоль). Через 4 часа смесь охладил, растворители удалил при пониженном давлении, остаток промыл метанолом (3×20 мл) и высушил в вакууме. Основные характеристики продуктов приведены ниже.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(додецен-1)] 109. Выход 1,92 г (72%), бесцветный порошок. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 3,7 (уш., 1H); 3,0 (уш., 1H); 1,25 (уш., 19H набл.); 0,87 (уш. т., 3H). Элементный анализ (%): для $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$, рассчитано: С 72,14, Н 9,84, О 18,02, найдено: С 72,31, Н 9,99, О 17,70. $M_n = 7,1 \cdot 10^3$, $D_M = 2,04$

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(тетрадецен-1)] 110. Выход 2,12 г (72%), бесцветный порошок. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 3,5–2,5 (уш., 2H); 1,25 (уш., 25H); 0,87 (уш. т., 3H). Элементный анализ (%): для $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$, рассчитано: С 73,43, Н 10,27, О 16,30, найдено: С 73,63, Н 10,33, О 16,04. $M_n = 10,7 \cdot 10^3$, $D_M = 1,90$

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(5-метиленундекан)] 111. Выход 2,08 г (78%), бесцветный порошок. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 3,5–2,5 (уш., 2H); 1,25 (уш., 18H); 0,87

(уш. т., 6Н). Элементный анализ (%): для $C_{16}H_{26}O_3$, рассчитано: С 72.14, Н 9.84, О 18.02, найдено: С 72.31, Н 10.03, О 17.66. $M_n = 1.9 \cdot 10^3$, $D_M = 2.77$

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(7-метиленпентадекан)] 112. Выход 2.55 г (79%), бесцветный порошок. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 3.5–2.5 (уш., 2H); 1.25 (уш., 26H); 0,87 (уш. т., 6H). Элементный анализ (%): для $C_{20}H_{34}O_3$, рассчитано: С 74.49, Н 10.63, О 14.88, найдено: С 74.72, Н 10.88, О 14.40. $M_n = 5.7 \cdot 10^3$, $D_M = 1.91$

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(9-метиленнонадекан)] 113. Выход 2.95 г (78%), бесцветная вязкая масса. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 3.5–2.5 (уш., 2H); 1.25 (уш., 34H); 0,87 (уш. т., 6H). Элементный анализ (%): для $C_{24}H_{42}O_3$, рассчитано: С 76.14, Н 11.18, О 12.68, найдено: С 76.34, Н 11.41, О 12.25. $M_n = 25.2 \cdot 10^3$, $D_M = 1.90$

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(11-метилентрикозан)] 114. Выход 3.39 (78%), бесцветная вязкая масса. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 3.5–2.5 (уш., 2H); 1.25 (уш., 42H); 0,87 (уш. т., 6H). Элементный анализ (%): для $C_{28}H_{50}O_3$, рассчитано: С 74.29, Н 11.58, О 14.14, найдено: С 75.01, Н 11.95, О 13.04. $M_n = 9.1 \cdot 10^3$, $D_M = 1.77$

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(13-метиленгептакозан)] 115. Выход 3.93 г (80%), бесцветная вязкая масса. 1H ЯМР ($CDCl_3$, 20 °С) δ : 3.5–2.5 (уш., 2H); 1.25 (уш., 50H); 0,87 (уш. т., 6H). Элементный анализ (%): для $C_{32}H_{58}O_3$, рассчитано: С 78.31, Н 11.91, О 9.78, найдено: С 79.14, Н 12.13, О 8.73. $M_n = 11.2 \cdot 10^3$, $D_M = 2.28$.

4.9.2. Синтез модифицированных сополимеров МА.

Реакция с октадеканолом-1. Общая методика. В заполненную аргоном колбу, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, поместили МА-олефиновый сополимер (10 ммоль), октадеканол-1 (5.681 г, 21 ммоль) и 10 мл толуола. Смесь нагрели до кипения и прибавили 20 мкл H_2SO_4 . Реакционную смесь перемешивали при кипячении 10 часов, охладили, растворители удалили при пониженном давлении. Остаток промыли метанолом (3×20 мл) и высушили в вакууме.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(додецен-1)] модифицированный октадеканолом-1 116. Выход 82%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{52}H_{102}O_4$, рассчитано: С 79.12, Н 12.77, О 8.11, найдено: С 77.31, Н 12.01, О 10.69. $M_n = 16.0 \cdot 10^3$, $D_M = 2.01$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(тетрадецен-1)] модифицированный октадеканолом-1 117. Выход 82%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{54}H_{106}O_4$, рассчитано: С 79.35, Н 12.82, О 7.83, найдено: С 78.34, Н 12.39, О 9.27. $M_n = 17.3 \cdot 10^3$, $D_M = 1.54$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(октадецен-1)] модифицированный октадеканолам-1 118. Выход 85%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{58}H_{114}O_4$, рассчитано: С 79.75, Н 12.92, О 7.33, найдено: С 78.77, Н 12.47, О 8.76. $M_n = 21.3 \cdot 10^3$, $D_M = 3.59$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(5-метиленундекан)] модифицированный октадеканолам-1 119. Выход 71%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{52}H_{102}O_4$, рассчитано: С 79.12, Н 12.77, О 8.11, найдено: С 79.96, Н 11.86, О 11.18. $M_n = 2.9 \cdot 10^3$, $D_M = 1.76$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(7-метиленпентадекан)] модифицированный октадеканолам-1 120. Выход 69%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{56}H_{102}O_4$, рассчитано: С 79.55, Н 12.88, О 7.57, найдено: С 78.49, Н 12.41, О 9.11. $M_n = 8.3 \cdot 10^3$, $D_M = 1.81$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(9-метиленнонадекан)] модифицированный октадеканолам-1 121. Выход 64%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{60}H_{118}O_4$, рассчитано: С 79.93, Н 12.97, О 7.10 найдено: С 79.08, Н 12.57, О 8.36. $M_n = 35.6 \cdot 10^3$, $D_M = 2.05$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(11-метилентрикозан)] модифицированный октадеканолам-1 122. Выход 78%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{64}H_{126}O_4$, рассчитано: С 80.27, Н 13.05, О 6.68, найдено: С 79.48, Н 12.66, О 7.86. $M_n = 18.8 \cdot 10^3$, $D_M = 1.26$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(13-метиленгептакозан)] модифицированный октадеканолам-1 123. Выход 72%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{68}H_{134}O_4$, рассчитано: С 80.56, Н 13.12, О 6.31, найдено: С 79.87, Н 12.75, О 7.37. $M_n = 27.0 \cdot 10^3$, $D_M = 2.71$.

Реакция с 1-октадеканамином. Общая методика. В заполненную аргоном колбу поместили МАС (10 ммоль) и 1-октадеканамином (2.83 г, 10.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 часов при 125 °С, охладили, промыли метанолом (3×20 мл) и высушили в вакууме.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(додецен-1)] модифицированный 1-октадеканамином 124. Выход 80%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{34}H_{65}O_3N$, рассчитано: С 78.90, Н 13.11, N 1.80, О 6.18, найдено: С 77.62, Н 12.49, N 1.46, О 8.43. $M_n = 14.4 \cdot 10^3$, $D_M = 1.91$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(тетрадецен-1)] модифицированный 1-октадеканамином 125. Выход 83%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для

$C_{36}H_{69}O_3N$, рассчитано: С 79.14, Н 13.16, N 1.74, О 5.97, найдено: С 78.68, Н 12.93, N 1.60, О 6.80 $M_n = 13.7 \cdot 10^3$, $D_M = 1.93$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(октадецен-1)] модифицированный 1-октадеканамином 126. Выход 84%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{40}H_{77}O_3N$, рассчитано: С 79.56, Н 13.24, N 1.63, О 5.58, найдено: С 79.06, Н 12.96, N 1.43, О 6.55. $M_n = 16.1 \cdot 10^3$, $D_M = 1.87$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(5-метиленундекан)] модифицированный 1-октадеканамином 127. Выход 80%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{34}H_{63}O_2N$, рассчитано: С 78.85, Н 12.26, N 2.70, О 6.18, найдено: С 77.37, Н 11.73, N 2.11, О 8.78. $M_n = 2.2 \cdot 10^3$, $D_M = 2.65$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(7-метиленпентадекан)] модифицированный 1-октадеканамином 128. Выход 85%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{38}H_{71}O_2N$, рассчитано: С 79.52, Н 12.47, N 2.44, О 5.57, найдено: С 78.06, Н 11.94, N 1.73, О 8.27. $M_n = 9.1 \cdot 10^3$, $D_M = 1.79$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(9-метиленнонадекан)] модифицированный 1-октадеканамином 129. Выход 84%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{42}H_{79}O_2N$, рассчитано: С 80.06, Н 12.64, N 2.22, О 5.08, найдено: С 79.16, Н 12.30, N 1.71, О 6.83. $M_n = 30.3 \cdot 10^3$, $D_M = 2.05$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(11-метилентрикозан)] модифицированный 1-октадеканамином 130. Выход 76%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{46}H_{87}O_2N$, рассчитано: С 80.52, Н 12.78, N 2.04, О 4.66, найдено: С 79.64, Н 12.45, N 1.47, О 6.45. $M_n = 12.9 \cdot 10^3$, $D_M = 1.49$.

Поли[(малеиновый ангидрид)-альт-(13-метиленгептакозан)] 1-октадеканамином 131. Выход 72%, бесцветная вязкая масса. Элементный анализ (%): для $C_{50}H_{95}O_2N$, рассчитано: С 80.90, Н 12.90, N 1.89, О 4.31, найдено: С 80.12, Н 12.60, N 1.32, О 5.95. $M_n = 23.9 \cdot 10^3$, $D_M = 2.48$.

4.9.3. Еновая реакция.

3-(2-бутилоктен-2-ил-1) дигидрофуран-2,5-дион и изомеры 132. 2-бутилоктен-1 7 (4.03 г, 24 ммоль) и малеиновый ангидрид (2.45 г, 25 ммоль) помещали в круглодонную колбу, предварительно заполненную аргоном. Добавляли о-ксилол (10 мл) и смесь нагревали (130 °С) при перемешивании в течение 24 часов. Образование продукта реакции контролировали с помощью ГХ. Продукт отделяли перегонкой. Выход составил 5.37 г (84%). Вязкая жидкость, т. кип. 133–138 °С (0.1 торр). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 5.34 (т, 1H); 5.16 (т, 1H); 3.23 (м, 2H); 2.91 (м, 2H); 2.74-2.43 (группа м, 5H); 2.15 (м, 1H); 2.10-1.82 (м, 8H);

1.40-1.26 (уш., 20H); 0.88 (группа т, 12H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 174.03; 173.92; 170.41; 170.31; 134.66; 134.39; 133.89; 133.62; 129.87; 129.85; 129.63; 39.39; 39.34; 38.30; 35.97; 33.59; 33.46; 31.76; 31.74; 31.64; 31.54; 30/61; 30.48; 30.28; 30.06; 29.89; 26.63; 29.54; 29.33; 29.25; 28.94; 28.39; 28.08; 28.01; 27.80; 23.09; 23.00; 22.75; 22.69; 22.60; 22.60; 22.35; 14.12.

3-(2-гексилдецен-2-ил-1) дигидрофуран-2,5-дион и изомеры 133. Получено способом, использованным в синтезе **132**. Использовали 2-гексилдецен-1 **9** (34.5 г, 154 ммоль) малеиновый ангидрид (18.0 г, 184 ммоль). Время реакции 48 ч. Выход составил 38.61 г (78%). Вязкая жидкость, т.кип 205 °С (0.5 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 5.38 (т, 1H); 5.19 (т, 1H); 3.26 (м, 2H); 2.91 (м, 2H); 2.86-2.40 (группа м, 5H); 2.21 (м, 1H); 2.12-1.80 (м, 8H); 1.56-1.10 (уш., 40H); 0.88 (уш., 12H)

3-(2-октилдодецен-2-ил-1) дигидрофуран-2,5-дион и изомеры 134. Получено способом, использованным в синтезе **112**. Использовали 2-октилдодецен-1 **10** (34.5 г, 123 ммоль) малеиновый ангидрид (14.5 г, 148 ммоль). Выход составил 28,60 г (62%). Вязкая жидкость, т.кип 230 °С (0.5 торр). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 5.38 (т, 1H); 5.20 (т, 1H); 3.26 (м, 2H); 2.91 (м, 2H); 2.89-2.43 (группа м, 5H); 2.20 (м, 1H); 2.10-1.84 (м, 7H); 1.58-1.09 (уш., 72H); 0.90 (уш., 12H).

4.10. Синтез мостиковых дифосфинов.

