

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Кулябин Павел Сергеевич

**Синтез и исследование новых C_2 -симметричных бис(инденильных)
ansa-металлоценов – компонентов молекулярных катализаторов
полимеризации пропена при высоких температурах**

1.4.3. - Органическая химия

1.4.8. - Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

**Научные
руководители:**

Воскобойников Александр Зельманович,
доктор химических наук, профессор

Уборский Дмитрий Вадимович,
кандидат химических наук

**Официальные
оппоненты:**

Устынюк Николай Александрович – доктор химических наук, профессор, ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН», заведующий лабораторией металлоорганических соединений

Трушков Игорь Викторович – доктор химических наук, доцент, ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН», заведующий лабораторией направленной функционализации органических молекулярных систем

Чураков Андрей Викторович – кандидат химических наук, ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», заведующий лабораторией кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа

Защита диссертации состоится «8» июня 2022 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.1(МГУ.02.01) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: maloshitskaya@org.chem.msu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/440596222/>

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.1(МГУ.02.01)
кандидат химических наук

О. А. Малошицкая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Открытие катализа полимеризации олефинов соединениями переходных металлов в 1950-х годах привело к экспоненциальному росту производства полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) к концу двадцатого века. На сегодняшний день полиолефины составляют более 50% всего объема производимых в мире полимеров. Первые катализаторы полимеризации олефинов, катализаторы Циглера-Натта и катализаторы Филлипса, были гетерогенными, однако сразу после их открытия начались исследования гомогенных катализаторов на основе циклопентадиенильных комплексов металлов 4-ой группы. Открытие в конце 1970-х годов активирующих свойств метилалюмоксана (МАО) спровоцировало огромный интерес к металлоценовым катализаторам как со стороны академических институтов, так и крупных промышленных компаний. В отличие от гетерогенных катализаторов, содержащих несколько типов активных центров, на которых образуются полимерные молекулы с отличающимися молекулярной массой, распределением сомономера, стерео- и региорегулярностью, гомогенные молекулярные катализаторы, к которым относятся активированные металлоцены, позволяют получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением (ММР), равномерным распределением сомономера, заданной стерео- и региорегулярностью.

Практическое использование металлоценовых катализаторов началось в начале последнего десятилетия прошлого века и в 2010 году их доля в производстве линейного ПЭ низкой плотности составляла уже 25% и продолжает увеличиваться. Применение металлоценовых катализаторов в производстве полипропилена происходит более медленными темпами, и их доля в мировом производстве ПП в 2010 году составляла лишь 2–3%.

Большинство промышленных процессов получения ПЭ и ПП созданы для гетерогенных катализаторов Циглера-Натта, использование которых позволяет контролировать морфологию образующихся полимерных частиц. Молекулярные катализаторы гомогенны по своей природе, и для их применения в рамках существующих технологий необходима предварительная гетерогенизация. Обойти ограничения, связанные с необходимостью гетерогенизации молекулярных катализаторов синтеза ПЭ и ПП, можно, используя растворные процессы полимеризации. В настоящее время металлоценовые катализаторы широко используются в рамках гомогенных (растворных) процессов для получения коммерчески важных этилен-пропиленовых сополимеров и терполимеров этилен-пропилен-диен при температурах 60–80°C, поскольку такие полимеры хорошо растворимы в условиях процесса. Гомополимер пропена, который нерастворим и осаждается из раствора в указанных условиях, начинает растворяться в углеводородах при температурах выше 100–120°C. Потенциально, применение высокотемпературного растворного процесса полимеризации пропена позволило бы достичь высокопродуктивных режимов работы реактора, уменьшить количество дополнительной энергии, необходимой для удаления растворителей, уменьшить вероятность обрастания реактора полимером, упростить выделение и обработку полимера, и в результате этого существенно снизить производственные затраты в расчете на единицу продукции. Проблемы практической реализации высокотемпературного синтеза ПП в растворе связаны с тем, что обычно молекулярная масса образующегося полимера, а также стерео- и региоселективность катализатора заметно падают с увеличением температуры полимеризации. Кроме того, активность катализатора увеличивается с повышением температуры до тех пор, пока катализатор не начинает разлагаться (обычно начиная с 80–90°C). Эти обстоятельства делают разработку молекулярного катализатора для получения высокоизотактического и высокомолекулярного ПП в растворе при температуре выше 100°C чрезвычайно сложной и трудоемкой задачей, которая все еще требует своего решения.

Степень разработанности темы. Первым металлоценом, способным после активации давать полипропилен, сравнимый по свойствам с полимером, получаемым с использованием коммерческих катализаторов Циглера-Натта, стал разработанный в 1994 году *анса*-цирконоцен Шпалека, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (Ind – инденил). С тех пор большинство исследований в области молекулярных катализаторов полимеризации пропена выполняется на основе

родственных ему *анса*-комплексах циркония и гафния. Казалось бы, определение взаимосвязей «строение (предкатализатора) – свойства (катализатора и полимера)» не должно быть очень сложной задачей для таких молекулярных катализаторов. Однако, на протяжении ряда лет они исследуются в принадлежащих основным производителям полиолефинов и соперничающих между собой центрах исследований и разработок, в которых полимеризационные эксперименты проводятся в различных условиях, а значит не поддаются надежному сравнению. Это обстоятельство не позволило до настоящего времени создать единую теорию, описывающую взаимосвязь «строение – свойства» для таких катализаторов. Для описания катализаторов типа Шпалека были сформулированы лишь общие принципы, из которых можно выделить два основных. Первый подход к оптимизации этих систем заключается в изменении электронных свойств бис(инденильных) лигандов за счёт включения в их состав электронодонорных алкильных и/или гетероатомных заместителей. Второй подход заключается в изменении стерических свойств лигандов за счёт введения определенных заместителей или изменения двугранного угла между инденильными фрагментами. Применение этих подходов позволило улучшить некоторые характеристики катализаторов на основе металлоценов относительно комплекса Шпалека, но не привело к разработке катализаторов, обладающих оптимальными свойствами при высокой температуре полимеризации. Важно отметить, что металлоценовый катализатор, обладающий высокими продуктивностью, стерео- и региоселективностями, образующий гомополимер и сополимеры с высокой молекулярной массой, а также сохраняющий важные потребительские характеристики при повышенной температуре полимеризации ($>100^{\circ}\text{C}$) до сих пор предложен и изучен не был.

Цель работы. Целью настоящей работы являлись дизайн и синтез катализаторов полимеризации пропена на основе новых бис(инденильных) комплексов циркония и гафния, обладающих высокими стерео- и региоселективностями, способных давать изотактический полипропилен с высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением при высоких температурах полимеризации ($>80\text{--}100^{\circ}\text{C}$). Полученный в указанных условиях полипропилен должен быть изотактическим, иметь $M_w/M_n \sim 2.0$, M_w более 250 кДа и температуру плавления более 155°C .

В соответствии с поставленной целью были сформулированы основные задачи исследования, которые состояли в том, чтобы (а) разработать метод синтеза различных 5-NR₂-6-алкил-4-гидрокарбил-2-метиленден и получить соответствующие *рац*-бис(инденил)цирконий дихлориды с силиленовым мостиком, (б) для серии катализаторов на основе указанных *рац*-комплексов выявить основные зависимости «строение – свойства» в полимеризации пропена, (в) разработать методы синтеза различных полизамещённых 4-азолил-2-метиленден и получить комплексы типа *рац*-Me₂Si(4-азолил-5-R¹-6-R²-7-R³-2-метиленденил)ZrCl₂, (г) для катализаторов на основе *анса*-комплексов, содержащих полизамещённые 4-азолил-2-метиленденилы, выявить основные зависимости «строение – свойства» в полимеризации пропена, (д) разработать метод синтеза 2-алкил-1*H*-циклопента[*a*]триптиценов и соответствующих *анса*-цирконоценов с целью испытания последних в катализе полимеризации пропена.

Объектами исследования являются индены, содержащие в качестве заместителей аминогруппу, азотистый гетероцикл или дигидроантраценильный фрагмент (2-алкил-1*H*-циклопента[*a*]триптицены»), соответствующие бис(инденил)диметилсиланы, а также *анса*-металлоцены (Zr, Hf), содержащие соответствующие лиганды.

Предметами исследования стали методы синтеза и каталитические свойства в полимеризации пропена новых C₂-симметричных *анса*-металлоценов, содержащих в качестве заместителей замещённую аминогруппу, азотистый гетероцикл или дигидроантраценильный фрагмент.

Научная новизна. В настоящей работе было получено 35 новых рацемических *анса*-цирконоценов: 11 комплексов типа Me₂Si(5-NR₂-6-алкил-4-гидрокарбил-2-метиленденил)ZrCl₂, 22 комплекса типа Me₂Si(4-азолил-5-R¹-6-R²-7-R³-алкилинденил)ZrX₂ (X = Cl, Me) и 2 комплекса типа R₂Si(2-алкил-1*H*-циклопента[*a*]триптицен)ZrMe₂. Также был получен *рац-анса*-гафноцен типа Me₂Si(4-(карбазол-9-ил)-2-метиленденил)HfMe₂. Впервые была изучена хлорид анион-прототируемая *мезо-рац* изомеризация метилированных *анса*-металлоценов, что позволило

использовать этот метод для синтеза даже таких объектов, для которых выделить чистый рацемический *анса*-цирконоцен дихлорид не представлялось возможным ввиду близкой растворимости изомерных комплексов (*рац*- и *мезо*-). Строение 10 новых комплексов переходных металлов было изучено (совместно с Долгушиным Ф. М., ИНЭОС РАН) методом рентгеноструктурного анализа. Кроме того, 33 новых *анса*-металлоцена были впервые испытаны (после активации) в качестве катализаторов в полимеризации пропена (совместно с ExxonMobil Chemical, Borealis AG и Неаполитанским университетом им. Фридриха II). Полученные полимеризационные данные позволили определить зависимости «строение – свойства» для катализаторов на основе *анса*-металлоценов трех изученных семейств.