Используемые в данной работе дифосфины **88** [268], **89** [269], **90** и **91** [270], **92** [271], **93** [272], **96** [273] $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ получали по стандартной методике [274].

Синтез транс-((1,4-диметилбицикло[2.2.2]октан-2,3-диил)бис(метилен))бис(дифенил-фосфин) 94. 5 стадий

Диметил-транс-1,4-диметилбицикло[2.2.2]окт-5-ен-2,3-дикарбоксилат.

Хлорангидрид фумаровой кислоты (13 мл, 0.12 моль) добавляли при перемешивании к 1,4-диметилциклогекса-1,3-диену (12.4 г, 0.12 ммоль). После 1 ч перемешивания смесь охлаждали до 0 °С и добавляли MeOH (20 мл). После 16 ч перемешивания при комнатной температуре избыток метанола удаляли при пониженном давлении, а остаток растворяли в бензоле (100 мл), промывали водн. Na_2CO_3 , сушили над MgSO_4 и упаривали в вакууме. Выход сырого продукта составил 30 г (94%). Продукт использовали без дополнительной очистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 6.03 (д, 1H); 5.96 (д, 1H); 3,69 (с, 3H); 3.63 (с, 3H); 5.78 (д, 1H); 2.50 (дд, 1H); 1.88 (м, 2H); 1.60 (м, 2H); 1.17 (с, 3H); 1.18 (с, 3H).

Диметил-транс-1,4-диметилбицикло[2.2.2]октан-2,3-дикарбоксилат. Продукт предыдущей стадии гидрировали в присутствии 5% Pd / C (0.70 г) в MeOH (150 мл) при комнатной температуре и давлении окружающей среды в течение 5 часов. Смесь

фильтровали, и метанол удаляли при пониженном давлении. Выход составил 28 г (92%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 3.66 (с, 6H); 1.95 (с, 2H); 1.81 (м, 2H); 1.54 (м, 2H); 1.40 (м, 2H); 1.20 (м, 2H); 0.87 (с, 6H).

Транс-(1,4-диметилбицикло [2.2.2] октан-2,3-диил) диметанол. Полученный эфир (18.0 г, 70 ммоль) растворяли в Et_2O (40 мл), и этот раствор добавляли по каплям при 0 °С к суспензии LiAlH_4 (4.0 г, 105 ммоль) в Et_2O (80 мл). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч, охлаждали и обрабатывали 10% водн. раствором HCl (100 мл). Органическую фазу отделяли, промывали водн. NaHCO_3 и сушили над Na_2SO_4 . Продукт, полученный после удаления растворителя (13.5 г, 93%), затем использовали без дополнительной очистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.69 (с, 2H); 3.85 (дд, 2H); 3.33 (т, 2H); 1,44 (м, 2H); 1,35 (м, 4H); 1,26 (м, 2H); 0,84 (с, 6H).

Транс-(1,4-диметилбицикло[2.2.2]октан-2,3-диил)бис(метилен)бис(4-метилбензол-сульфонат). Смесь 13.5 г (68 ммоль) диола, 39 г (204 ммоль) TsCl и 16.5 мл (204 ммоль) пиридина в 100 мл Et_2O кипятили с обратным холодильником в течение 48 ч. После охлаждения смесь фильтровали и промывали 10% водн. H_2SO_4 , водн. NaHCO_3 и водой, сушат над MgSO_4 и упаривают при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход составил 33.5 г (94%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ : 7.80 (д, 4H); 7.38 (д, 4H); 4.07 (дд, 2H); 3.93 (дд, 2H); 2.47 (с, 6H); 1.45 (м, 2H); 1.30 (м, 4H); 1.22 (м, 4H); 0.73 (с, 6H).

Дифосфиновый лиганд 94. Измельченный Li (2.4 г, 344 ммоль) добавляли к раствору PPh_3 (45 г, 172 ммоль) в THF (230 мл). После 12 часов перемешивания добавляли раствор дитозилата (33.5 г, 66 ммоль) в THF (100 мл), и смесь перемешивали в течение 2 часов. Затем смесь обрабатывали 100 мл насыщенного водн. NH_4Cl . Органическую фазу отделяли, промывали 100 мл рассола, сушили над MgSO_4 и упаривали при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовывали из этанола / бензола (1: 1). Выход составил 12.0 г (34%). Элементный анализ (%): для $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{P}_2$, рассчитано: С 80.87; Н 7.54; Р 11.59. Найдено: С, 80.92; Н 7,60. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 7.53 (уш., 4H); 7.40-7.30 (м, 16H); 2.39 (дд, 2H); 1.70 (дд, 2H); 1.60 (м, 2H); 1.39 (уш., 6H); 1.24 (м, 2H); 0.86 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 141.05; 139.03; 133.59; 133.04; 128.30; 47.57; 35.70; 33.26; 32.76; 28.49; 26.82. ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ : -21.6.

Синтез Транс-((1-изопропил-4-метилбицикло[2.2.2]октан-2,3-диил)бис(метилен))бис (дифенилфосфина) 75 был получен из α -терпинена.

Диметил-транс-1-изопропил-4-метилбицикло[2.2.2]окт-5-ен-2,3-дикарбоксилат. Выход составил 83%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 6.15 (дд, 1H); 6.03 (дд, 1H); 4.08 (уш.с,

1H); 3.68 (с, 3H); 3.63 (с, 1H); 2.71 (м, 2H); 1.81 (м, 2H); 1.58 (м, 3H); 1.18 (с, 3H); 1.04 (м, 3H); 0.95 (м, 3H).

Диметил-транс-1-изопропил-4-метилбицикло [2.2.2] октан-2,3-дикарбоксилат. Выход 97%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 3.67 (с, 3H); 3.65 (с, 3H); 3.02 (дд, 1H); 2.65 (дд, 1H); 1.75 (м, 2H); 1.55 (м, 4H); 1.38 (м, 2H); 1.21 (м, 1H); 0.87 (д, 3H); 0.84 (с, 3H); 0.80 (д, 3H).

Транс-1-изопропил-4-метилбицикло[2.2.2]октан-2,3-диил) диметанол. Выход составил 80%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 4.43 (с, 2H); 3.86 (м, 2H); 3.27 (м, 2H); 1.73 (д, 1H); 1.56 (м, 2H); 1.41 (м, 5H); 1.21 (м, 3H); 0.85 (с, 6H); 0.78 (д, 3H).

Транс-1-изопропил-4-метилбицикло [2.2.2] октан-2,3-диил) бис (метилен) бис (4-метилбензолсульфонат). Выход 51%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 7.80 (дд, 4H); 7.37 (дд, 4H); 4.08 (м, 2H); 3.87 (м, 2H); 2.47 (д, 6H); 1.55 (м, 2H); 1.35 (м, 5H); 1.18 (м, 3H); 1.02 (м, 1H); 0.74 (с, 3H); 0.70 (д, 3H); 0.58 (с, 3H).

Дифосфиновый лиганд 95. Очищают флэш-хроматографией (Al₂O₃). Выход составила 36%. Элементный анализ (%): для C₃₈H₄₄P₂, рассчитано: С 81.11; Н 7.88; Р, 11.01. Найдено: С, 81.20; Н 7,95. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 7.63 (м, 4H); 7.34 (м, 16H); 2.52 (м, 2H); 1.87 (м, 1H); 1.71 (м, 3H); 1.60 (м, 2H); 1.40 (м, 5H); 1.19 (м, 2H); 0.81 (с, 3H); 0.73 (д, 3H); 0.40 (д, 3H). ³¹P ЯМР (162 МГц, CDCl₃) δ: = -23.37 (д, 1P); -25.23 (д, 1P).

4.11. Получение сложных эфиров и спиртов.

4.11.1. Метоксикарбонилирование.

Общая методика. Автоклав из диамагнитной стали с термостатированной рубашкой был оборудован магнитной мешалкой и отдельными линиями высокого давления СО и Н₂. Температуру реакции контролировали предварительно откалиброванной Chromel-Correl термопарой. Постоянная температура поддерживалась с точностью до ± 0,5 ° С путем циркуляции высокотемпературной жидкости ванны (полидиметилсилоксана) через рубашку реактора. Давление в автоклаве измеряли стандартным манометром, прикрепленным к крышке. Все эксперименты проводились при скорости вращения мешалки 600 об / мин.

Смесь метилалкана (60 ммоль), метанола (3.88 мл, 96 ммоль), о-ксилола (1 мл), PdCl₂ (0.6 ммоль), дифосфина (1.32 ммоль) и толуола (добавлено до общего объема 200 мл) были помещены в автоклав. Автоклав трижды продували СО 5·10⁵ Па, а затем повышали давление до 1·10⁶ Па при комнатной температуре. Автоклав нагревали до 115 °С, и давление повышали до 2·10⁶ Па за счет подачи СО, затем до 2.6·10⁶ Па за счет подачи водорода и, наконец, до 3.2 10⁶ Па за счет подачи СО. Постоянное давление поддерживалось подачей СО. Через 20 ч автоклав охлаждали до комнатной температуры и выпускали воздух.

Реакционную смесь фильтровали, упаривали при пониженном давлении и остаток перегоняли в вакууме. Точки кипения и выходы изолированных эфиров приведены ниже.

Метил-3-бутиланоат 97. Бесцветная жидкость, т. кип. 89–91 °С (1 торр). Выход составил 11.1 г (81%). Элементный анализ (%): для $C_{14}H_{28}O_2$, рассчитано: С 73.63; Н 12.36; О, 14.01. Найдено: С, 73.69; Н 12.37; О 13.94. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 3.65 (с, 3H); 2.22 (д, $^3J = 6.8$ Гц, 2H); 1.83 (уш., 1H); 1.28 (уш., 16H); 0.873 (т, $^3J = 6.8$ Гц, 3H); 0.867 (т, $^3J = 6.8$ Гц, 3H).

Метил-3-гексилундеканоат 98. Бесцветная жидкость, т. кип. 95–97 °С (0.1 Торр). Выход составил 12.9 г (76%). Элементный анализ (%): для $C_{18}H_{36}O_2$, рассчитано: С 76.00; Н 12.75; О, 11.25. Найдено: С 76.04; Н 12.80; О, 11.16. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 3.65 (с, 3H); 2.23 (д, $^3J = 6.8$ Гц, 2H); 1.83 (уш., 1H); 1.25 (уш., 24H); 0.87 (т, $^3J = 6.7$ Гц, 6H).

2,6-Диметил-3-метилепептан 99. Выход 78%. Бесцветная жидкость, т. кип. 51 °С (15 торр). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 4.75 (с, 1H); 4.70 (с, 1H); 2.26 (сеп., $^3J = 6.4$ Гц, 1H); 2.05 (тд, $^3J = 8.4$ Гц, 2H); 1.58 (сеп, $^3J = 6.8$ Гц, 1H); 1.36 (м, 2H); 1.05 (д, $^3J = 6.4$ Гц, 6H); 0.93 (д, $^3J = 6.8$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ : 156.7; 106.1; 37.8; 33.9; 32.5; 28.2; 22.8; 22.1.

2,8-Диметил-4-метилепептан 100. Выход 81%. Бесцветная жидкость, т. кип. 72 °С (8 торр). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 4.73 (с, 1H); 4.68 (с, 1H); 1.96 (т, $^3J = 8.1$ Гц, 2H); 1.89 (д, $^3J = 7.3$ Гц, 2H); 1.75 (сеп, $^3J = 6.6$ Гц, 1H); 1.55 (сеп, $^3J = 6.6$ Гц, 1H); 1.42 (м, 2H); 1.19 (м, 2H); 0.88 (д, $^3J = 6.6$ Гц, 6H); 0.87 (д, $^3J = 6.6$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ : 149.0; 110.0; 46.1; 38.9; 36.1; 28.1; 26.1; 25.6; 22.7; 22.6.

4.11.2. Получение спиртов.

3-бутилнанонол-1 101. Метил 3-бутиланоат 97 (11.4 г, 50 ммоль) в Et_2O (25 мл) по каплям добавляли к охлажденной (0 °С) суспензии $LiAlH_4$ (1.14 г, 30 ммоль) в Et_2O (200 мл). Смеси давали возможность нагреться до комнатной температуры, перемешивали в течение 1 часа, охлаждали до 0 °С и добавляли 5% водн. раствор NaF (50 мл). Органическую фазу отделяли, сушили над $MgSO_4$, упаривали и перегоняли в вакууме, т.кип. 88–90 °С при 0.5 торр. Выход составил 8.2 г (82%), бесцветная жидкость. Элементный анализ (%): для $C_{13}H_{28}O$, рассчитано: С 77.93; Н 14.09; О, 7.99. Найдено: С 77.90; Н 14.13; О 7.97. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 3.62 (т, 2H); 1.57 (уш. с, 1H); 1.51 (квint, 2H); 1.40 (уш., 1H); 1.25 (уш. с, 16H); 0.87 (т, 6H).

3-Гексилундеканонол-1 102. Это соединение получали таким же способом из метил-3-гексилундеканоата 98 (14.2 г, 50 ммоль). т. кип. 120–123 °С при 0.5 торр. Выход составил 10.8 г (84%) бесцветной жидкости. Элементный анализ (%): для $C_{17}H_{36}O$, рассчитано: С

79.61; Н 14.15; О 6.24. Найдено: С 79.70; Н 14.18; О, 6.12. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 3.64 (т, 2H); 1.62 (уш., 1H); 1.51 (квint, 2H); 1.40 (уш., 1H); 1.24 (уш. с, 24H); 0.87 (т, 6H).

4.11.3. Получение сложных эфиров.

3-бутилнонил-2-этилгесаноат 103. 2-Этилгесаноилхлорид (3.25 г, 20 ммоль) добавляли по каплям при 0 °С к раствору 3-бутилнонанола-1 **101** (3.73 г, 20 ммоль) и пиридина (1.6 мл, 20 ммоль) в сухом CHCl_3 (50 ммоль). После 12 ч перемешивания при комнатной температуре смесь выливали в ледяную воду/ HCl (50/10 мл), органическую фазу отделяли, водную фазу экстрагировали CHCl_3 . Объединенные органические фракции промывали рассолом, сушили над MgSO_4 и упаривали при пониженном давлении. Остаток перегоняли в вакууме, т.кип. 130–132 °С при 0.51 торр. Выход 5.06 г (81%) бесцветной жидкости. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$, рассчитано: С 77.24; Н 12.96; О, 9.80. Найдено, %: С 77.30; Н 12.98; О 9.72. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.09 (т, 2H); 2.23 (м, 1H); 1.56 (квint, 2H); 1.42 (м, 1H); 1.25 (уш. 24H); 0.90–0.85 (группа т, 12H).

3-гексилундецил-2-этилгесаноат 104. Это соединение получали таким же способом из 3-гексилундекананола-1 **102** (4.85 г, 20 ммоль). т.кип. 170–172 °С при 0.5 торр. Выход составил 5.68 г (77%), бесцветная жидкость. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$, рассчитано: С 78.47; Н 13.17; О 8.36. Найдено: С 78.50; Н 13.22; О, 8.28. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.09 (т, 2H); 2.23 (м, 1H); 1.56 (квint, 2H); 1.45 (м, 1H); 1.25 (уш., 36H); 0.90–0.85 (группа т, 12H).

Октил-3-гексилундекананоат 105. Метоксид натрия (0.11 г, 2 ммоль) добавляли к перемешиваемой смеси метил-3-гексилундекананоата **98** (5.4 г, 20 ммоль) и октанола-1 (11.6 г, 100 ммоль). После 10 ч нагревания до 100 °С смесь охлаждали, добавляли H_2O (10 мл). Смесь экстрагировали *n*-гексаном (520 мл), объединенные органические фракции сушили над MgSO_4 и упаривали при пониженном давлении. Остаток перегоняли в вакууме, т.кип. 175–177 °С при 0.5 торр. Выход составил 4.9 г (66%) бесцветной жидкости. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$, рассчитано: С 78.47; Н 13.17; О 8.36. Найдено: С 78.50; Н 13.20; О, 8.30. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.05 (т, 2H); 2.21 (д, 2H); 1.83 (м, 1H); 1.61 (м, 2H); 1.25 (уш., 34H); 0.87 (т, 9H).

2-этилгексил-3-гексилундекананоат 106. Это соединение получали таким же способом из метил-3-гексилундекананоата **98** (5.4 г, 20 ммоль) и 2-этилгесанола-1 (11.6 г, 100 ммоль). т.кип. 170–172 °С при 0.5 торр. Выход 5.1 г (69%) бесцветной жидкости. Элементный анализ (%): для $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$, рассчитано: С 78.47; Н 13.17; О 8.36. Найдено: С 78.55; Н 13.26; О, 8.19. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 3.97 (дд, 2H); 2.22 (д, 2H); 1.83 (м, 1H); 1.55 (м, 1H); 1.25 (уш., 32H); 0.90–0.85 (группа т, 12H).

4.12. Синтез ферромагнитных полимеров.

Ферромагнитные микрочастицы оксида железа (II, III) (здесь и далее – МЧ-Fe₃O₄) и силилированные ферромагнитные микрочастицы оксида железа (МЧ-Fe₃O₄) были получены по описанной методике [275, 276].

Ферромагнитный полимер на основе гексена-1 и 1,7-октадиена 152. В заполненную аргоном колбу помещали гексен-1 (12.5 мл, 100 ммоль), пентан (12 мл), октадиен-1,7 (0.55 г, 5 ммоль). При интенсивном перемешивании прибавляли 1.5 г МЧ-Fe₃O₄, 1М раствор ТИБА в гексане (2 мл, 2 ммоль) и 1М раствор ммоль ММАО-12 в толуоле (0.5 мл, 0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 10 мин при 40 °С, затем прибавляли 14.5 мг цирконоцена **36** (25 мкмоль) Перемешивали 20 мин. при 40 °С, затем добавляли 1.5 мл раствора ММАО-12. Реакционную смесь перемешивали 2 часа при 40 °С и добавляли 20 мл MeOH. Полученный полимер промывали 3×20 мл MeOH и сушили в вакууме. Выход 6.3 г (75%). Найдено С 65.61%, Н 12.15%. Данные ТГА: СНО 80%.

Ферромагнитный полимер на основе октена-1 и 1,7-октадиена 153. Продукт получали аналогично **152** с использованием октена-1 (15.7 мл, 100 ммоль). Выход 8.6 г (77%). Найдено С 69.57%, Н 11.86%. Данные ТГА: СНО 82%.

Ферромагнитный полимер на основе децена-1 и 1,7-октадиена 154. Продукт получали аналогично **152** с использованием децена-1 (18.9 мл, 50 ммоль). Выход 10.9 г (78%). Найдено С 65.64%, Н 12.52%. Данные ТГА: СНО 85%.

Ферромагнитный полимер на основе гексена-1 и 1,4-ди(3-бутенил)бензола 155. В заполненную аргоном колбу помещали гексен-1 (12.5 мл, 100 ммоль), пентан (12 мл), 1,4-ди(3-бутенил)бензол (0.93 г, 5 ммоль). При интенсивном перемешивании прибавляли 1.5 г МЧ-Fe₃O₄, 1М раствор ТИБА в гексане (2 мл, 2 ммоль) и 1М раствор ммоль ММАО-12 в толуоле (0.5 мл, 0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 10 мин при 40 °С, затем прибавляли 14.5 мг цирконоцена **36** (25 мкмоль). Перемешивали 20 мин. при 40 °С, затем добавили 1.5 мл раствора ММАО. Реакционную смесь перемешивали 2 часа при 40 °С, добавляли 20 мл MeOH. Полученный полимер промывали 3×20 мл MeOH и сушили в вакууме. Выход 4.7 г (56%). Найдено С 49.99%, Н 8.91%. Данные ТГА: СНО 63%.

Ферромагнитный полимер на основе октена-1 и 1,4-ди(3-бутенил)бензола 156. Продукт получали аналогично **155** с использованием октена-1 (15.7 мл, 100 ммоль). 5.6 г (50%). Найдено С 43.23%, Н 7.86%. Данные ТГА: СНО 53%.

Ферромагнитный полимер на основе децена-1 и 1,4-ди(3-бутенил)бензола 157. Продукт получали аналогично **155** с использованием децена-1 (18.9 мл, 50 ммоль). Выход 11.2 г (80%). Найдено С 71.45%, Н 12.87%. Данные ТГА: СНО 82%.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам выполненного исследования были разработаны эффективные методы активации цирконоценовых прекатализаторов LZrCl_2 произвольной структуры, основанный на последовательном взаимодействии LZrCl_2 с ТИВА и минимальными избытками MAO (10–20 экв.), выполнено сравнительное исследование олигомеризации гексена-1 и октена-1, катализируемой цирконоценами различных типов при низких соотношениях AlMAO/Zr . Установлено, что комплекс $\text{O}[\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ является селективным и высокопроизводительным прекатализатором селективной димеризации линейных α -олефинов, стерически затрудненных α -олефинов и α -олефинов, содержащих ароматические и гетероароматические фрагменты. Предложена новая концепция механизма селективной димеризации α -олефинов, основанная на предположении о дополнительной координации R_2AlX , облегчающей β -гидридное элиминирование после внедрения второй молекулы α -олефина. Выполнено DFT моделирование, результаты которого коррелируют с экспериментальными данными. Исследована олигомеризация и полимеризация гексена-1 и октена-1, катализируемая цирконоценами различной природы при низких соотношениях AlMAO/Zr , установлены механизмы обрыва цепи, продемонстрированы преимущества комплексов Zr, содержащих гетероциклические фрагменты, сконденсированные с циклопентадиенильными кольцами – гетероценов – в олигомеризации α -олефинов. Впервые получены и охарактеризованы как индивидуальные соединения тримеры, тетрамеры и пентамеры гексена-1, октена-1 и децена-1. Продемонстрированы перспективы практического использования винилиденовых димеров линейных и разветвленных α -олефинов в синтезе экстрагентов РЗЭ, органических модификаторов трения, разветвленных полиэфиров – основы моторных масел 5 группы, полимерных депрессорных присадок для углеводородных топлив и биодизеля. На основе гидрированных олигомеров децена-1 получены базовые полиальфаолефиновые масла, обладающие опережающими физико-химическими характеристиками.

В дальнейшем работа будет направлена на экспериментальное и теоретическое исследование влияния молекулярного водорода на каталитическую активность комплексов на основе дигидроиндено[1,2-*b*]индола в олигомеризации высших α -олефинов, на разработку синтетических подходов к новым высокомаржинальным продуктам на основе сополимеров этилена и октена-1 и поиск новых активаторов для цирконоцен-катализируемой олигомеризации/полимеризации высших α -олефинов. Перспективным представляется исследование каталитической активности гетероценов в процессах

полимеризации/сополимеризации без добавления традиционных активаторов, MAO и перфторарилборатов. По результатам данного исследования, очевидны перспективы расширения области применения метилалканов – например, синтез разветвленных карбоновых кислот на их основе, которые могут быть использованы в разработке противовирусных РНК вакцин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Qiao, M. Guo, L. Wang, D. Liu, X. Zhang, L. Yu, W. Song, Y. Liu. Recent advances in polyolefin technology // *Polym. Chem.*, 2011, V. **2**, No. 8, P. 1611–1623.
2. A. Shamiri, M.H. Chakrabarti, S. Jahan, M.A. Hussain, W. Kaminsky, P.V. Aravind, W.A. Yehye. The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability // *Materials*, 2014, V. **7**, No. 7, P. 5069–5108.
3. R.A. Collins, A.F. Russell, P. Mountford. Group 4 metal complexes for homogeneous olefin polymerisation: a short tutorial review // *Appl. Petrochem. Res.*, 2015, V. **5**, No. 3, P. 153–171.
4. V. Busico. Metal-catalysed olefin polymerisation into the new millennium: a perspective outlook // *Dalton Trans.*, 2009, No. 41, P. 8794–8802.
5. D.W. Sauter, M. Taoufik, C. Boisson. Polyolefins, a Success Story // *Polymers*, 2017, V. **9**, No. 6, P. 185.
6. J. Scupinska. Oligomerization of α -Olefins to Higher Oligomers // *Chem. Rev.*, 1991, V. **91**, No. 4, P. 613–648.
7. R. Benda, J. Bullen, A. Plomer. Synthetics basics: Polyalphaolefins – base fluids for high-performance lubricants // *J. Synth. Lubric.*, 1996, V. **13**, No. 1, P. 41–57.
8. C.P. Nicholas. Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals // *Appl. Catal. A: General*, 2017, V. **543**, P. 82–97.
9. I. Nifant'ev, P. Ivchenko. Fair Look at Coordination Oligomerization of Higher α -Olefins // *Polymers*, 2020, V. **12**, No. 5, P. 1082.
10. P.V. Ivchenko, I.E. Nifant'ev, A.V. Tavtorkin. Polyolefin Drag Reducing Agents (Review) // *Pet. Chem.*, 2016, V. **56**, No. 9, P. 775–787.
11. I.E. Nifant'ev, A.V. Shlyakhtin, A.N. Tavtorkin, S.A. Korchagina, M.S. Chinova, A.A. Vinogradov, A.A. Vinogradov, V.A. Roznyatovsky, D.D. Khaidapova, P.V. Ivchenko. The synthesis of ultra-high molecular weight poly(1-hexene)s by low-temperature Ziegler-Natta precipitation polymerization in fluoros reaction media // *Polymer*, 2018, V. **139**, P. 98–106.
12. T.R. Lynch. Process Chemistry of Lubricant Base Stocks // J.G. Speight (ed.), Chemical Industries. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008, V. **116**.
13. J. Denis. The relationships between structure and rheological properties of hydrocarbons and oxygenated compounds used as base stocks // *J. Synth. Lubr.*, 1984, V. **1**, No. 3, P. 201–238.
14. J.A. Brennan. Wide-temperature range synthetic hydrocarbon fluids // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, V. **19**, No. 1, P. 2–6.