В работе были впервые изучены многостадийные дивергентные методы синтеза 5-NR₂-6-алкил-4-гидрокарбил-2-метилинденов, которые позволили получить библиотеку замещённых 5-аминоинденов из легкодоступных алкилбензолов и 2,6-диизопропиланилина. Разработан подход к синтезу широкого ряда замещённых производных 4/7-аминоиндена с помощью реакции электрофильного аминирования инденилсодержащих реагентов Гриньяра, исключающей применение катализаторов на основе переходных металлов. Использование полученных 4/7-аминоинденов для синтеза стерически нагруженных замещённых 4/7-(карбазол-9-ил)инденов, 4/7-(2,5-диметилпиррол-1-ил)инденов и 4/7-(2-R-индол-1-ил)инденов позволило обойти ограничения, связанные с реакцией Бухвальда-Хартвига между азолами и 4/7-броминденами. Впервые был предложен и осуществлён синтез 2-алкил-1*H*-циклопента[*a*]триптиценов и соответствующих *анса*-комплексов циркония.

Практическая значимость работы. Разработанные методы синтеза 5-NR₂-6-алкил-4-гидрокарбил-2-метилинденов и замещённых 4/7-(азолил)инденов позволили получить большую библиотеку этих соединений, которая может быть использована как для создания новых катализаторов полимеризации олефинов, так и, например, для разработки новых лекарственных препаратов. Возможность использования хлорид анион–промотируемой *мезо-рац* изомеризации метилированных *анса*-металлоценов в случае комплексов со стерически нагруженными лигандами, а также отсутствие необходимости предварительного получения и использования “специально сконструированного” исходного комплекса металла подгруппы титана делает это превращение крайне привлекательной альтернативой рацемоселективному синтезу. Полученный широкий массив полимеризационных данных позволяет использовать его в дальнейшем для отбора практически важных катализаторов с требуемыми свойствами, а также для разработки катализаторов полимеризации пропена с помощью, например, методов машинного обучения. Активированные триптиценсодержащие *анса*-металлоцены, являющиеся первыми примерами высокоактивных металлоценовых катализаторов, способных давать высокоизотактический полипропилен с высокой молекулярной массой и т. пл. >155°C при температуре полимеризации 120°C, могут быть использованы в современных экономически эффективных и крупнотоннажных процессах высокотемпературной полимеризации пропена в растворе.

Теоретическая значимость работы. В результате последовательного широкого исследования *анса*-металлоценов различных структурных типов был предложен новый тип инденильных лигандов для *анса*-металлоценовых катализаторов полимеризации пропена на основе 2-алкил-1*H*-циклопента[*a*]триптиценов, отличающихся от традиционных катализаторов типа Шпалека отсутствием конформационно-подвижного фрагмента (гетеро)арил—инденил. Наблюдаемые непревзойдённые свойства катализаторов данного типа в полимеризации пропена при температурах ≥100°C позволяют сделать вывод о том, что дальнейшая оптимизация *анса*-металлоценовых катализаторов для высокотемпературной полимеризации пропена должна осуществляться на базе комплексов, содержащих именно такие или аналогичные конформационно-жесткие лиганды.

Методология диссертационного исследования заключалась в поиске и анализе литературы по теме исследования, разработке плана исследования, дизайне структуры металлоценовых предкатализаторов, подборе условий реакций, проведении непосредственного синтеза инденов и соответствующих металлоценовых комплексов, исследовании масштаба новых реакций путем варьирования заместителей, очистке полученных продуктов, анализе и интерпретации

полученных результатов. Молекулярные структуры полученных металлоценов подтверждали методами ЯМР-, элементного анализа и РСА.

Положения, выносимые на защиту: 1) 5-NR₂-6-алкил-4-арил-2-метилендены и 5-NR₂-4,6-диизопропил-2-метилендены могут быть синтезированы дивергентным способом из 6-амино-5-алкилиндан-1-онов или 2,6-диизопропиланилина соответственно; 2) комплексы типа Me₂Si(5-NR₂-6-алкил-4-гидрокарбил-2-метиленденил)ZrCl₂ после активации MAO становятся высокоактивными катализаторами полимеризации пропена; 3) реакция реагентов Гриньяра, полученных из замещённых 4/7-бром-2-метиленденов, с триметилсилилметилазидом является удобным методом синтеза замещённых 4/7-амино-2-метиленденов; 4) 4/7-амино-2-метилендены являются удобными прекурсорами для дивергентного синтеза различных 4/7-азолил-2-метиленденов; 5) комплексы типа Me₂Si(4-азолил-5-R¹-6-R²-7-R³-2-алкилинденил)ZrX₂ (X = Cl, Me) являются эффективными катализаторами полимеризации пропена при 100°C; 6) промотируемая хлорид-анионом изомеризация диметильных *мезо*-металлоценов типа Шпалека может быть использована для получения соответствующих чистых рацемических комплексов; 7) *анса*-металлоцены на основе 2-алкил-1*H*-циклопента[*a*]триптиценов образуют катализаторы, обладающие непревзойдённо высокими активностью, стерео- и региоселективностью в полимеризации пропена при высоких температурах.

Степень достоверности полученных результатов обусловлена высоким уровнем экспериментальных исследований, подтвержденной воспроизводимостью результатов, сопоставлением полученных результатов с литературными данными, использованием современных физико-химических методов анализа, публикацией результатов в ведущих рецензируемых химических журналах.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ в том числе 4 экспериментальные статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.3. – органическая химия и 1.4.8. – химия элементоорганических соединений.

Апробация работы. Основные результаты были представлены в виде 4 устных и 1 стендового докладов на российских и международных научных конференциях.

Личный вклад автора заключается в анализе литературы по теме исследования, участии в составлении плана исследований, выполнении синтетических и спектральных экспериментов, анализе результатов аналитических исследований, обобщении и обсуждении результатов, формулировании выводов и положений, подготовке публикаций и докладов на научных конференциях. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад соискателя был определяющим.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 239 страницах, содержит 20 таблиц, 66 схем и 39 рисунков; включает введение, обзор литературы, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы. Библиография насчитывает 310 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Результаты работы представлены в четырёх разделах. В первом разделе описаны синтез и исследования *анса*-цирконоценов, содержащих 5-NR₂-6-алкил-4-алкил/арил-2-метиленденильные фрагменты (рис. 1). Выбор объектов исследования был обусловлен поиском альтернативных электронодонорных заместителей в лигандах металлоценовых катализаторов полимеризации пропена. Большая часть этого раздела посвящена разработке максимально дивергентного синтеза 5-NR₂-6-алкил-4-алкил/арил-2-метиленденов из доступных реагентов: алкилбензолов и 2,6-диизопропиланилина.

Второй раздел посвящён синтезу и исследованию *анса*-металлоценов, содержащих 4-гетероарил-2-метиленденильные фрагменты (рис. 2). Фенильную группу в 4-ом положении инденильных фрагментов *анса*-металлоцена Шпалека *рац-2* ранее уже пробовали заменять на различные гетероарильные радикалы, однако каталитические свойства таких систем остались неисследованными, что затрудняло дальнейший прогресс в исследуемой области. В данной работе

впервые был осуществлено систематическое исследование влияния строения гетероарильных заместителей на свойства металлоценовых катализаторов полимеризации пропена.

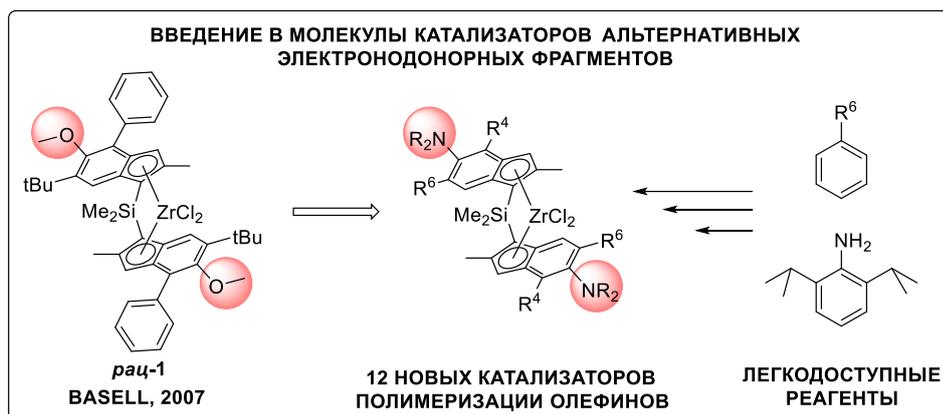


Рисунок 1. Синтез и исследование *анса*-металлоценов, содержащих 5-NR₂-6-алкил-4-алкил/арил-2-метиленденильные фрагменты.

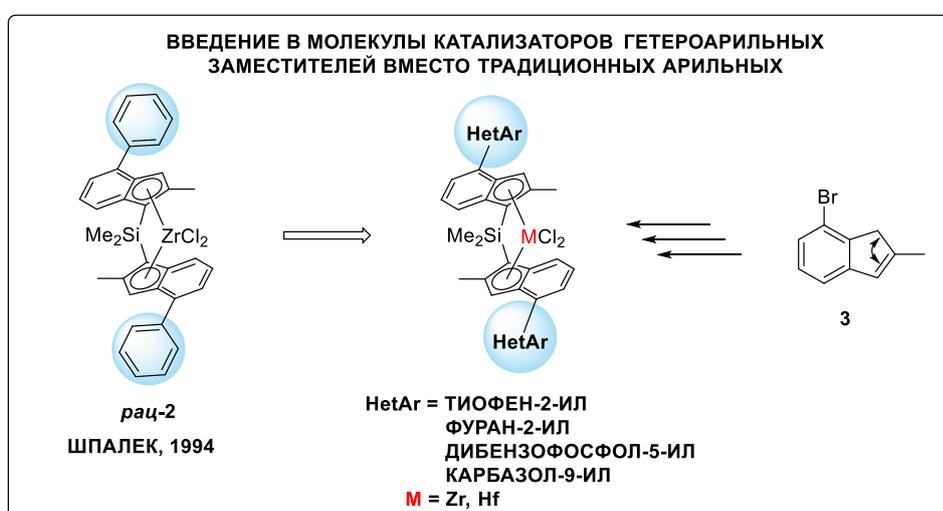


Рисунок 2. Синтез и исследования *анса*-металлоценов, содержащих 4-гетероарил-2-метиленденильные фрагменты.