15. A. Onopchenko, B.L. Cupples, A.N. Kresge. Boron fluoride-catalyzed oligomerization of alkenes: structures, mechanisms, and properties // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1983, V. **22**, No. 2, P. 182–191.
16. M. Lahtela, T.A. Pakkanen, F. Nissfolk. Molecular Modeling of Poly- α -olefin Synthetic Oils // *J. Phys. Chem.*, 1995, V. **99**, No. 25, P. 10267–10271.
17. H.E. Grandelli, J.S. Dickmann, M.T. Devlin, J.C. Hassler, E. Kiran. Volumetric Properties and Internal Pressure of Poly(α -olefin) Base Oils // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, V. **52**, No. 50, P. 17725–17734.
18. G.A. Mortimer, L.C. Arnold. Free-radical polymerization of olefins // *J. Polym. Sci. Part A: Gen. Papers*, 1964, V. **2**, No. 9, P. 4247–4253.
19. W.E. Garwood. Synthetic lubricant // *Патент US2937129*, 1960.
20. J. Kohler, A. Coineau, V. Stannett. The Radiation Polymerization of 4-Methyl-1-pentene, 2-Methyl-1-butene, and 2,3-Dimethyl-1-butene under Conditions of Extreme Dryness // *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.: Pure Appl. Chem.*, 1974, V. **8**, No. 8, P. 1375–1380.
21. A. de Klerk. Thermal Upgrading of Fischer-Tropsch Olefins // *Energy Fuels*, 2005, V. **19**, No. 4, P. 1462–1467.
22. M. Cowley. Oligomerisation of Alkenes by Radical Initiation // *Org. Process Res. Dev.*, 2007, V. **11**, No. 2, P. 286–288.
23. G. Busca. Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry // *Chem. Rev.*, 2007, V. **107**, No. 11, P. 5366–5410.
24. R.L. Shubkin, M.S. Baylerian, A.R. Maler. Olefin Oligomer Synthetic Lubricants: Structure and Mechanism of Formation // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, V. **19**, No. 1, P. 15–19.
25. J.C. Gee, B.L. Small, K.D. Hope. Behavior of protonated cyclopropyl intermediates during polyalphaolefin synthesis: Mechanism and predicted product distribution // *J. Phys. Org. Chem.*, 2012, V. **25**, No. 12, P. 1409–1417.
26. R. Ghosh, A.R. Bandyopadhyay, R. Jasra, M.M. Gagjibhai. Mechanistic Study of the Oligomerization of Olefins // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, V. **53**, No. 18, P. 7622–7628.
27. C.W. Montgomery, W.I. Gilbert, R.E. Kline. Process of preparing polymeric lubricating oils // *Патент US2559984*, 1955.
28. G.D. Yadav, N.S. Doshi. Development of a green process for poly- α -olefin based lubricants // *Green Chem.*, 2002, V. **4**, No. 6, P. 528–540.
29. H. Mandai, T. Ukigai, A. Tominaga, M. Sato. Method for preparation of polyolefin oil // *Патент US4031159*, 1977.
30. H. Isa, T. Ukigai, A. Tominaga, R. Taniyasu, M. Nagayama. Method for preparation of polyolefin oil // *Патент US4031158*, 1977.

31. R. Taniyasu, H. Kurokawa, T. Saito. Process for preparing catalyst for olefin polymerization // *Патент US4107080*, 1978.
32. Ф.Ч. Лавлесс. Способ олигомеризации α -олефинов // *Патент SU676171*, 1979.
33. F.C. Loveless. Catalytic oligomerization of olefins // *Патент CA1075719*, 1980.
34. K. Bronstert, H. Mach, H.P. Rath, H.-M. Walter. Preparation of decene oligomers and use thereof as lubricating oils // *Патент US4822945*, 1989.
35. А.-К. Lee, В.-R. Choi, S.-H. Baeck, В.-I. Kim. Method for preparing poly(α -olefins) from 1-octene // *Патентная заявка WO02088205*, 2002.
36. M.P. Atkins, M.R. Smith. Lubricating oils // *Патент US5382739*, 1995.
37. D.E. Loeffler, G.D. Hussey, G. Smith, J.M. Wortel. Synthetic oils from alpha-olefins // *Патент US3682823*, 1972.
38. S.C. Ho, M.M. Wu. Alpha-olefin oligomerization using supported metal halide catalysts // *Патент US5451704*, 1995.
39. J.A. Brennan. Polymerization of olefins with BF_3 // *Патент US3382291*, 1968.
40. R.L. Shubkin. Process for producing a C6-C16 normal alpha-olefin oligomer having a pour point below about -50°F // *Патент US3763244*, 1973.
41. R. Shubkin. Synthetic lubricants by oligomerization and hydrogenation // *Патент US3780128*, 1973.
42. А.М. Madgavkar, H.E. Swift. Fixed-bed catalytic process to produce synthetic lubricants from decene-1 // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1983, V. **22**, No. 4, P. 675–680.
43. R.J. Quann, L.A. Green, S.A. Tabak, F.J. Krambeck. Chemistry of olefin oligomerization over ZSM-5 catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, V. **27**, No. 4, P. 565–570.
44. P.-S. Dai, J.R. Sanderson, J.F. Knifton. Catalytic properties of zeolites for syn lube production by olefin oligomerization // *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, V. **84**, P. 1701–1707.
45. M.G. Clerici. Olefin dimerization method // *Патент US4912280*, 1990.
46. J.P.G. Pater, P.A. Jacobs, J.A. Martens. 1-Hexene oligomerization in liquid, vapor and supercritical phases over beidellite and ultrastable Y zeolite catalysts // *J. Catal.*, 1998, V. **179**, No. 2, P. 477–482.
47. J.P.G. Pater, P.A. Jacobs, J.A. Martens. Oligomerization of hex-1-ene over acidic aluminosilicate zeolites, MCM-41, and silica-alumina co-gel catalysts: A comparative study // *J. Catal.*, 1999, V. **184**, No. 1, P. 262–267.
48. S.M. Pillai, M. Ravindranathan. Oligomerization of dec-1-ene over montmorillonite clay catalysts // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, No. 15, P. 1813–1814.
49. J.M. Escola, R. Van Grieken, J. Moreno, R. Rodriguez. Liquid-phase oligomerization of 1-hexene using Al-MTS catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, V. **45**, No. 22, P. 7409–7414.

50. N.G. Grigor'eva, S.V. Bubennov, B.I. Kutepov. Oligomerization of α -octene catalyzed by zeolites // *Catal. Ind.*, 2011, V. **3**, No. 2, P. 144–150.
51. N.G. Grigor'eva, S.V. Bubennov, A.A. Mayak, B.I. Kutepov. Oligomerization of 1-Octene on Micro–Mesoporous Zeolite Catalysts // *Pet. Chem.*, 2013, V. **53**, No. 6, P. 407–411.
52. A. Tada, H. Suzuka, Y. Imizu. Boron phosphate as a highly active catalyst for 1-decene oligomerization // *Chem. Lett.*, 1987, V. **16**, No. 2, P. 423–424.
53. A. de Klerk. Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, V. **44**, No. 11, P. 3887–3893.
54. E.T. Marquis, L.W. Watts, W.H. Brader, J.W. Darden. Oligomerized higher olefins // *Патент GB2089832*, 1982.
55. R. Bringue, M. Cadenas, C. Fite, M. Iborra, F. Cunill. Study of the oligomerization of 1-octene catalyzed by macroporous ion-exchange resins // *Chem. Eng. J.*, 2012, V. **207**, P. 226–234.
56. L. Deng, S. Benxian, S. Hui. Oligomerization of 1-Decene: Catalyzation by Immobilized $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst in Fixed-bed Reactor // *China Petr. Proc. Petrochem. Technol.*, 2014, V. **16**, No. 3, P. 50–55.
57. A. Ranwell, M.A. Tshamano. 12. Potential Application of Ionic Liquids for Olefin Oligomerization // *Ionic Liquids (ACS Symposium Series)*, 2002.
58. Y. Chauvin, H. Olivier, C.N. Wyrvalski, L.C. Simon, R.F. de Souza. Oligomerization of *n*-Butenes Catalyzed by Nickel Complexes Dissolved in Organochloroaluminate Ionic Liquids // *J. Catal.*, 1997, V. **165**, No. 2, P. 275–278.
59. O. Stenzel, R. Brull, U.M. Wahner, R.D. Sanderson, H.G. Raubenheimer. Oligomerization of olefins in a chloroaluminate ionic liquid // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, V. **192**, No. 1, P. 217–222.
60. A.H. Azizov, R.V. Aliyeva, E.S. Kalbaliyeva, M.J. Ibrahimova. Selective synthesis and the mechanism of formation of the oligoalkylnaphthenic oils by oligocyclization of 1-hexene in the presence of ionic-liquid catalysts // *Appl. Catal. A: General*, 2010, V. **375**, P. 70–77.
61. M.D. Ibragimova, F.I. Samedova, R. Z. Gasanova, N.G. Azmamedov, E.Z. Eivazov. Synthesis of Oligooctene and Oligodecene Oils in the Presence of Chloroaluminate Ionic Liquids // *Pet. Chem.*, 2007, V. **47**, No. 1, P. 61–66.
62. C. Janiak, F. Blank. Metallocene Catalysts for Olefin Oligomerization // *Macromol. Symp.*, 2006, V. **236**, No. 1, P. 14–22.
63. C. Janiak. Metallocene and related catalysts for olefin, alkyne and silane dimerization and oligomerization // *Coord. Chem. Rev.*, 2006, V. **250**, No. 1-2, P. 66–94.
64. H. Sun, B. Shen, D. Wu, X. Guo, D. Li. Supported Al–Ti bimetallic catalysts for 1-decene oligomerization: Activity, stability and deactivation mechanism // *J. Catal.*, 2016, V. **339**, P. 84–92.

65. J.M. Hogg, F. Coleman, A. Ferrer-Ugalde, M.P. Atkins, M. Swadźba-Kwaśny. Liquid coordination complexes: a new class of Lewis acids as safer alternatives to BF_3 in synthesis of polyalphaolefins // *Green Chem.*, 2015, V. **17**, No. 3, P. 1831–1841.
66. B.M. Antunes, A.E. Rodrigues, Z. Lin, I. Portugal, C.M. Silva. Alkenes oligomerization with resin catalysts // *Fuel Proc. Technol.*, 2015, V. **138**, P. 86–99.
67. W. Wang, S. Jiang, Y. Shen, S. Xia, J. Xu. Synthesis of high viscosity index base stock and study on the lubricating properties // *Ind. Lubricat. Tribol.*, 2016, V. **68**, No. 1, P. 52–56.
68. M.R. Díaz-Rey, C. Paris, R. Martínez-Franco, M. Moliner, C. Martínez, A. Corma. Efficient Oligomerization of Pentene into Liquid Fuels on Nanocrystalline Beta Zeolites // *ACS Catal.*, 2017, V. **7**, No. 9, P. 6170–6178.
69. C.P. Nicholas, L. Laipert, S. Prabhakar. Oligomerization of Light Olefins to Gasoline: An Advanced NMR Characterization of Liquid Products // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, V. **55**, No. 34, P. 9140–9146.
70. S. Echaroj, M. Santikunaporn, S. Chavadej. Transformation of Bioderived 1-Decanol to Diesel-like Fuel and Biobased Oil via Dehydration and Oligomerization Reactions // *Energy Fuels*, 2017, V. **31**, No. 9, P. 9465–9476.
71. M.Sc.A.F. Silva, A. Fernandes, P. Neves, M.M. Antunes, S.M. Rocha, M.F. Ribeiro, C.M. Silva, A.A. Valente. Mesostructured Catalysts Based on the BEA Topology for Olefin Oligomerisation // *ChemCatChem*, 2018, V. **10**, No. 13, P. 2741–2754.
72. M.-H. Kwon, H.-J. Chae, M.B. Park. Oligomerization of 1-hexene over designed SBA-15 acid catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.*, 2018, V. **65**, P. 397–405.
73. C. Fehér, S. Tomasek, J. Hancsók, R. Skoda-Földes. Oligomerization of light olefins in the presence of a supported Brønsted acidic ionic liquid catalyst // *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, V. **239**, P. 52–60.
74. P. Liu, E. Redekop, X. Gao, W.-C. Liu, U. Olsbye, G.A. Somorjai. Oligomerization of Light Olefins Catalyzed by Brønsted-Acidic Metal–Organic Framework-808 // *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, V. **141**, No. 29, P. 11557–11564.
75. A.F. Silva, A. Fernandes, M.M. Antunes, M.F. Ribeiro, C.M. Silva, A.A. Valente. Olefin oligomerisation over nanocrystalline MFI-based micro/mesoporous zeotypes synthesised via bottom-up approaches // *Renew. Energy*, 2019, V. **138**, P. 820–832.
76. L. Zhang, M. Ke, Z. Song, Y. Liu, W. Shan, Q. Wang, C. Xia, C. Li, C. He. Improvement of the Catalytic Efficiency of Butene Oligomerization Using Alkali Metal Hydroxide-Modified Hierarchical ZSM-5 Catalysts // *Catalysts*, 2018, V. **8**, No. 8, P. 298.
77. S. Moon, H.-J. Chae, M.B. Park. Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts by modifying textural properties // *Appl. Catal. A: General*, 2018, V. **553**, P. 15–23.

78. D. Lee, H. Kim, Y.-K. Park, J.-K. Jeon. Oligomerization of Butene Mixture over NiO/Mesoporous Aluminosilicate Catalyst // *Catalysts*, 2018, V. **8**, No. 10, P. 456.
79. Q. Huang, L. Chen, L. Ma, Z. Fu, W. Yang. Synthesis and characterization of oligomer from 1-decene catalyzed by supported Ziegler–Natta catalysts // *Eur. Polym. J.*, 2005, V. **41**, No. 12, P. 2909–2915.
80. Q. Huang, L. Chen, Y. Sheng, L. Ma, Z. Fu, W. Yang. Synthesis and characterization of oligomer from 1-decene catalyzed by $\text{AlCl}_3/\text{TiCl}_4/\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$ // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, V. **101**, No. 1, P. 584–590.
81. H. Sun, X. Lei, J. Tan, Z. Sun, X. Han, J. Liu, J. Zhao, B. Shen, X. Zhang, X. Guo, D. Wu. Tuning the Catalytic Activity and Stability of Al-Ti Bimetallic Species Immobilized on $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ for 1-Decene Oligomerization // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, V. **57**, No. 19, P. 6664–6672.
82. M.M. Wu. High viscosity index synthetic lubricant compositions // *Патент US4827064*, 1989.
83. L.H. Slauch, G.W. Schoenthal. Vinylidene olefin process // *Патент US4658078*, 1987.
84. J. Christoffers, R.G. Bergman. Catalytic Dimerization Reactions of α -Olefins and α,ω -Dienes with $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{Poly}(\text{methylalumoxane})$: Formation of Dimers, Carbocycles, and Oligomers // *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, V. **118**, No. 19, P. 4715–4716.
85. J. Christoffers, R.G. Bergman. Zirconocene-alumoxane (1:1) – a catalyst for the selective dimerization of α -olefins // *Inorg. Chim. Acta*, 1998, V. **270**, No. 1–2, P. 20–27.
86. S. Thiele, G. Erker. Adjusting the Features of Active Metallocene Ziegler Systems for Their Potential Use as Carbon- Carbon Coupling Catalysts in Organic Synthesis // *Chem. Ber.*, 1997, V. **130**, No. 2, P. 201–207.
87. A.C. Boccia, C. Costabile, S. Pragliola, P. Longo. Selective Dimerization of γ -Branched α -Olefins in the Presence of C_2 Group-4 Metallocene-Based Catalysts // *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, V. **205**, P. 1320–1326.
88. C. Janiak, K.C.H. Lange, P. Marquardt. α -Olefin oligomers with narrow molar mass distributions from zirconocene/methylaluminoxane catalysts – An examination of the structure-reactivity relationship // *Macromol. Rapid Commun.*, 1995, V. **16**, No. 9, P. 643–650.
89. C. Janiak, K.C.H. Lange, P. Marquardt, R.-P. Krüger, R. Hanselmann. Analyses of Propene and 1-Hexene Oligomers from Zirconocene/MAO Catalysts – Mechanistic Implications by NMR, SEC, and MALDI-TOF MS // *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, V. **203**, No. 1, P. 129–138.
90. C. Janiak, K.C.H. Lange, P. Marquardt. Alkyl-substituted cyclopentadienyl- and phospholyl-zirconium/MAO catalysts for propene and 1-hexene oligomerization // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, V. **180**, No. 1–2, P. 43–58.

91. Y.V. Kissin, F.C. Schwab. Post-Oligomerization of alpha-Olefin Oligomers: A Route to Single-Component and Multicomponent Synthetic Lubricating Oils // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, V. **111**, No. 1, P. 273–280.
92. V. Bagheri, D.C. Eisenberg, K.S. Ratliff, R. Benda, C.V. Lanier. Oligomer oils and their manufacture // *Патент US6548724*, 2003.
93. W. Song, W.J. Heilman. Synthesis of poly-alpha olefin and use thereof // *Патентная заявка US2003055184*, 2003.
94. S. Fujikawa, K. Yokota, M. Okano, M. Tsuji. Method for producing α -olefin oligomers and lubricating oil compositions // *Патентная заявка US2011207977*, 2011.
95. R.W. Martin, D.E. Deckman, K.J. Kelly, C.J. Emett, M.P. Hagemester, B.A. Harrington, C.-Y. Lin, P.T. Matsunaga, C.J. Ruff, K.B. Stavens. Low viscosity engine oil compositions // *Патент US9234150*, 2016.
96. C.J. Emett, M.P. Hagemester, B.A. Harrington, C.Y. Lin, P.T. Matsunaga, C.J. Ruff, K.B. Stavens. Process to produce improved poly alpha olefin composition // *Патент US9365788*, 2016.
97. W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Moller-Lindenhof. Asymmetric Oligomerization of Propene and 1-Butene with a Zirconocene/Alumoxane Catalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1989, V. **28**, No. 9, P. 1216–1218.
98. D.Y. Kondakov, E. Negishi. Zirconium-catalyzed enantioselective methylalumination of monosubstituted alkenes // *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, V. **117**, No. 43, P. 10771–10772.
99. H. van der Heijden, B. Hessen, A.G. Orpen. A Zwitterionic Zirconocene Alkyl Complex as a Single-Component α -Olefin Dimerization Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, V. **120**, No. 5, P. 1112–1113.
100. K. Takeuchi, S. Fujikawa. Base oil for oil drilling fluid and oil drilling fluid composition // *Патентная заявка US2011251445*, 2011.
101. S. Fujikawa, T. Okamoto, K. Yokota. Process for producing unsaturated hydrocarbon compound // *Патент US8119850*, 2012.
102. T.J. Marks, X. Yang. Homogeneous alpha-olefin dimerization catalysts // *Патент US5500398*, 1996.
103. M.J. Hanton, L. Daubney, T. Lebl, S. Polas, D.M. Smith, A. Willemse. Selective dimerisation of α -olefins using tungsten-based initiators // *Dalton Trans.*, 2010, No. 30, P. 7025–7037.
104. T. Gunasekara, A.Z. Preston, M. Zeng, M.M. Abu-Omar. Highly Regioselective α -Olefin Dimerization Using Zirconium and Hafnium Amine Bis(phenolate) Complexes // *Organometallics*, 2017, V. **36**, No. 15, P. 2934–2939.

105. D.C. Leitch, Y.C. Lam, J.A. Labinger, J.E. Bercaw. Upgrading Light Hydrocarbons via Tandem Catalysis: A Dual Homogeneous Ta/Ir System for Alkane/Alkene Coupling // *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, V. **135**, No. 28, P. 10302–10305.
106. D.C. Leitch, J.A. Labinger, J.E. Bercaw. Scope and Mechanism of Homogeneous Tantalum/Iridium Tandem Catalytic Alkane/Alkene Upgrading using Sacrificial Hydrogen Acceptors // *Organometallics*, 2014, V. **33**, No. 13, P. 3353–3365.
107. R.D. Broene, M. Brookhart, W.M. Lamanna, A.F. Volpe. Cobalt-Catalyzed Dimerization of α -Olefins to Give Linear α -Olefin Products // *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, V. **127**, No. 49, P. 17194–17195.
108. W.P. Kretschmer, S.I. Troyanov, A. Meetsma, B. Hessen, J.H. Teuben. Regioselective Homo- and Codimerization of α -Olefins Catalyzed by Bis(2,4,7-trimethylindenyl)yttrium Hydride // *Organometallics*, 1998, V. **17**, No. 3, P. 284–286.
109. W.E. Piers, P.J. Shapiro, E.E. Bunel, J.E. Bercaw. Coping with extreme Lewis acidity: Strategies for the synthesis of stable, mononuclear organometallic derivatives of scandium // *Synlett*, 1990, No. 2, P. 74–84.
110. G. Song, L. Guo, Q. Du, W. Kong, W. Li, Z. Liu. Highly active mono and bis-ligated iminopyridyl nickel catalysts for 1-hexene reactions // *J. Organomet. Chem.*, 2018, V. **858**, P. 1–7.
111. K.P. Bryliakov, N.V. Semikolenova, D.V. Yudaev, V.A. Zakharov, H.H. Brintzinger, M. Ystenes, E. Rytter, E.P. Talsi. ^1H -, ^{13}C -NMR and ethylene polymerization studies of zirconocene/MAO catalysts: effect of the ligand structure on the formation of active intermediates and polymerization kinetics // *J. Organomet. Chem.*, 2003, V. **683**, No. 1, P. 92–102.
112. I. Tritto, R. Donetti, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni. Dimethylzirconocene–Methylaluminumoxane Catalyst for Olefin Polymerization: NMR Study of Reaction Equilibria // *Macromolecules*, 1997, V. **30**, No. 5, P. 1247–1252.
113. D.E. Babushkin, N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, E.P. Talsi. Mechanism of dimethylzirconocene activation with methylaluminumoxane: NMR monitoring of intermediates at high Al/Zr ratios // *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, V. **201**, No. 5, P. 558–567.
114. C. Ehm, R. Cipullo, P.H.M. Budzelaar, V. Busico. Role of TMA in polymerization // *Dalton Trans.*, 2016, V. **45**, No. 16, P. 6847–6855.
115. T.K. Trefz, M.A. Henderson, M. Linnolahti, S. Collins, J.S. McIndoe. Mass Spectrometric Characterization of Methylaluminumoxane-Activated Metallocene Complexes // *Chem. Eur. J.*, 2015, V. **21**, No. 7, P. 2980–2991.
116. G. Talarico, P.H.M. Budzelaar. Variability of Chain Transfer to Monomer Step in Olefin Polymerization // *Organometallics*, 2008, V. **27**, No. 16, P. 4098–4107.