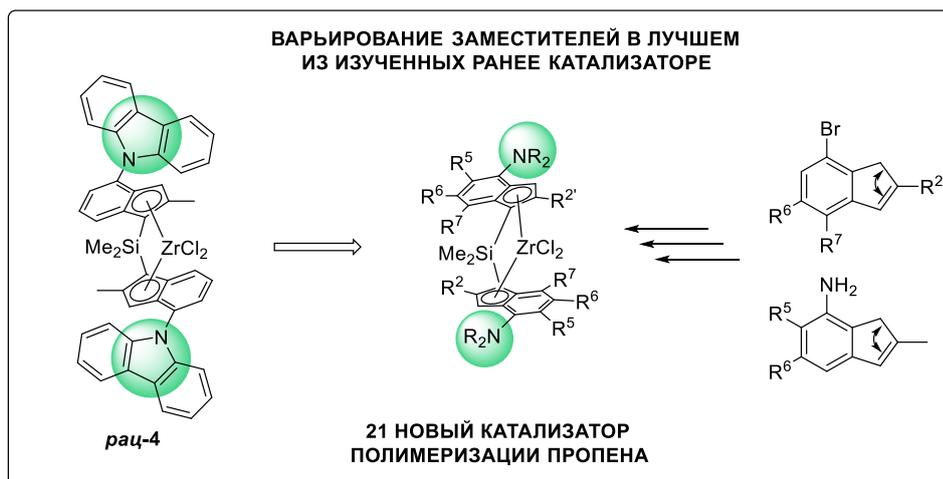


Рисунок 3. Синтез и исследование *анса*-цирконоценов, содержащих замещённые 4-гетероарил-2-алкилинденильные фрагменты.

В третьем разделе описаны синтез и исследования *анса*-цирконоценов, содержащих замещённые 4-гетероарил-2-алкилинденильные фрагменты (рис. 3). Так как по результатам исследований, описанных во втором разделе, наилучшим катализатором оказался активированный комплекс *рац-4*, то важно было изучить влияние различных заместителей в инденильных и

азолильных фрагментах на свойства аналогичных катализаторов. Для реализации этой стратегии нам понадобилось разработать удобный метод получения замещённых 4/7-аминоинденов, что было успешно осуществлено с помощью реакции электрофильного аминирования без использования переходных металлов.

В четвёртом заключительном разделе представлены результаты исследований новых триптиценсодержащих C_2 -симметричных металлоценовых катализаторов для высокостереоселективной гомогенной полимеризации пропена при высокой температуре (рис. 4). Разработанные катализаторы принципиально отличаются от своих предшественников отсутствием подвижных фрагментов со связью Ag–Ag, что обеспечивает их непревзойдённые полимеризационные свойства при температуре полимеризации выше 100°C .

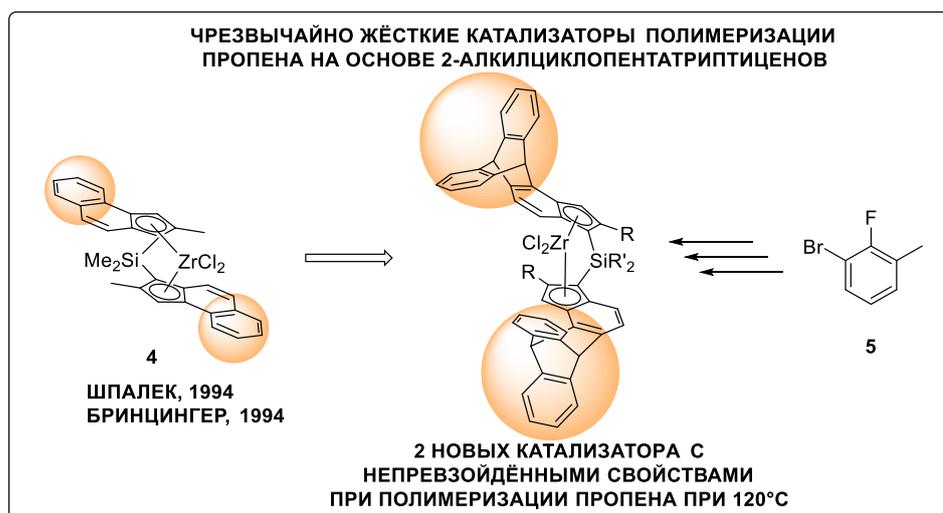


Рисунок 4. Триптицен-содержащие C_2 -симметричные металлоценовые катализаторы для высокостереоселективной гомогенной полимеризации пропена при высокой температуре.

1. *Анса*-цирконоцены, содержащие 5-NR₂-6-алкил-4-алкил/арил-2-метил-инденильные фрагменты: Синтез, строение, стереоселективная полимеризация пропена

После исследования Шпалеком и коллегами комплекса *рац*-2 (рис. 2) в 1994 году дальнейшая работа по усовершенствованию стереоселективных молекулярных катализаторов полимеризации пропена в основном заключалась в варьировании заместителей в структуре лиганда именно этого комплекса. В 2007 году было предложено использовать в полимеризации α -олефинов C_2 -симметричный *анса*-металлоцен *рац*-1, содержащий донорную метоксигруппу в пятом положении инденильных фрагментов. Как предполагается, π -донорные свойства метоксигруппы положительно влияют на стабильность катиона, являющегося активной частицей, что сопровождается высокой активностью катализатора и позволяет получать полимер с высокой молекулярной массой при высоких температурах (более 100°C) реакции. Логично было бы предположить, что другие функциональные группы, содержащие π -донорные заместители, также способны улучшать свойства исходного катализаторов. Тем не менее, до начала наших исследований в литературе не встречалась информация о C_2 -симметричных металлоценах типа Шпалека с аминогруппой в пятом положении инденильных фрагментов.

После нескольких циклов оптимизации нам удалось разработать максимально удобный метод синтеза 5-амино-4-бром-6-алкил-2-метилинденов, показанный на схеме 1. Разработанная синтетическая цепочка начинается с 5-алкилинданонов, образующихся в результате ацилирования арена с последующей циклизацией по Назарову соответствующего арилвинилкетона. Нитрование замещенного инданона **6** или **7** с последующим разделением изомеров и восстановлением аминогруппы позволило получить соответствующие аминаноинданоны, бромирование которых осуществлялось *N*-бромсукцинимидом. Восстановление кетогруппы и дегидратация инданола сопровождалась образованием 5-амино-4-бром-6-алкил-2-метилинденов, которые являются подходящими исходными соединениями для максимально дивергентного синтеза инденов с различными арильными группами в 4-м и различно замещёнными аминогруппами в 5-м

положениях инденильных фрагментов.

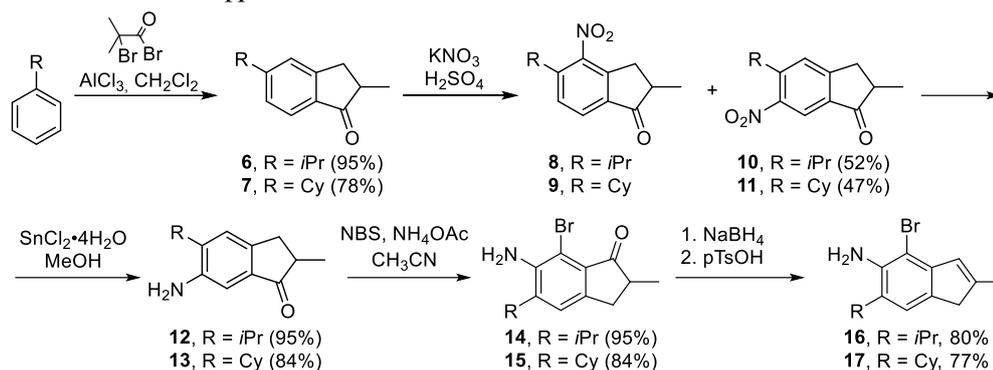


Схема 1. Синтез 6-алкил-5-амино-4-бром-2-метилинденов.

Первые попытки ввести арильные группы с помощью реакции Негиши между арилцинкалхлоридом и инданолом **18** или **19** не привели к желаемым продуктам арилирования. Только после восстановления кетогруппы, дегидратации образующихся инданолов и, наконец, кросс-сочетания соответствующих броминденов с соответствующими арилцинкалхлоридами удалось получить индены **20–23** с умеренными выходами (схема 2). Главным побочным процессом в реакции кросс-сочетания было дебромирование исходных броминденов.

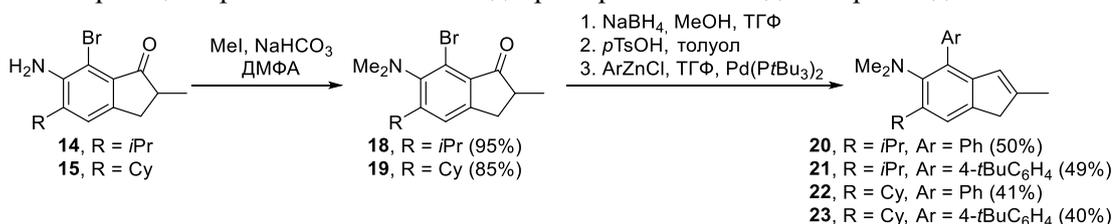


Схема 2. Синтез инденов **20–23**.

Процесса дебромирования удалось избежать благодаря использованию реакции Сузуки-Мияуры вместо реакции Негиши, однако действительно хороший выход продукта кросс-сочетания может быть обеспечен только при проведении реакции с неалкилированными аминоинденами **16** и **17**, в которых уменьшено стерическое экранирование связи C–Br (схема 3) относительно инданолов **18** и **19**.

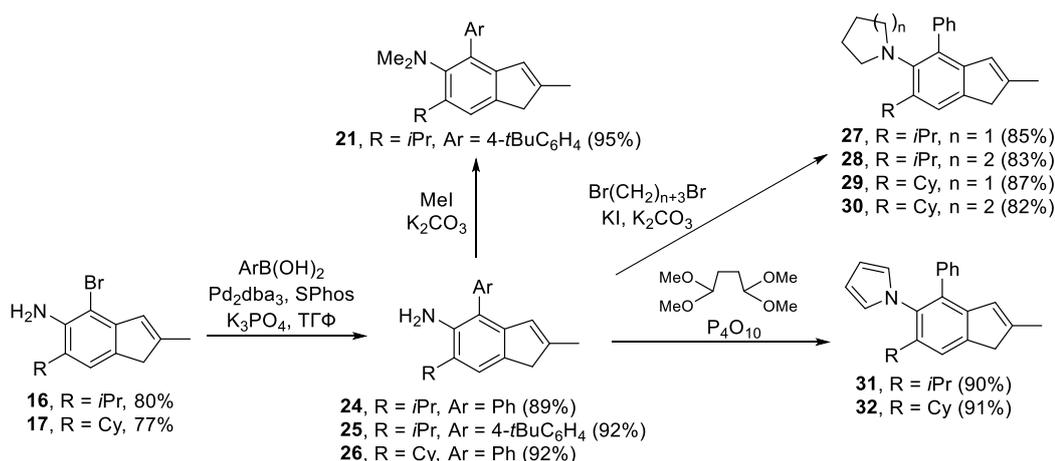


Схема 3. Синтез замещённых 6-алкил-5-амино-4-арил-2-метилинденов.