117. S. Lieber, H.H. Brintzinger. Propene Polymerization with Catalyst Mixtures Containing Different *ansa*-Zirconocenes: Chain Transfer to Alkylaluminum Cocatalysts and Formation of Stereoblock Polymers // *Macromolecules*, 2000, V. **33**, No. 25, P. 9192–9199.
118. D.E. Babushkin, H.H. Brintzinger. Reactive intermediates formed during olefin polymerization by methylalumoxane-activated *ansa*-zirconocene catalysts: Identification of a chain-carrying intermediate by NMR methods // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, V. **132**, No. 2, P. 452–453.
119. S. Adamu, M. Atiqullah, Z.O. Malaibari, M.A. Al-Harthi, A.-H.M. Emwas, A. Ul-Hamid. Metallocene-catalyzed ethylene- α -olefin isomeric copolymerization: A perspective from hydrodynamic boundary layer mass transfer and design of MAO anion // *J. Taiwan. Ins. Chem. Eng.*, 2016, V. **60**, P. 92–105.
120. A. Jalali, M. Nekoomanehs-Haghighi, S. Dehghani, N. Bahri-Laleh. Effect of metal type on the metallocene-catalyzed oligomerization of 1 - hexene and 1 - octene to produce poly α -olefin-based synthetic lubricants // *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, V. **34**, No. 2, P. e5338.
121. A.J. DiMaio, J.R. Baranski, J.G. Budworth, D.J. Gillis. Process for producing liquid polyalphaolefin polymer, metallocene catalyst therefor, the resulting polymer and lubricant containing same // *Патент US6858767*, 2005.
122. A. Londaitsbehere, T. Cuenca, M.E.G. Mosquera, J. Cano, S. Milione, A. Grassi. 1,3-Double Siloxo-Bridged Zirconium Metallocene for Propene and 1-Hexene Regioselective Oligomerization // *Organometallics*, 2012, V. **31**, No. 5, P. 2108–2111.
123. A. Welle, J. Wassenaar, M. Slawinski. Use of a metallocene catalyst to produce a polyalpha-olefin // *Патент US9688792*, 2017.
124. M.M.-S. Wu, L.S. Baugh, J.A. Canich, C.S. Chee, M.P. Hagemester, A. Jackson, P. Jiang, G.H. Lee, F.Y.-K. Lo, S.P. Rucker, S. Tirmizi, J.F. Walzer Jr., N. Yang. Polyalpha-Olefin Compositions and Processes to Produce the Same // *Патентная заявка US2009005279*, 2009.
125. B.L. Small, K.D. Hope, A.P. Masino, M.P. McDaniel, R.M. Buck, W.B. Beaulieu, Q. Yang, E.J. Baralt, E.J. Netemeyer, B. Kreischer. Oligomerization of alpha olefins using metallocene-SSA catalyst systems and use of the resultant polyalphaolefins to prepare lubricant blends // *Патент US8536391*, 2013.
126. A.J. DiMaio. Process for the oligmerization of alpha-olefins having low unsaturation // *Патент US7129306*, 2006.
127. H. Minami, T. Egawa. Process for producing a polymer of an alpha-olefin and lubricant // *Патентная заявка US2002143113*, 2002.
128. Y. Iimure, H. Hirano, Y. Tohi, N. Upakawa. Synthetic lubricating oil and lubricating oil composition // *Патент US7795194*, 2010.

129. J.A. Ewen, L. Haspeslach, J.L. Atwood, H. Zhang. Crystal structure and stereospecific propylene polymerization with chiral hafnium metallocene catalysts // *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, V. **109**, No. 21, P. 6544–6545.
130. B. Rieger, C. Troll, J. Preuschen. Ultrahigh Molecular Weight Polypropene Elastomers by High Activity "Dual-Side" Hafnocene Catalysts // *Macromolecules*, 2002, V. **35**, No. 15, P. 5742–5743.
131. П.В. Ковязин, И.Н. Абдуллин, В.М. Яныбин, Л.В. Парфенова. Реакции ди- и олигомеризации терминальных алкенов в присутствии триалкилаланов и метилалюмоксана, катализируемые *анса*- η^5 -комплексами Zr // *Вест. Баш. Унив.*, 2016, Т. **21**, № 4, С. 906–911.
132. H. Shao, R. Wang, H. Li, X. Guo, T. Jiang. Synthesis of low-molecular-weight poly- α -olefins using silicon-bridged zirconocene catalyst for lubricant basestock // *Arab. J. Chem.*, 2020, V. **13**, No. 1, P. 2715–2721.
133. H. Shao, H. Li, J. Lin, T. Jiang, X. Guo, J. Li. Metallocene-catalyzed oligomerizations of 1-butene and α -olefins: Toward synthetic lubricants // *Eur. Polym. J.*, 2014, V. **59**, P. 208–217.
134. Y.V. Kissin. Detailed Kinetics of 1-Hexene Oligomerization Reaction with $(n\text{-Bu-Cp})_2\text{ZrCl}_2$ -MAO Catalyst // *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, V. **210**, No. 15, P. 1241–1246.
135. Y.V. Kissin. Oligomerization reactions of 1-hexene with metallocene catalysts: Detailed data on reaction chemistry and kinetics // *Mol. Catal.*, 2019, V. **463**, P. 87–93.
136. M.M. Wu, C.L. Coker, J.F. Walzer, P. Jiang. Process to produce low viscosity poly- α -olefins // *Патент US8207390*, 2012.
137. M.M. Wu, M.P. Hagemester, N. Yang. Process To Produce Polyalphaolefins // *Патент US8513478*, 2013.
138. A.O. Patil, S. Bodige, S. Luo, J.W. Chu, K. Stavens, B.A. Harrington. Ultra high viscosity synthetic base stocks and process for preparing same // *Патентная заявка US2014213834*, 2014.
139. A.O. Patil, S. Bodige. Synthetic libricant basestocks and methods of preparation thereof // *Патент US9422497*, 2016.
140. M.M. Wu, S.P. Rucker, A.M. Canich. Process for producing novel synthetic basestocks // *Патент US9701595*, 2017.
141. M.M. Wu, C.L. Coker, J.F. Walzer, P. Jiang, S.P. Rucker. Process to produce high viscosity fluids // *Патент US7989670*, 2011.
142. J.H. Park, Y.E. Jang, J.Y. Jeon, M.J. Go, J.Lee, S.K. Kim, S.-I. Lee, B.Y. Lee. Preparation of *ansa*-metallocenes for production of poly(α -olefin) lubricants // *Dalton Trans.*, 2014, V. **43**, No. 26, P. 10132–10138.
143. M.P. Hagemester, P. Jiang, M.M. Wu, N. Yang. Production of Shear-Stable High Viscosity PAO // *Патент US9365663*, 2016.

144. K. Katayama, H. Noda, H. Shimizu, M. Okano. Alpha-Olefin (co)polymer, hydrogenated α -olefin (co)polymer and lubricating oil composition containing them // *Патентная заявка US2012302481*, 2012.
145. H. Shimizu, K. Katayama, H. Noda, M. Okano. 1-Octene, 1-decene, 1-dodecene ternary copolymer and lubricants therewith // *Патентная заявка US2014256997*, 2014.
146. H. Shimizu, K. Katayama, H. Noda, M. Okano. 1-Octene/1-decene copolymer and lubricating-oil composition containing same// *Патентная заявка US2014309151*, 2014.
147. P. Brant, P. Jiang, J. Lovell, D. Crowther. Termination events in sterically hindered metallocene-catalyzed olefin oligomerizations: Vinyl chain ends in oligooctenes // *Organometallics*, 2016, V. **35**, No. 17, P. 2836–2839.
148. M. Courtiade, J. Sanson, A. Welle, M. Slawinski, J. Wassenaar. Method for preparing low-viscosity lubricating polyolefins // *Патентная заявка US2017226441*, 2017.
149. V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser. Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis // *Chem. Rev.*, 2003, V. **103**, No. 1, P. 283–315.
150. V.C. Gibson, C. Redshaw, G.A. Solan. Bis(imino)pyridines: Surprisingly Reactive Ligands and a Gateway to New Families of Catalysts // *Chem. Rev.*, 2007, V. **107**, No. 5, P. 1745–1776.
151. S. Budagumpi, K.-H. Kim, I. Kim. Catalytic and coordination facets of single-site non-metallocene organometallic catalysts with N-heterocyclic scaffolds employed in olefin polymerization // *Coord. Chem. Rev.*, 2011, V. **255**, P. 2785–2809.
152. O.L. Sydora, T.C. Jones, B.L. Small, A.J. Nett, A.A Fischer., M.J. Carney. Selective Ethylene Tri-/Tetramerization Catalysts // *ACS Catal.*, 2012, V. **2**, No. 12, P. 2452–2455.
153. T. Agapie. Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations // *Coord. Chem. Rev.*, 2011, V. **255**, No. 7–8, P. 861–880.
154. P.W.N.M. van Leeuwen, N.D. Clément, M.J.-L. Tschan. New processes for the selective production of 1-octene // *Coord. Chem. Rev.*, 2011, V. **255**, No. 13–14, P. 1499–1517.
155. B.L. Small. Discovery and Development of Pyridine-bis(imine) and Related Catalysts for Olefin Polymerization and Oligomerization // *Acc. Chem. Res.*, 2015, V. **48**, No. 9, P. 2599–2611.
156. M.C. Baier, M.A. Zuideveld, S. Mecking. Post-Metallocenes in the Industrial Production of Polyolefins // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, V. **53**, No. 37, P. 9722–9744.
157. K.A. Alferov, G.P. Belov, Y. Meng. Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization to 1-hexene and 1-octene: Recent results // *Appl. Catal. A: General*, 2017, V. **542**, P. 71–124.
158. R. Raucoules, T. de Bruin, P. Raybaud, C. Adamo. Theoretical Unraveling of Selective 1-Butene Oligomerization Catalyzed by Iron–Bis(arylimino)pyridine // *Organometallics*, 2009, V. **28**, No. 18, P. 5358–5367.

159. F. Majoumo-Mbe, P. Lönnecke, V. Volkis, M. Sharma, M.S. Eisen, E. Hey-Hawkins. Oligomerization of α -olefins by the dimeric nickel bisamido complex $[\text{Ni}\{1\text{-N}(\text{PMes}_2)\text{-2-N}(\mu\text{-PMes}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\kappa^3\text{N,N',P,}\kappa^1\text{P}'\}]_2$ activated by methylalumoxane (MAO) // *J. Organomet. Chem.*, 2008, V. **693**, No. 15, P. 2603–2609.
160. S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, C. Romain. Neutral and Cationic N-Heterocyclic Carbene Zirconium and Hafnium Benzyl Complexes: Highly Regioselective Oligomerization of 1-Hexene with a Preference for Trimer Formation // *Organometallics*, 2013, V. **32**, No. 9, P. 2736–2743.
161. E. Despagnet-Ayoub, M.K. Takase, L.M. Henling, J.A. Labinger, J.E. Bercaw. Mechanistic Insights on the Controlled Switch from Oligomerization to Polymerization of 1-Hexene Catalyzed by an NHC-Zirconium Complex // *Organometallics*, 2015, V. **34**, No. 19, P. 4707–4716.
162. N. Nakata, K. Nakamura, A. Ishii. Highly efficient and 1,2-regioselective method for the oligomerization of 1-hexene promoted by zirconium precatalysts with [OSSO]-type bis(phenolate) ligands // *Organometallics*, 2018, V. **37**, No. 15, P. 2640–2644.
163. N. Nakata, K. Nakamura, S. Nagaoka, A. Ishii. Carbazolyl-Substituted [OSSO]-Type Zirconium(IV) Complex as a Precatalyst for the Oligomerization and Polymerization of α -Olefins // *Catalysts*, 2019, V. **9**, No. 6, P. 528.
164. R.M. Manyik, W.E. Walker, T.P. Wilson. A soluble chromium-based catalyst for ethylene trimerization and polymerization // *J. Catal.*, 1977, V. **47**, No. 2, P. 197–209.
165. R.D. Köhn, M. Haufe, G. Kociok-Köhn, S. Grimm, P. Wasserscheid, W. Keim. Selective Trimerization of α -Olefins with Triazacyclohexane Complexes of Chromium as Catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, V. **39**, No. 23, P. 4337–4339.
166. P. Wasserscheid, S. Grimm, R.D. Köhn, M. Haufe. Synthesis of Synthetic Lubricants by Trimerization of 1-Decene and 1-Dodecene with Homogeneous Chromium Catalysts // *Adv. Synth. Catal.*, 2001, V. **343**, No. 8, P. 814–818.
167. A.G.N. Coxon, R.D. Köhn. Efficient 1-Hexene Trimerization with Triazacyclohexane Chromium Catalysts and Detailed Product Analysis by ^{13}C NMR // *ACS Catal.*, 2016, V. **6**, No. 5, P. 3008–3016.
168. S. Luo, A.O. Patil. Processes for preparing low viscosity lubricating oil base stocks // *Патент US8889931*, 2014.
169. A. Sattler, J.A. Labinger, J.E. Bercaw. Highly Selective Olefin Trimerization Catalysis by a Borane-Activated Titanium Trimethyl Complex // *Organometallics*, 2013, V. **32**, No. 23, P. 6899–6902.
170. C.P. Gordon, S. Shirase, K. Yamamoto, R.A. Andersen, O. Eisenstein, C. Copéret. NMR chemical shift analysis decodes olefin oligo- and polymerization activity of d0 group 4 metal complexes // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2018, V. **115**, No. 26, P. E5867–E5876.