После арилирования были осуществлены реакции алкилирования аминогруппы под действием метилйодида, дибромбутана и дибромпентана, а также превращение аминогруппы в пиррольный фрагмент по реакции Клауссона-Кааса (схема 3).

Нам было также интересно изучить влияние замены фенильной группы на изопропильную в 4-м положении инденильных фрагментов на каталитические свойства соответствующего анса-цирконоцена. Для синтеза подобных инденов на первой стадии проводили реакцию Хека между метансульфонил-защищённым 4-бром-2,6-диизопропиланилином **33** и метакриловой кислотой в

воде с использованием хлорида палладия(II) в качестве катализатора. Используя борид никеля, далее провели восстановление двойной связи в **34**, получив 3-арилпропионовую кислоту **35** с хорошим выходом. Последовательные реакции получения хлорангида кислоты **35**, внутримолекулярного ацилирования по Фриделю-Крафтсу и снятия метансульфоновой защиты привели к инданону **36**. Аминогруппу в **36** исчерпывающе метилировали под действием MeI в присутствии K₂CO₃ в ДМФА. Восстановление кетогруппы инданона **37** под действием борогидрида натрия с последующим отщеплением воды в кислых условиях позволило с хорошим выходом получить инден **38** (схема 4).

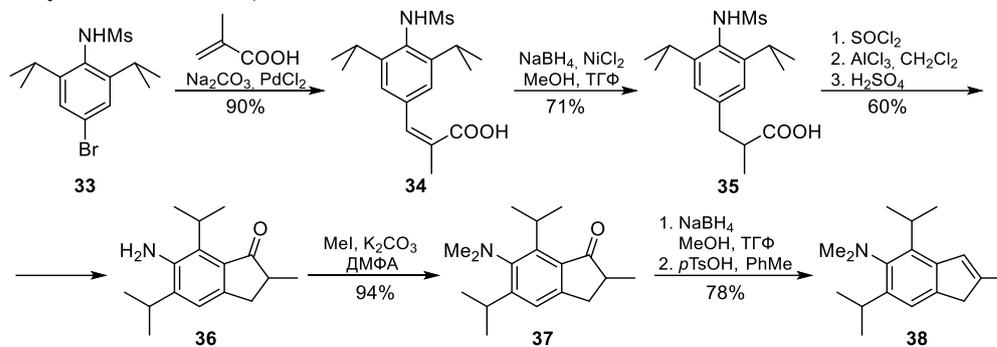


Схема 4. Синтез 2,*N,N*-триметил-4,6-диизопропилиндена.

На следующем этапе инданон **36** превратили в аминоинден **39**, который с хорошими выходами проалкилировали дибромбутаном и дибромпентаном в присутствии KI и K₂CO₃ в ДМФА, а также модифицировали по реакции Клаусона-Кааса, введя в 5-е положение индена пиррольную группу (схема 5).

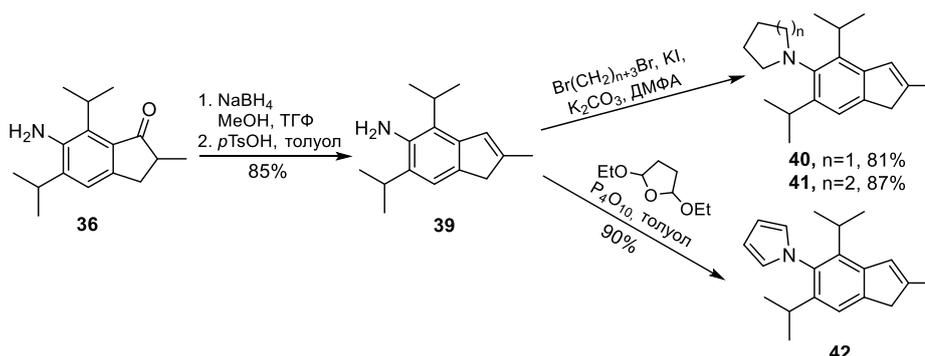


Схема 5. Синтез инденов **40–42**.

Бис(инденил)силаны **43–54** были получены в виде смесей диастереомеров при взаимодействии литиевых солей соответствующих замещенных инденов с 0.5 экв. диметилдихлорсилана в эфире (таблица 1). Далее полученные бис(инденил)силаны металлизировали действием 2 экв. *n*-бутиллития в эфире, и к полученным дилитиевым солям добавляли 1 экв. ZrCl₄(ТГФ)₂ (таблица 1). Комплексы *рац*-**55–63**, *рац*-**65** и *рац*-**66** были выделены в аналитически чистом виде с помощью многократных перекристаллизаций соответствующих смесей *рац*- и *мезо*-комплексов. Комплекс *рац*-**64** выделить чистым не удалось из-за его высокой растворимости в органических растворителях.

Рентгеноструктурный анализ комплексов *рац*-**59** и *мезо*-**63** (рис. 5) показал, что пирролидиновые кольца в *рац*-**59** и диметиламиногруппы в *мезо*-**63** развёрнуты относительно плоскости инденила под значительным углом, что подразумевает отсутствие эффективного сопряжения неподелённой пары

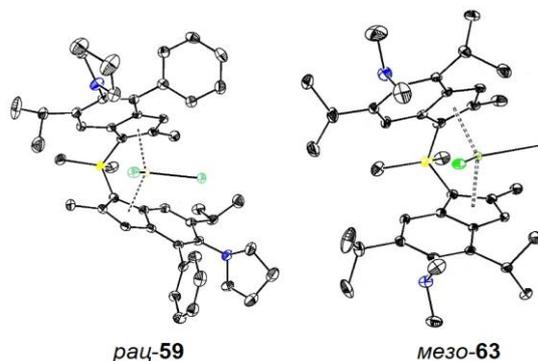
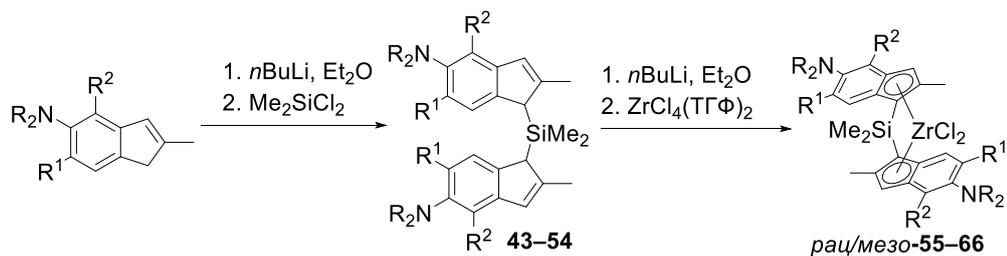


Рисунок 5. Строение *рац*-**59** и *мезо*-**63** по данным РСТА.

электронов на атоме азота с π -электронной системой инденильных фрагментов.

Таблица 1. Синтез *ansa*-цирконоценов из инденов 20–23, 27, 28, 30, 32, 38, 40–42.



#	Инден	R ¹	R ²	R ₂ N	Пролиганд, выход	Цирконоцен, выход
1	20	<i>i</i> Pr	Ph	Me ₂ N	43, 42%	<i>rac</i> -55, 27%
2	21	<i>i</i> Pr	4- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	Me ₂ N	44, 41%	<i>rac</i> -56, 28%
3	22	Cy	Ph	Me ₂ N	45, 37%	<i>rac</i> -57, 3%
4	23	Cy	4- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	Me ₂ N	46, 37%	<i>rac</i> -58, 22%
5	27	<i>i</i> Pr	Ph	1-пирролидинил	47, 40%	<i>rac</i> -59, 26%
6	28	<i>i</i> Pr	Ph	1-пиперидил	48, 76%	<i>rac</i> -60, 17%
7	30	Cy	Ph	1-пиперидил	49, 42%	<i>rac</i> -61, 23%
8	32	Cy	Ph	1-пирролил	50, 40%	<i>rac</i> -62, 21%
9	38	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	Me ₂ N	51, 70%	<i>rac</i> -63, 42%
10	40	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	1-пирролидинил	52, 30%	<i>rac</i> /мезо-64, (~1:1), 2%
11	41	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	1-пиперидил	53, 70%	<i>rac</i> -65, 4%
12	42	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	1-пирролил	54, 39%	<i>rac</i> -66, 24%

Испытания комплексов нового типа в полимеризации пропена (таблица 2) показали, что

Таблица 2. Результаты полимеризации пропена при 70°C для комплексов *rac*-56, *rac*-57, *rac*-59–62 и *rac*-2.^a

Комплекс ^a	Активность ^b	Т. пл. ^c , °C	M _w ^d , кДа	D ^d
<i>rac</i> -56	84	-	1103	1.4
<i>rac</i> -57	185	148.5	912	1.3
<i>rac</i> -59	146	149.8	884	1.6
<i>rac</i> -60	41	146.6	717	1.8
<i>rac</i> -61	151	146.7	690	1.5
<i>rac</i> -62	20	147.9	1431	1.7
<i>rac</i> -2	44	-	915	1.5

^aУсловия полимеризации: 0.006-0.010 ммоль предкатализатора, 500 экв. MAO, 3.0 мл пропена, 2.0 мл толуола, 70°C. Реакцию останавливали максимум через 10 мин. ^bАктивность: кг(ПП)·ммоль(Zr)⁻¹·ч⁻¹. ^cОпределена с помощью ДСК. ^dОпределено с помощью ГПХ в 1,2,4-Cl₃C₆H₃ при 135°C, используя набор полистирольных стандартов.

катализаторы на их основе превосходят по своим характеристикам (активность и молекулярная масса образующегося ПП) катализатор сравнения на основе *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂ (*rac*-2), но при этом температура плавления ПП, полученного с помощью *rac*-2, была выше. Низкая степень кристалличности полимера объясняется низкой региоселективностью катализаторов, имеющих объёмистые алкильные заместители в 6-ом положении инденилов.

2. *Ansa*-металлоцены, содержащие 4-гетероарил-2-метилинденильные фрагменты: Синтез, строение, стереоселективная полимеризация пропена.

Можно предположить, что металлоценовый катализатор, не содержащий заместителей в положениях 5 и 6, но содержащий электронодонорный заместитель в положении 4 инденилов мог бы стать хорошей альтернативой комплексам типа *rac*-1. Однако, алкокси- или арилокси группы были бы слишком малы для создания высокостереоселективного катализатора. Если ориентироваться на классический *ansa*-металлоцен Шпалека *rac*-2, то можно предположить, что замещённая аминогруппа может оказаться подходящей заменой для фенильной группы в структуре комплекса *rac*-2. Однако цирконоцены с диалкил- и диариламиногруппами, полученные нашей научной группой ранее, уступали по каталитическим свойствам катализатору на основе комплекса Шпалека *rac*-2.

Электроноизбыточные ароматические заместители, такие как тиенил, фурил или пирролил, в положении 4 инденильных фрагментов обладают хорошими электронодонорными свойствами и,

на первый взгляд, подходят по геометрическим параметрам. С помощью этих заместителей могут быть получены катализаторы похожие по структуре на *рац-2*, но с большей электронной плотностью на атоме металла. В литературе были описаны цирконоцены *рац-67* и *рац-68* (рис. 6), однако информация об их каталитических свойствах отсутствовала, а *рац-68* так и не был выделен в аналитически чистом виде.

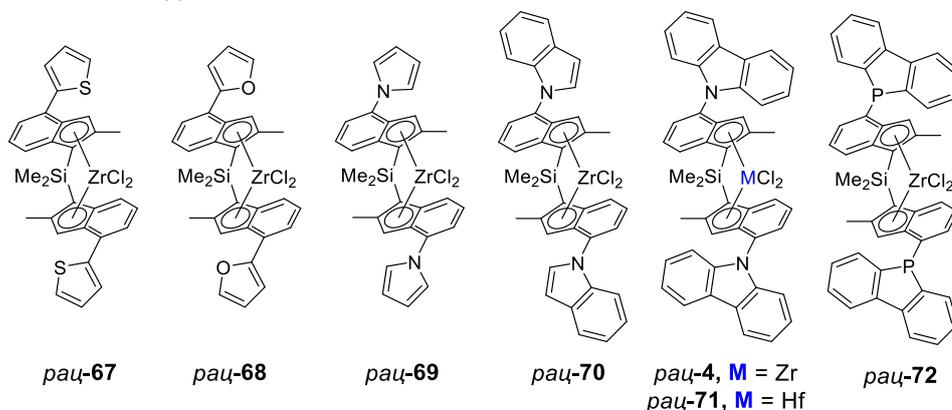


Рисунок 6. C_2 -симметричные *ansa*-металлоцены, содержащие различные гетероциклические заместители.

Комплексы *рац-69*, *рац-70* и *рац-4* (рис. 6) были ранее получены в нашей лаборатории, но их свойства в качестве катализаторов полимеризации пропена были изучены недостаточно. Кроме того, для дополнительных исследований мы решили получить комплексы *рац-71* и *рац-72*. В случае комплекса *рац-71*, являющегося аналогом *рац-4*, мы ожидали проявления описанного ранее «эффекта гафния» – образования полимера с большей молекулярной массой при использовании гафноценов при прочих равных условиях. В случае *рац-72* мы ожидали получить дополнительные данные о влиянии строения замещенных лигандов циклопентадиенильного типа на свойства металлоценовых катализаторов.

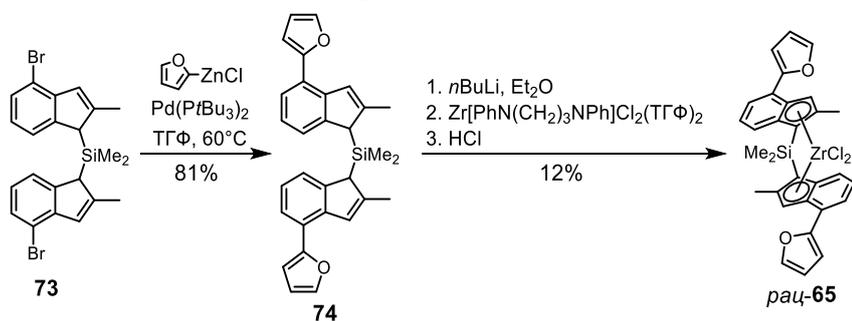


Схема 6. Синтез *рац-65*.

Соединения *рац-69*, *рац-70* и *рац-4* были получены по описанным ранее методикам, разработанным, в том числе в нашей лаборатории. Для получения чистого *рац-68* пришлось прибегнуть к рацемоселективному синтезу по Джордану (схема 6). Для получения комплексов *рац-71* и *рац-4* были

оптимизированы условия реакции Бухвальда-Хартвига между карбазолом и 4/7-броминденом. Применение карбазол-9-ида лития вместо смеси карбазола с *t*BuOLi, а также Pd(OAc)₂ с *t*BuMePhos вместо Pd(*t*Bu₃P)₂ в качестве катализатора позволило повысить выход индена **75** с 55 до 73% (схема 7). Реагенты Гриньяра из 4/7-галуинденов ранее не были описаны в литературе, но после некоторой оптимизации условий реакции мы смогли получить магнийорганическое производное из броминдена **3**, которое после реакции с 9-хлордобензофосфолом давало замещенный инден **76** с хорошим выходом (схема 7).

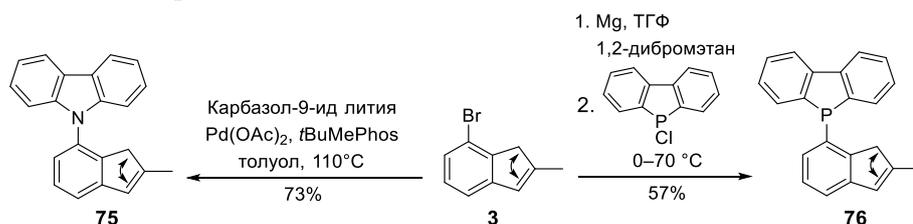


Схема 7. Синтез 4/7-(карбазол-9-ил)-2-метилиндена и 4/7-(добензофосфол-9-ил)-2-метилиндена.

Для синтеза пролигандов **77** и **78** с диметилсилиленовым мостиком индены **75** и **76** депротонировали в диэтиловом эфире *n*-бутиллитием, а затем обрабатывали 0.5 экв. Me₂SiCl₂ в присутствии каталитического количества CuCN (для **76**) или *N*-метилимидазола (NMI) (для **75**).

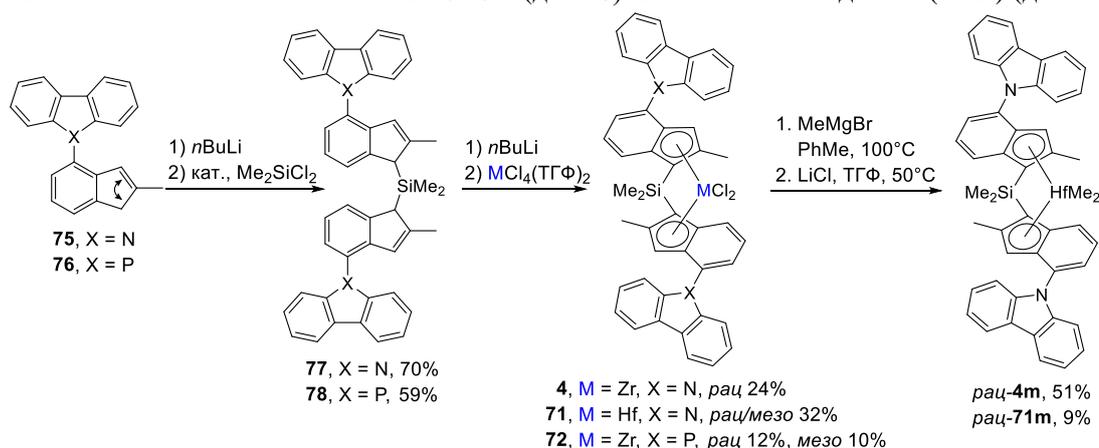


Схема 8. Синтез комплексов рац-4m, рац-71m и рац-72.

Затем каждый мостиковый пролиганд депротонировали *n*-бутиллитием в диэтиловом эфире, и к полученной дилитиевой соли добавляли ZrCl₄(ТГФ)₂ или HfCl₄(ТГФ)₂. После многократных перекристаллизаций удалось выделить чистые рац- и мезо-**72**, но чистый рац-**71** выделить не удалось (схема 8). В литературе описан метод изомеризации мезо-анса-металлоцен дихлоридов в соответствующие рацемические комплексы под действием LiCl в ТГФ или ДМЭ. Однако комплексы мезо- и рац-**71** были практически нерастворимы в эфирных растворителях. Превращение дихлоридных комплексов в соответствующие диметильные производные решило проблему растворимости: смесь рац- и мезо-**71** (в соотношении ок. 1:6) превратили в смесь диметильных комплексов рац- и мезо-**71m** по реакции с MeMgBr в смеси диэтиловый эфир-толуол при 100°C. Затем смесь метилированных комплексов обрабатывали каталитическим количеством LiCl в ТГФ при 50°C, что спровоцировало изомеризацию части мезо-**71m** в рац-**71m**, т.е. обогатило смесь продуктом рацемическим комплексом. Последующая перекристаллизация полученной смеси позволила выделить чистый рац-**71m** с выходом 9% (схема 8). Подобным образом был получен и рац-**4m**.

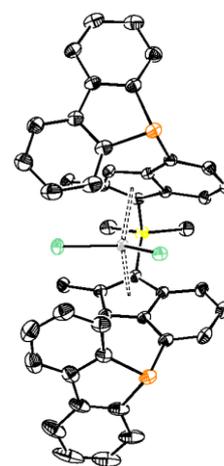


Рисунок 7. Строение комплекса мезо-**72** по данным РСтА.