171. J.A. Ewen, R.L. Jones, M.J. Elder, A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands. Polymerization Catalysts with Cyclopentadienyl Ligands Ring-Fused to Pyrrole and Thiophene Heterocycles // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, V. **120**, No. 41, P. 10786–10787.
172. J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands, R.D. Sommer. Chiral Ansa Metallocenes with Cp Ring-Fused to Thiophenes and Pyrroles: Syntheses, Crystal Structures, and Isotactic Polypropylene Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, V. **123**, No. 20, P. 4763–4773.
173. J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, Yu.A. Dubitsky. Heterocyclic metallocenes and polymerization catalysts // *Патент US7851644*, 2010.
174. I.E. Nifant'ev, V.V. Bagrov. Metallocenes and catalysts for olefin-polymerization // *Патент US6451724*, 2002.
175. L. Resconi, S. Guidotti, G. Baruzzi, C. Grandini, I.E. Nifant'ev, I.A. Kashulin, P.V. Ivchenko. Process for producing substantially amorphous propylene-based polymers // *Патент US6730754*, 2004.
176. I.E. Nifant'ev, I.A. Kashulin, P.V. Ivchenko, P.A. Klusener, F.M. Korndorffer, K.P. De Kloe, J.J.H. Rijsemus. Synthesis of cyclopentadiene derivatives // *Патент US7635781*, 2009.
177. T. Dall'Occo, O. Fusco, M. Galimberti, I. Nifant'ev, I. Laishevtsev. Process for the preparation of ethylene polymers // *Патент US6787619*, 2004.
178. S. Nagy, B.M. Tsuie, W.G. Todd, C.S. Holland. High-temperature solution process for polyolefin manufacture // *Патент US6756455*, 2004.
179. T. Dall'Occo, O. Fusco, I. Nifant'ev, I. Laishevtsev. Process for the preparation of ethylene polymers // *Патент US6864333*, 2005.
180. M.J. Elder, R.L. Jones. Metallocene compounds and process for the preparation of propylene polymers // *Патент US7141637*, 2006.
181. A.Z. Voskoboynikov, A.N. Ryabov, C.L. Coker, J.A.M. Canich. Process for producing substituted metallocene compounds for olefin polymerization // *Патентная заявка US20060160968*, 2006.
182. T. Dall'Occo, O. Fusco, M. Galimberti, I. Nifant'ev, I. Laishevtsev. Preparation of ethylene polymers // *Патент US6787619*, 2004.
183. I.E. Nifant'ev, S. Guidotti, L. Resconi, I.P. Laishevtsev. Hetero cyclic metallocene compounds and use thereof in catalyst system for producing olefin polymers // *Патент US7112638*, 2006.
184. F. Auriemma, C. De Rosa, R. Di Girolamo, A. Malafronte M. Scoti, R. Cipullo. Yield behavior of random copolymers of isotactic polypropylene // *Polymer*, 2017, V. **129**, P. 235–246.
185. F. Auriemma, C. De Rosa, R. Di Girolam, A. Malafronte, M. Scoti, G.R. Mitchell, S. Esposito. Deformation of Stereoirregular Isotactic Polypropylene across Length Scales. Influence of Temperature // *Macromolecules*, 2017, V. **50**, No. 7, P. 2856–2870.

186. O. Tarallo, O. Ruiz de Ballesteros, A. Bellissimo, M. Scoti, A. Malafronte, F. Auriemma, C. De Rosa. Crystallization and mechanical properties of metallocene made 1-butene-pentene and 1-butene-hexene isotactic copolymers // *Polymer*, 2018, V. **158**, P. 231–242.
187. O. Ruiz de Ballesteros, C. De Rosa, F. Auriemma, A. Malafronte, M. Scoti. Crystallization behavior, morphology and crystal transformation of blends of isotactic Poly(1-Butene) with propene-hexene copolymer // *Polymer*, 2019, V. **183**, P. 121826.
188. I.E. Nifant'ev, P.V. Ivchenko. Synthesis of Heteroarene-Fused Cyclopentadienes and Related Compounds Suitable for Metallocene Preparation // *Adv. Synth. Catal.*, 2020, V. **362**, No. 18, P. 3727–3767.
189. N.R. Aruleswaran, P.T. Sharko, J.G. Crump. Vinylidene dimer derivatives // *Патентная заявка US20150284350*, 2015.
190. H. Sato, H. Kamimura. Process for producing saturated aliphatic hydrocarbon compound, and lubricant composition // *Патент US8373011*, 2013.
191. A.M. Dadger, C.W. Lanier, R.A. Schaerfl. Preparation of synthetic oils from vinylidene olefins and alpha-olefins // *Патент US5498815*, 1996.
192. V. Bagheri, L.D. Moore, P.M. DiGiacinto, M. Sanchezrivas. Low viscosity oligomer oil product, process and composition // *Патент US8455416*, 2013.
193. A.O. Patil. Diphenylamine functionalization of poly-alpha-olefins // *Патент US7847030*, 2010.
194. R.S. Karinen, A.O.I. Krause, E.Y.O. Tikkanen, T.T. Pakkanen. Catalytic synthesis of a novel tertiary ether, 3-methoxy-3-methyl heptane, from 1-butene // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, V. **152**, P. 253–255.
195. R.M. Schonk, C.W. Meijer, B.H. Bakker, H. Cerfontain, S. Zöllner, A. de Meijere. Reactions of methylenecycloalkanes and cycloalkylenecycloalkanes with sulfur trioxide // *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1993, V. **112**, No. 7–8, P. 457–461.
196. H. Sato, T. Okamoto. Dioxolane derivative and method for producing same // *Патент EP1792900*, 2007.
197. H. Sato, T. Kashiwamura, Y. Ikeda. Process for producing aldehyde with 2-position branched long-chain alkyl // *Патент EP1908746*, 2008.
198. H. Sato, A. Shishikura. Alkyl acetal compound, process for producing the same, and lubricating oil composition // *Патентная заявка US2008234152*, 2008.
199. B.G. Harvey, H.A. Meylemansa, R.L. Quintana. Synthesis of renewable plasticizer alcohols by formal anti-Markovnikov hydration of terminal branched chain alkenes via a borane-free oxidation/reduction sequence // *Green Chem.*, 2012, V. **14**, No. 9, P. 2450–2456.

200. S. Nagayama, M. Endo, S. Kobayashi. Microencapsulated Osmium Tetraoxide. A New Recoverable and Reusable Polymer-Supported Osmium Catalyst for Dihydroxylation of Olefins // *J. Org. Chem.*, 1998, V. **63**, No. 18, P. 6094–6095.
201. R. Cano, J.M. Pérez, D.J. Ramón. Osmium impregnated on magnetite as a heterogeneous catalyst for the syn-dihydroxylation of alkenes // *Appl. Catal. A: General*, 2014, V. **470**, P. 177–182.
202. C.Schwartz, J.Raible, K. Mott, P.H. Dussault. ‘Reductive ozonolysis’ via a new fragmentation of carbonyl oxides // *Tetrahedron*, 2006, V. **62**, No. 46, P. 10747–10752.
203. B.B. Snider. Lewis acid catalysis of ene reactions // *J. Org. Chem.*, 1974, V. **39**, No. 2, P. 255–256.
204. B.B. Snider, L.A. Brown, R.S. Eichen Conn, T.A. Killinger. The lewis acid catalyzed reaction of 3-butyn-2-one with alkenes // *Tetrahedron Lett.*, 1977, V. **18**, No. 33, P. 2831–2834.
205. B.B. Snider, D.J. Rodini, R.S.E. Conn, S. Sealfon. Lewis acid catalyzed reactions of methyl propiolate with unactivated alkenes // *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, V. **101**, No. 18, P. 5283–5293.
206. M.A. Brimble, C.H. Heathcock. Allylic amination by the Lewis acid-mediated ene reactions of diethyl azodicarboxylate with alkenes // *J. Org. Chem.*, 1993, V. **58**, No. 19, P. 5261–5263.
207. J. Waser, E.M. Carreira. Convenient Synthesis of Alkylhydrazides by the Cobalt-Catalyzed Hydrohydrazination Reaction of Olefins and Azodicarboxylates // *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, V. **126**, No. 18, P. 5676–5677.
208. J. Waser, E.M. Carreira. Catalytic Hydrohydrazination of a Wide Range of Alkenes with a Simple Mn Complex // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, V. **43**, No. 31, P. 4099–4102.
209. G. Jenner, M. Papadopoulos. Concertedness in the thermal intermolecular ene reactions of dimethyl mesoxalate and substituted alkenes // *J. Org. Chem.*, 1982, V. **47**, No. 22, P. 4201–4204.
210. M.F. Salomon, S.N. Pardo, R.G. Salomon. Selectivity and catalysis in ene reactions of diethyl oxomalonate // *J. Org. Chem.*, 1984, V. **49**, No. 13, P. 2446–2454.
211. M.F. Salomon, S.N. Pardo, R.G. Salomon. Synthesis of Allylcarboxylic Acids from Olefins with Diethyl Oxomalonate, an Enophilic Equivalent of Carbon Dioxide // *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, V. **102**, No. 7, P. 2473–2475.
212. C. Griffin. Notes - Phosphonic Acid and Esters. II. Formation of Telomers in Olefin/Phosphorous Acid Reactions // *J. Org. Chem.*, 1960, V. **25**, No. 4, P. 665–666.
213. R.-B. Du, H. An, S. Zhang, D. Yu, J.-C. Xiao. Microwave-assisted synthesis of dialkylphosphinic acids and a structure–reactivity study in rare earth metal extraction // *RSC Adv.*, 2015, V. **5**, No. 126, P. 104258–104262.

214. L. Li, S. Xu, Z. Ju, Z. Zhang, F. Liao, G. Li. Dialkyl phosphinic acids: Synthesis and applications as extractant for nickel and cobalt separation // *Trans. Nonferr. Metals Soc. China*, 2010, V. **20**, No. *s1*, P. s205–s210.
215. M. Martinez, C. Herranz, N. Mirallez, A. Sastre. Synthesis of sodium mono(2,4,4'-trimethylpentyl)phosphinate. Optimization, purification, and surfactant properties // *J. Disp. Sci. Technol.*, 1995, V. **16**, No. 3–4, P. 221–232.
216. C. Griffin, H. Wells. Phosphonic Acids and Esters. I. Radical Initiated Addition of Phosphorous Acid to Olefins // *J. Org. Chem.*, 1959, V. **24**, No. 12, P. 2049–2051.
217. A. Kerbal. Synthesis and Glutathione S-Transferase Structure–Affinity Relationships of Nonpeptide and Peptidase-Stable Glutathione Analogues // *J. Med. Chem.*, 1998, V. **41**, No. 13, P. 2278–2288.
218. E. Mishima, T. Tamura, S. Yamago. Controlled Copolymerization of Acrylate and 6-Methyleneundecane by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP) // *Macromolecules*, 2012, V. **45**, No. 7, P. 2989–2994.
219. U.M. Dzhemilev, A.G. Ibragimov, O.S. Vostrikova, E.V. Vasil'eva, G.A. Tolstikov. Regioselective hydroalumination of unsaturated hydrocarbons by alkylalanes catalyzed by zirconium complexes // *Bull. Acad. Sci. USSR*, 1987, V. **36**, No. 5, P. 1004–1009.
220. Q. Yang, C. Coperet, C. Li, J.-M. Basset. Molybdenum containing surface complex for olefin epoxidation // *New J. Chem.*, 2003, V. **27**, No. 2, P. 319–323.
221. T. Hashimoto, D. Hirose, T. Taniguchi. Direct Synthesis of 1,4-Diols from Alkenes by Iron-Catalyzed Aerobic Hydration and C[BOND]H Hydroxylation // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, V. **53**, No. 10, P. 2730–2734.
222. S. Zhu, S.L. Buchwald. Enantioselective CuH-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydroamination of 1,1-Disubstituted Alkenes // *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, V. **136**, No. 45, P. 15913–15916.
223. G. Lu, R. Y. Liu, Y. Yang, C. Fang, D.S. Lambrecht, S.L. Buchwald, P. Liu. Ligand–Substrate Dispersion Facilitates the Copper-Catalyzed Hydroamination of Unactivated Olefins // *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, V. **139**, No. 46, P. 16548–16555.
224. J.S. Bandar, M.T. Pirnot, S.L. Buchwald. Mechanistic Studies Lead to Dramatically Improved Reaction Conditions for the Cu-Catalyzed Asymmetric Hydroamination of Olefins // *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, V. **137**, No. 46, P. 14812–14818.
225. W.J. Jang, S.M. Song, J.H. Moon, J.Y. Lee, J. Yun. Copper-Catalyzed Enantioselective Hydroboration of Unactivated 1,1-Disubstituted Alkenes // *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, V. **139**, No. 39, P. 13660–13663.
226. H. Sato, T. Kashiwamura, T. Okamoto, K. Yokota. Carbonyl compound containing long-chain branched alkyl group // *Патент US7402610*, 2008.