Нам удалось получить монокристалл комплекса мезо-**72**, подходящий для рентгеноструктурного анализа (рис. 7). Атом фосфора в мезо-**72** находится в тетраэдрической конфигурации, и сумма углов вокруг него составляет 295.1/300.7°. Дибензофосфольный фрагмент сам по себе плоский, но наклонён по отношению к связи С(инденил)–Р под углами 70°/64°. Следовательно, значительное сопряжение между π-электронными системами дибензофосфольных и инденильных фрагментов вряд ли возможно.

Испытания катализаторов на основе комплексов рац-**67**, рац-**68** и рац-**72** в полимеризации

Таблица 3. Результаты полимеризации пропена при 60°C для комплексов рац-**2**, рац-**67** и рац-**68**^a

Компл.	A ^b	M _w , кДа	D ^c	Т.пл., °C	Стерео-ошибки ^d	2,1-регио-ошибки ^d	3,1-регио-ошибки ^d
рац- 67	22	474	2.0	153.2	27	52	0
рац- 68	14	265	2.1	143.2	78	90	0
рац- 2	14	621	2.0	160.1	12	32	0

^aУсловия полимеризации: 15-30 нмоль цирконоцена, 2.0 экв. [HMe₂NPh][B(C₆F₅)₄], 10 мкмоль ТИБА, 5.0 мл толуола, 6.55 бар пропена, 60°C. Полимеризацию проводили в течение 8-40 мин и останавливали при падении давления в реакторе до заданного значения. ^bАктивность в кгПП/(ммоль_{Zr}·ч). ^cM_w/M_n. ^dНа 10⁴ внедрений мономера.

пропена в толуоле показали, что они не превосходят по своим характеристикам катализатор сравнения на основе рац-**2** (таблицы 3 и 4). Однако катализаторы на основе рац-**69**, рац-**70** и рац-**4** имели преимущества перед рац-**2**, поскольку давали полимер с большей молекулярной массой и более высокой т. пл. (таблица

Таблица 4. Результаты полимеризация пропена при 100°C для комплексов *рац-69*, *рац-70*, *рац-4*, *рац-72* и *рац-2*^а

Компл.	A ^b	M _w , кДа	Đ ^c	т.пл., °C	Стерео-ошибки ^d	2,1-регио-ошибки ^d	3,1-регио-ошибки ^d
<i>рац-69</i>	49	73	1.5	149	82	25	32
<i>рац-70</i>	30	138	1.5	152	53	30	21
<i>рац-4</i>	19.3	318	1.5	157	60	18	12
<i>рац-72</i>	11.1	37	1.9	129	-	-	-
<i>рац-2</i>	254	40	2.5	145	141	15	21

^аУсловия полимеризации: 0.08 мкмоль цирконоцена, ~500 экв. MAO, 4.1 мл изогексана (толуола для *рац-72*), 1.0 мл пропена, 100°C. Полимеризацию проводили в течение 1–18 мин и останавливали при падении давления в реакторе на 1.03 или 1.38 бар. ^бАктивность в кгПП/(ммоль_{зr}·ч). ^сM_w/M_n. ^дКоличество стерео- и/или региоошибок на 10⁴ внедрений мономера.

Таблица 5. Результаты полимеризации пропена для комплексов *рац-4m* и *рац-71m*^а

Компл.	T _n , °C	A ^b	M _w , кДа	Đ ^c	T. пл. °C	Стерео-ошибки ^d	2,1-регио-ошибки ^d	3,1-регио-ошибки ^d
<i>рац-4m</i>	70	130	964	1.9	162	36	16	5
<i>рац-4m</i>	100	200	208	2.0	156	48	14	13
<i>рац-71m</i>	70	6.0	692	1.7	153	81	17	10
<i>рац-71m</i>	100	18	113	1.7	142	179	8	23

^аУсловия полимеризации: 0.025 мкмоль металлоцена, 1.1 экв. [HMe₂NPh][B(C₆F₅)₄], 0.5 мкмоль ТНОА, 0.2 мл толуола, 3.9 мл изогексана, 1 мл пропена; реакцию останавливали при понижении давления на 0.55 бар или после 30 мин. ^бАктивность в кгПП/(ммоль_{кат}·ч). ^сM_w/M_n. ^дНа 10⁴ внедрений мономера.

чем давал катализатор на основе *рац-4*. Одновременно с выполнением нашего исследования, были опубликованы работы, которые демонстрировали отсутствие положительного эффекта от использования *анса*-гафноценов при высоких температурах полимеризации, поэтому в дальнейшем мы решили отказаться от исследования гафниевых комплексов.

3. *анса*-Цирконоцены, содержащие замещённые 4-гетероарил-2-алкилинденильные фрагменты: Синтез, строение, стереоселективная полимеризация пропена.

Полученный в нашей лаборатории катализатор *рац-4* обладал уникальным сочетанием высокой стереоселективности, высокой региоселективности и способностью давать полипропилен с высокой молекулярной массой. Можно предположить, что принципы оптимизации катализаторов, разработанные ранее для предкатализаторов типа Шпалека общей формулы Me₂Si(2-R²-4-Ar-5-R⁵-6-R⁶-7-R⁷-Ind)₂ZrCl₂, можно применить и для улучшения свойств предкатализаторов общей формулы Me₂Si(2-R²-4-HetAr-5-R⁵-6-R⁶-7-R⁷-Ind)₂ZrCl₂, где HetAr — это замещённый пиррол-1-ил, индол-1-ил или карбазол-9-ил.

Разработанный нами метод введения карбазолильной группы в 4/7-е положение индена с использованием реакции Бухвальда-Хартвига, катализируемой Pd(OAc)₂/*t*BuMePhos, с участием 4/7-бром-2-метил-1*H*-индена (**3**) и карбазол-9-ида лития, был применён для синтеза замещённых инденов **79–86**, которые были выделены с выходами 38–80% (схема 10).

Попытки синтезировать индены, содержащие замещённые индолильный или пирролильный фрагменты, по реакции Бухвальда-Хартвига между 4/7-бром-2-метил-1*H*-инденом (**3**) и 2,4-диметилпирролом, 2-метилиндолом или 2,5-диметилпирролом не увенчались успехом. Во всех случаях наблюдалось исключительное образование побочных продуктов (проходило 3-С арилирование 2-метилиндола и С-арилирование-деароматизация 2,5-диметилпиррола, соответственно). Для синтеза необходимых соединений могут быть использованы 2-метил-1*H*-инден-4/7-амин (**87**) и 1-метокси-2-метилиндан-4-амин (**88**), так как в них уже присутствует индановый скелет, и они могут быть превращены в 2,5-дизамещённый 1-арилпиррол с помощью

4). Наилучшие результаты были достигнуты при использовании комплекса *рац-4*, содержащего карбазолильный фрагмент в 4-м положении индена. Более того, катализатор на основе *рац-4* являлся наиболее стерео- и региоселективным в полимеризации пропена при 100°C среди всех катализаторов, известных в литературе на момент его испытаний, и при этом давал полимер с высокой молекулярной массой.

Катализатор на основе гафниевого аналога *рац-4*, комплекса *рац-71m*, не показал ожидаемого «эффекта гафния» при температурах полимеризации 70°C и 100°C (таблица 5); полимеризация с его использованием приводила к образованию полимера, имеющего меньшие молекулярную массу и т.пл.,

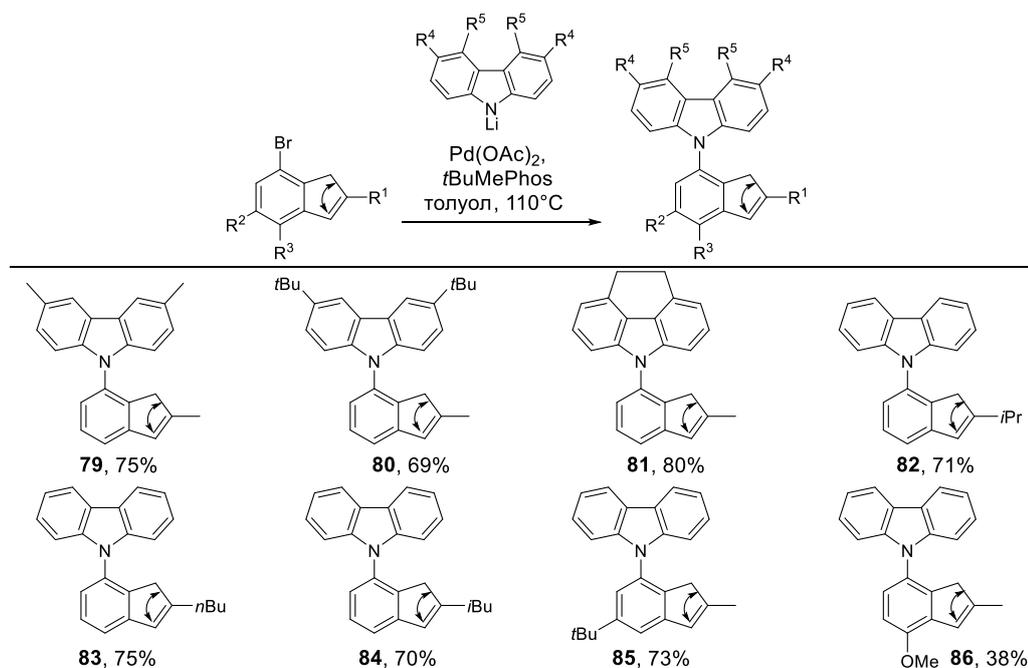


Схема 9. Синтез 4/7-(карбазол-9-ил)иденов с помощью реакции Бухвальда-Хартвига.

реакции Пааля-Кнорра или 2-замещённые 1-арилиндылы с помощью реакций, катализируемых переходными металлами. Поскольку каталитическое аминирование 4-бром-1-метоксиинданов и 4/7-броминденов по реакции Бухвальда-Хартвига с различными синтетическими эквивалентами аммиака не привело к хоть сколько-нибудь существенной конверсии исходных веществ, наши усилия были сконцентрированы на электрофильном аминировании металлоорганических производных 4-бромметоксиинданов и 4/7-броминденов.