227. A.R. De Kraker. Olefin oligomer composition // *Патент US8383869*, 2013.
228. A. Patil, K.G. Lewis, S. Bodige, S. Zushma. Ester compounds, lubricating oil composition containing same and process for making same // *Патентная заявка US2019062663*, 2019.
229. B. El Ali, H. Alper. Palladium acetate catalyzed synthesis of cycloalkylacetic acids by regioselective hydrocarboxylation of methylenecycloalkanes with formic acid and 1,4-bis(diphenylphosphino)butane // *J. Org. Chem.*, 1993, V. **58**, No. 13, P. 3595–3596.
230. C.J. Rodriguez, D.F. Foster, G.R. Eastham, D.J. Cole-Hamilton. Highly selective formation of linear esters from terminal and internal alkenes catalysed by palladium complexes of bis-(di-*tert*-butylphosphinomethyl)benzene // *Chem. Commun.*, 2004, No. 15, P. 1720–1721.
231. A.O. Patil, S. Bodige. Low viscosity, low volatility lubricating oil basestocks // *Патент US9822326*, 2017.
232. B. Feibush, L. Spialter. Differential Gas-Liquid Chromatographic Behaviour in Diastereoisomeric Systems. Part 1. Symmetrically Substituted Dichiral Ethers, Alkoxy-siloxanes, and Disiloxanes // *J. Chem. Soc. B*, 1971, P. 115–117.
233. J. Chen, B. Cheng, M. Cao, Z. Lu. Iron-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of 1,1-Disubstituted Alkenes // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, V. **54**, No. 15, P. 4661–4664.
234. S. Deprèle, J.-L. Montchamp. Environmentally Benign Synthesis of H-Phosphinic Acids Using a Water-Tolerant, Recyclable Polymer-Supported Catalyst // *Org. Lett.*, 2004, V. **6**, No. 21, P. 3805–3808.
235. Y. Zhao, D.G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other fun // *Theor. Chem. Acc.*, 2008, V. **120**, No. 1–3, P. 215–241.
236. C. Sosa, J. Andzelm, B.C. Elkin, E. Wimmer, K.D. Dobbs, D.A. Dixon. A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds // *J. Phys. Chem.*, 1992, V. **96**, No. 16, P. 6630–6636.
237. N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation // *Can. J. Chem.*, 1992, V. **70**, No. 2, P. 560–571.
238. S.M. Baldwin, J.E. Bercaw, H.H. Brintzinger. Cationic Alkylaluminum-Complexed Zirconocene Hydrides as Participants in Olefin Polymerization Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, V. **132**, No. 40, P. 13969–13971.
239. M.S. Kuklin, J.T. Hirvi, M. Bochmann, M. Linnolahti. Toward Controlling the Metallocene/Methylaluminumoxane-Catalyzed Olefin Polymerization Process by a Computational Approach // *Organometallics*, 2015, V. **34**, No. 14, P. 3586–3597.

240. S.M. Baldwin, J.E. Bercaw, L.M. Henling, M.W. Day, H.H. Brintzinger. Cationic Alkylaluminum-Complexed Zirconocene Hydrides: NMR-Spectroscopic Identification, Crystallographic Structure Determination, and Interconversion with Other Zirconocene Cations // *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, V. **133**, No. 6, P. 1805–1813.
241. J.-F. Lutz. Sequence-controlled polymerizations: the next Holy Grail in polymer science? // *Polym. Chem.*, 2010, V. **1**, No. 1, P. 55–62.
242. E. Lappalainen, S. Koskimies. Preparation of alternating olefine maleic anhydride copolymers from C4-C6 hydrocarbon mixtures formed in petrochemical cracking units // *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.*, 1986, V. **24**, No. 1, P. 17–23.
243. F. Davis, P. Hodge, C. R. Towns, Z. Ali-Adib. Langmuir and Langmuir-Blodgett films of derivatives of alternating copolymers of straight-chain α -olefins and maleic anhydride // *Macromolecules*, 1991, V. **24**, No. 20, P. 5695–5703.
244. F. Martínez, E. Uribe, A.F. Olea. Copolymerization of Maleic Anhydride with Styrene and α -Olefins. Molecular and Thermal Characterization // *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, 2005, V. **42**, No. 8, P. 1063–1072.
245. M.C. Davies, J.V. Dawkins, D.J. Hourston, E. Meehan. Molar mass determination of poly(octadecene-*alt*-maleic anhydride) copolymers by size exclusion chromatography and dilute solution viscometry // *Polymer*, 2002, V. **43**, No. 15, P. 4311–4314.
246. C. Adamo, V. Barone. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models // *J. Chem. Phys.*, 1998, V. **108**, No. 2, P. 664–675.
247. M.J. Frisch, J.A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets // *J. Chem. Phys.*, 1984, V. **80**, No. 7, P. 3265–3269.
248. I.M. El-Gamal, E.A.M. Gad, S. Faramawi, S. Gobieli. Flow improvement of waxy western desert gas oil // *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1992, V. **55**, No. 2, P. 123–130.
249. R.A. El-Ghazawy, A.M. Atta, K.I. Kabel. Modified maleic anhydride-co-octadecene copolymers as flow improver for waxy Egyptian crude oil // *J. Petrol. Sci. Eng.*, 2014, V. **122**, P. 411–419.
250. J. Xu, X. Zhang, J. Sun, L. Li, X. Guo. How comb-type poly(maleic acid alkylamide-co- α -olefin) assemble in waxy oils and improve flowing ability // *Asia Pac. J. Chem. Eng.*, 2009, V. **4**, P. 551–556.
251. L. Li, J. Xu, J. Tinsley, D.H. Adamson, B.A. Pethica, J.S. Huang, R.K. Prud'homme, X. Guo. Improvement of oil flowability by assembly of comb-type copolymers with paraffin and asphaltene // *AIChE J.*, 2012, V. **58**, No. 7, P. 2254–2261.

252. F.R. Benn, J. Dwyer, I. Chappell. The ene reaction of maleic anhydride with alkenes // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1977, No. 5, P. 533–535.
253. D. Brown, P. Graupner, M. Sainsbury, H. Shertzer. New antioxidants incorporating indole and indoline chromophores // *Tetrahedron*, 1991, V. 47, No. 25, P. 4383-4408.
254. Nifant'ev I. E., Ivchenko P. V. Synthesis of Zirconium and Hafnium ansa-Metallocenes via Transmetalation of Dielement – Substituted Bis(cyclopentadienyl) and Bis(indenyl) Ligands // *Organometallics*. 1997. V.16. No.4. P.713–715.
255. C.S. Bajgur, W.R. Tikkanen, J.L. Petersen. Synthesis, structural characterization, and electrochemistry of [1]metallocenophane complexes, [Si(alkyl)₂(C₅H₄)₂]MCl₂, M = Ti, Zr // *Inorg. Chem.* 1985, V. 24, No. 16, P. 2539-2546.
256. K.H. Thiele, Ch. Schliessburg, K. Baumeister, K. Hassler. Tetramethyldisilan-1,2-diyl-verbürückte Dicyclopentadienyl-und Diindenylmetalldichloride der 4. Gruppe – Kristallstruktur von // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1996, V. 622, No. 10, P. 1806-1810.
257. J. Graeper, G. Graeper, R.D. Graeper. Zirconocenophane dichlorides with di- and trisiloxane-bridged ring ligands: crystal structure of rac-[1,1,3,3-tetramethyldisiloxane-diyl-bis(3-tert-butyl-η⁵-cyclopentadienyl)zirconium(IV) dichloride] // *J. Organomet. Chem.*, 1955, V. 501, No. 1, P. 211-218.
258. A.I. Licht, H.G. Alt. CH-Aktivierungsreaktionen an substituierten Zirconocenkomplexen und deren Verwendung in der katalytischen Ethylenpolymerisation // *J. Organomet. Chem.*, 2003, V. 684, No. 1, P. 91-104.
259. M.P. Thornberry, N.T. Reynolds, P.A. Deck, F.R. Fronczek, A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands. Synthesis, Structure, and Olefin Polymerization Catalytic Behavior of Aryl-Substituted Zirconocene Dichlorides // *Organometallics*, 2004, V. 23, No. 6, P. 1333-1339.
260. G. Martinez, P. Royo, M.E.G. Mosquera. Group 4 metallocene complexes with non-bridged and tetramethyldisiloxane-bridged methyl-phenyl-cyclopentadienyl ligands: synthesis, characterization and olefin polymerization studies // *J. Organomet. Chem.*, 2004, V. 689, No. 24, P. 4395-4406.
261. F. Fantinel, I.E. Nifant'ev, S. Mihan. Organometallic transition metal compound, catalyst system and preparation of polyolefins // *Патент US8471050* 2013.
262. L.Resconi, F. Piemontesi, I.E. Nifant'ev, P.V. Ivchenko. Metallocene compounds, process for their preparation, and their use in catalysts for the polymerization of olefins // *Патент US6051728* 2000.
263. M.A. Schmid, H.G. Alt, W. Milius. Unverbürückte indenylkomplexe mit metallen der vierten gruppe als katalysatoren bei der homogenen olefinpolymerisation // *J. Organomet. Chem.*, V. 514, No. 1, P. 45-49.

264. W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter. Stereorigid metallocenes: correlations between structure and behavior in homopolymerizations of propylene // *New J. Chem.*, 1990, V. **14**, No. 6, P. 499-503.
265. N. Piccollrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret. Electronic effects in homogeneous indenylzirconium Ziegler-Natta catalysts // *Organometallics*, 1990, V. **9**, No. 12, P. 3098-3105.
266. L. Resconi, S. Guidotti, I. Camurati, R. Frabetti, F. Focante, I.E. Nifant'ev, I.P. Laishevtsev. C1-Symmetric Heterocyclic Zirconocenes as Catalysts for Propylene Polymerization // *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, V. **206**, No. 14, P. 1405-1438.
267. L. Resconi, R.L. Jones, A.L. Rheingold, G.P.A. Yap. High-Molecular-Weight Atactic Polypropylene from Metallocene Catalysts. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{9-Flu})_2\text{ZrX}_2$ (X = Cl, Me) // *Organometallics*, 1996, V. **15**, No. 3, P. 998-1005.
268. N. Bricklebank, S.M. Godfrey, C.A. McAuliffe, P. Deplano, M.L. Mercuri, J.M. Sheffield. Structure of diiodine adducts of some di- and tri-tertiaryphosphines in the solid state and in solution // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, V. **14**, P. 2379–2382.
269. T. Hayashi, M. Tanaka, Y. Ikeda, I. Ogata. Catalytic Asymmetric Hydroformylation by the Use of Rhodiumcomplexes of Chiral Bidentate Phosphorus Ligands Bearing: Saturated Ring Skeletons // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1979, V. **52**, No 9, P. 2605-2608.
270. T. Hayashi, Y. Kawabata, T. Isoyama, I. Ogata. Platinum Chloride–Diphosphine–Tin(II) Halide Systems as Active and Selective Hydroformylation Catalysts // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, V. **54**, No. 11, P. 3438-3446.
271. Chr. Döbler, H.-J. Kreuzfeld. Preparation of the Enantiomers of trans-2,3-Bis-(diphenylphosphinomethyl)-norbornene-(5) // *J. Prakt. Chem.*, 1981, V. **323**, No. 4, P. 667-672.
272. I.E. Nifant'ev, S.A. Batashev, S.A. Toloraya, A.N. Tavtorkin, N.T. Sevostyanova, A.A. Vorobiev, V.V. Bagrov, V.A. Averyanov. Effect of the structure and concentration of diphosphine ligands on the rate of hydrocarbomethoxylation of cyclohexene catalyzed by palladium acetate/diphosphine/TsOH system // *J. Mol. Catal. A: Chem*, 2011, V. **350**, No. 1, P. 64-68.
273. K. Tani, E. Tanigawa, Y. Tatsuno, S. Otsuka. Mechanistic aspects of catalytic hydrogenation of ketones by rhodium(I)-peralkyldiphosphine complexes // *J. Organomet. Chem.*, 1985, V. **279**, No. 1, P. 87-101.
274. H.A. Tayim, A. Bouldoukian, F. Awad. Reactions of metal salts with melted ligands: A convenient method for the preparation of complexes with some group VA donors // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, V. **32**, No 12, P. 3799-3803.

275. Qin S., Wang L., Zhang X., Su G. Grafting poly(ethylene glycol) monomethacrylate onto Fe₃O₄ nanoparticles to resist nonspecific protein adsorption // *Appl. Surf. Sci.*, 2010. V. **257**. No. 3, P. 731-735.
276. Farrokhi A., Ghodrati K., Yavari I. Fe₃O₄/SiO₂/(CH₂)₃N⁺Me₃Br₃⁻ core-shell nanoparticles: A novel catalyst for the solvent-free synthesis of five- and six-membered heterocycles// *Catal. Commun.*, 2015. V. **63**. P. 41-46.