Реакция литиевых производных замещённых 4-бром-2-метил-1-метоксиинданов с триметилсилилметилазидом позволила получить 4-амино-2-метил-1-метоксиинданы **88–92** с приемлемыми выходами, но одновременно сопровождалась образованием большого количества побочных продуктов – соответствующих 4-(*N*-метиламино)-2-метил-1-метоксиинданов. Выделение полученных соединений осложнялось наличием в реакционной смеси пар диастереомеров основного и побочного продуктов (схема 11).

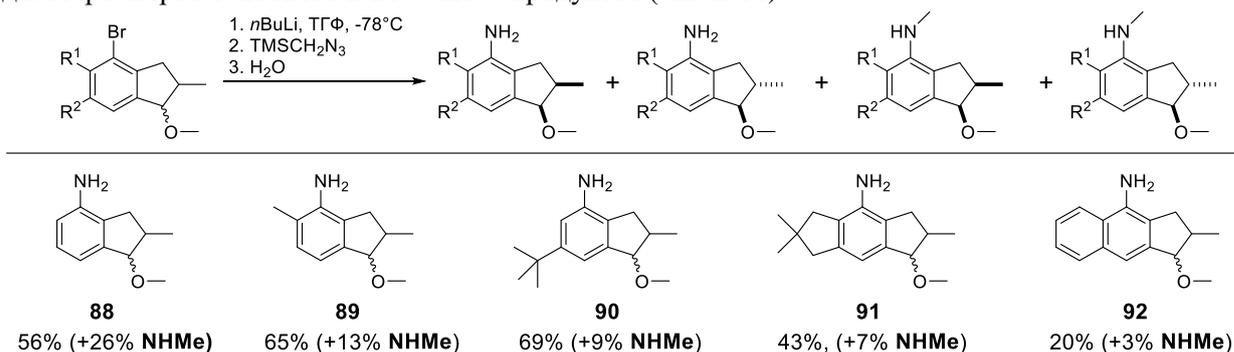


Схема 10. Синтез 4-амино-2-метил-1-метоксиинданов.

Полученные аминоинданы реагировали с гексан-2,5-дионом в присутствии каталитических количеств йода с последующим отщеплением метанола в кислых условиях, что приводило к образованию 4-(2,5-пиррол-1-ил)иденов **93–95** (схема 12). Однако сложность очистки метоксиинданов **88–92** и скромный выход на двух последних стадиях заставили нас обратиться к альтернативной последовательности превращений.

При использовании магниорганических соединений, судя по литературным данным, можно было ожидать образования меньшего количества побочного *N*-метиланилина, поэтому мы решили воспользоваться разработанным нами ранее методом получения реактивов Гриньяра из 4/7-броминденов (схема 7). Реакции магниевых производных броминденов с

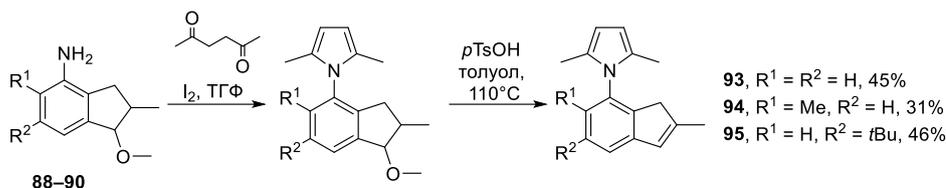


Схема 11. Синтез 4-(2,5-пиррол-1-ил)инденов из 4-амино-2-метил-1-метоксиинденов.

триметилсилилметилазидом позволили получить 4/7-аминоиндены **87**, **96–100** с выходами 43–72% (схема 13). Таким образом, нами был разработан метод синтеза аминоинденов без использования реакций, катализируемых переходными металлами, и подходящий для получения стерически нагруженных субстратов (см., например, **98** и **99**).

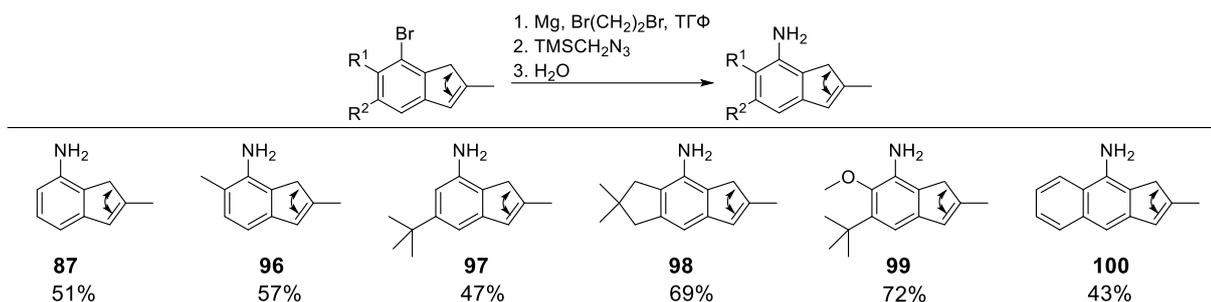


Схема 12. Синтез 4/7-амино-2-метиленденов.

Реакция аминоинденов с гексан-2,5-дионом в присутствии каталитических количеств йода или оксихлорида циркония позволила получить необходимые 4/7-(2,5-пиррол-1-ил)индены **96**, **101**, **102** (схема 14).

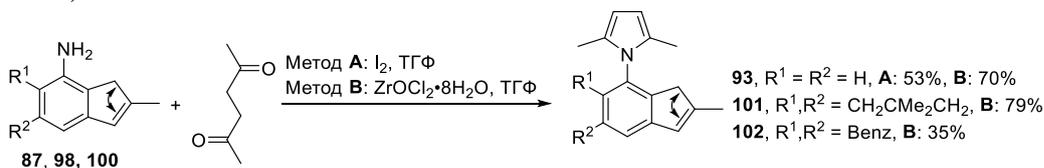


Схема 13. Синтез 4/7-(2,5-пиррол-1-ил)инденов из 4/7-амино-2-метиленденов.

Аминоинден **87** вступает в реакцию, катализируемую комплексом палладия с карбеновым лигандом, с замещёнными 1-бром-2-этинилбензолами с образованием 4/7-(2-R-индол-1-ил)-2-метиленденов **103** и **104** (схема 15).

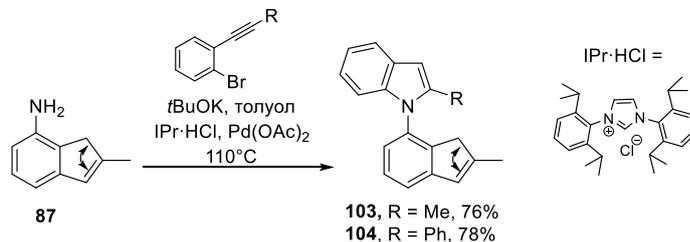


Схема 14. Синтез 4/7-(2-R-индол-1-ил)-2-метиленденов.

Двойная реакция Бухвальда-Хартвига между аминоинденами **87**, **96–99** и замещёнными 2,2'-дибромбифенилами, катализируемая Pd₂dba₃/*t*Bu₃P, позволила получить замещённые 4/7-(карбазол-9-ил)-2-метилендены **105–114** с хорошими выходами (схема 16).

В результате описанной выше синтетической работы удалось показать, что 4/7-аминоиндены являются удобными исходными соединениями для синтеза полизамещённых 4/7-азолинденов, где в качестве азотсодержащего гетероциклического заместителя могут быть пиррол-1-ил, индол-1-ил и карбазол-9-ил.

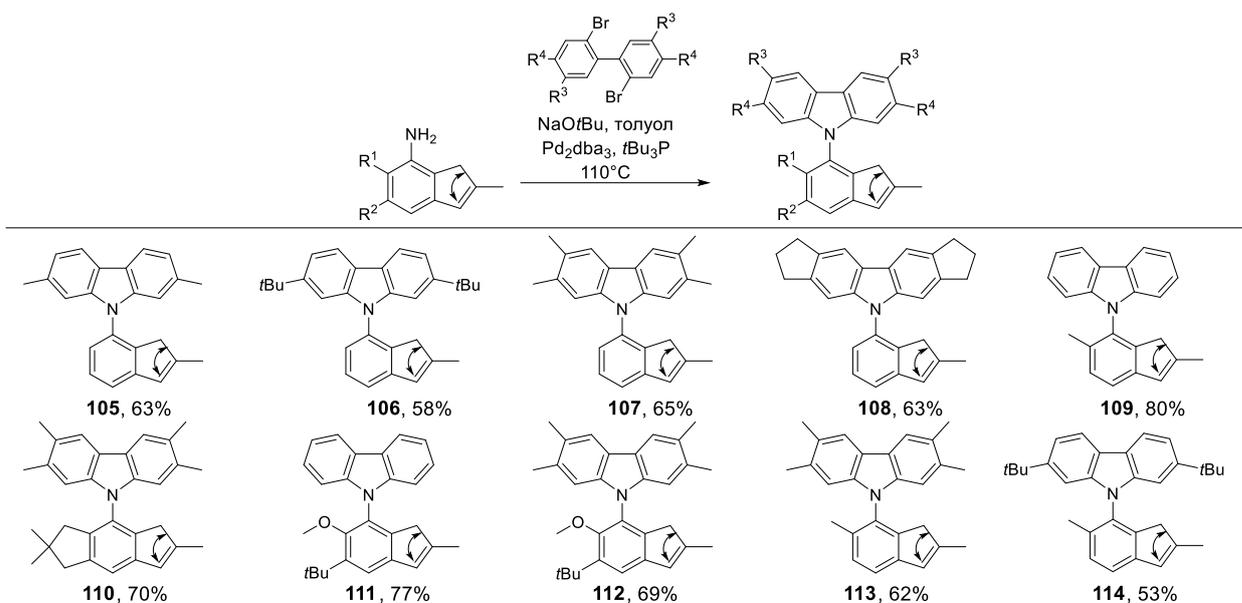
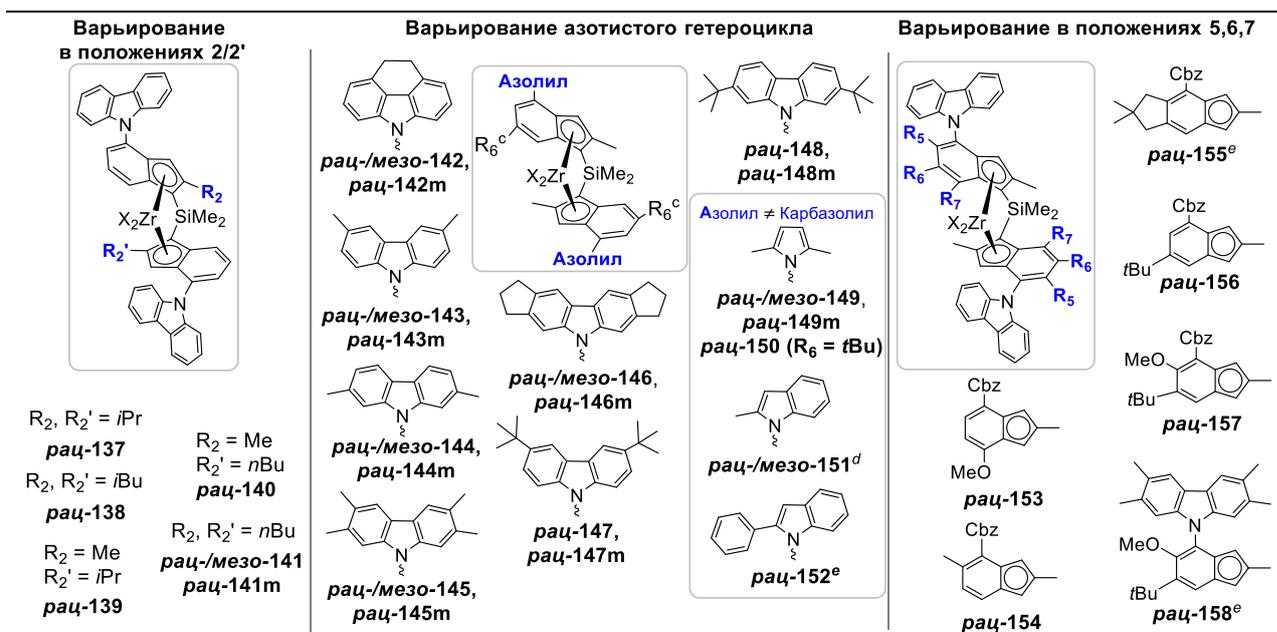
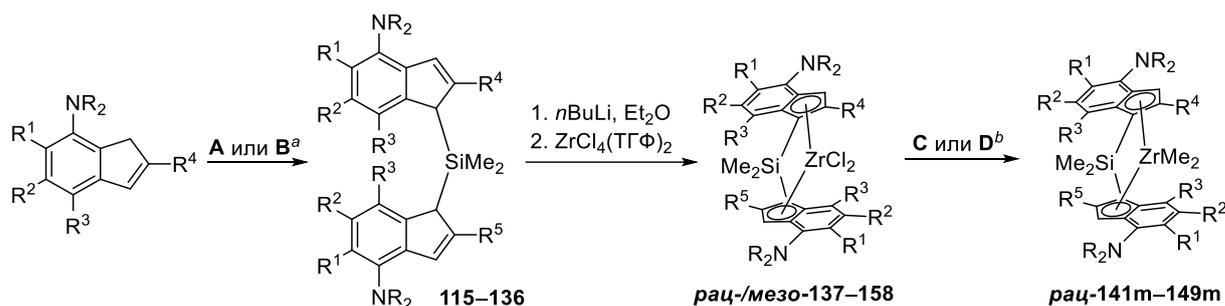


Схема 15. Синтез замещённых 4/7-(карбазол-9-ил)-2-метиленденов.

Для получения пролигандов **115–136** с диметилсилиленовым мостиком соответствующие индены депротонировались *n*-бутиллитием в диэтиловом эфире и затем обрабатывались 0.5 экв. Me_2SiCl_2 в присутствии каталитических количеств CuCN или *N*-метилимидазола. Затем



^aМетод А: 2.05 экв. *n*BuLi, 0.1 экв. CuCN , 0.5 экв. Me_2SiCl_2 , ТГФ. Метод В: 2.05 экв. *n*BuLi, 0.01 экв. *N*-метилимидазол, 0.5 экв. Me_2SiCl_2 , Et_2O . ^bМетод С (для **рац-141m**, **рац-142m**, **рац-144m**, **рац-148m**): 10 экв., MeMgBr , $\text{Et}_2\text{O-PhMe}$, 100°C. Метод D (для **рац-143m**, **рац-145m-147m**, **рац-149m**): 1) 10 экв., MeMgBr , $\text{Et}_2\text{O-PhMe}$, 100°C. 2) 0.05 экв. LiCl , ТГФ, 50°C. ^c $R_6 = \text{H}$, кроме **рац-150**. ^d*рац/мезо* = 1/1. ^e95% *рац*. Cbz = карбазол-9-ил.

Схема 16. Синтез анса-металлоценов с азолильными фрагментами.

мостиковые пролиганды депротонировали *n*-бутиллитием в диэтиловом эфире, а полученные дилитиевые соли вводили в реакцию с 0.5 экв. $ZrCl_4(TfF)_2$ (схема 17). Не во всех случаях удалось выделить рацемические комплексы, но хлорид анион-промотируемая *мезо-рац* изомеризация смесей соответствующих метилированных комплексов позволила обогатить смеси желаемым *рац*-изомером, а затем успешно выделить эти соединения в аналитически чистом виде почти во всех изученных случаях (для 21 из 22), кроме *рац*-/*мезо*-**151**, который, как оказалось, был неустойчив в условиях метилирования.

Нам удалось получить монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, для комплексов *рац*-**142m**, *рац*-**143m**, *рац*-**146m**, *рац*-**148m**, *рац*-**150** и *рац*-**154** (ORTEP-диаграммы четырёх из них представлены на рисунке 8). Наиболее важные геометрические параметры — длины связей и углы — приведены в таблице 6. Следует отметить, что молекулы не обладают идеальной C_2 -симметрией из-за эффектов кристаллической решётки, поэтому в таблице 6 даны структурные параметры для обеих «половинок» молекул.

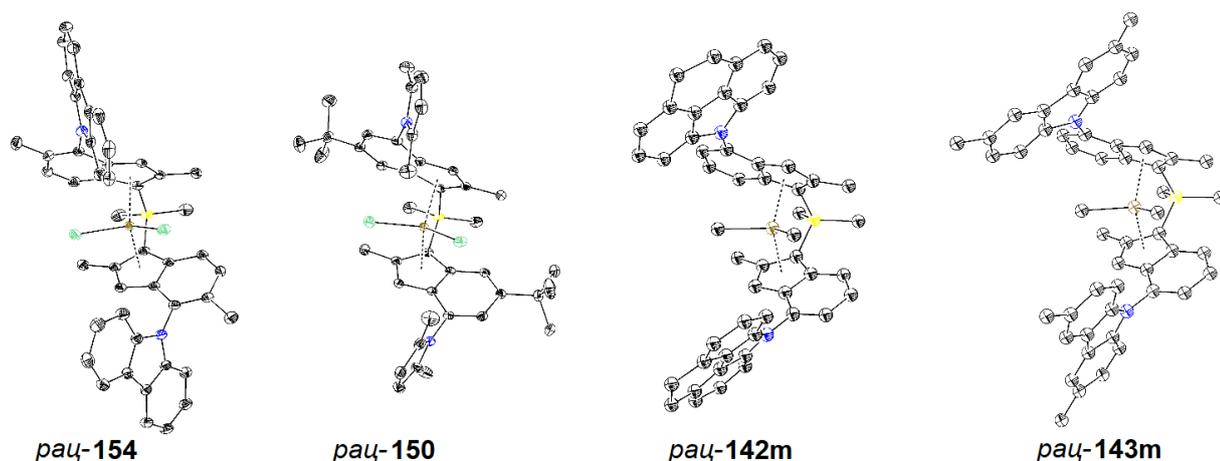


Рисунок 8. Структура комплексов *рац*-**154**, *рац*-**150**, *рац*-**142m**, *рац*-**143m** по данным РСТА.

Таблица 6. Некоторые структурные параметры комплексов *рац*-**148**, *рац*-**144**, *рац*-**142m**, *рац*-**143m**, *рац*-**146m** и *рац*-**148m**.

Комплекс:	<i>рац</i> - 154	<i>рац</i> - 150	<i>рац</i> - 142m	<i>рац</i> - 143m	<i>рац</i> - 146m	<i>рац</i> - 148m
$Cr(c)^a-Zr/Cr'(c)^a-Zr$, Å	2.257/2.261	2.262/2.263	2.266/2.257	2.251/2.259	2.266/2.260	2.262/2.264
$Zr-X^b/Zr-X^b$, Å	2.410/2.412	2.414/2.421	2.266/2.249	2.244/2.260	2.247/2.238	2.249/2.256
X^b-Zr-X^b , град.	99.88	103.59	96.83	97.46	98.97	97.66
$Cr(c)^a-Zr-Cr'(c)^a$, град.	128.97	128.81	128.59	129.11	129.05	127.73
$[Cr]-[Cr']^c$, град.	63.28	63.25	59.97	58.45	59.41	59.99
$C(\text{инденил})-N$, Å	1.426/1.428	1.432/1.432	1.418/1.419	1.423/1.425	1.423/1.424	1.420/1.425
$[азолил]^d-[инденил]^e$, град.	68.65/77.80	68.85/82.05	55.33/53.56	48.15/68.22	51.72/59.33	49.42/50.04

^a $Cr(c)$ —центр циклопентадиенового кольца. ^b $X = Cl$ для *рац*-**154** и *рац*-**150** и $X = Me$ для *рац*-**142m**, *рац*-**143m**, *рац*-**146m**, *рац*-**148m**. ^c $[Cr]$ —плоскость циклопентадиенового кольца. ^dПлоскость, определяемая атомом азота и ближайшими двумя атомами углерода гетероцикла. ^eПлоскость бензольного кольца индена.

Из результатов, представленных в таблице 6, можно заключить, что наличие метильной группы в 5-м положении инденильных фрагментов в *рац*-**154** сопровождается увеличением двугранного угла между плоскостями карбазолила и инденила в более значительной степени, чем это наблюдается для аналогичных комплексов, содержащих замещенные карбазольные фрагменты, т.е. для *рац*-**142m**, *рац*-**143m**, *рац*-**146m**, *рац*-**148m**. Интересно также, что двугранные углы [2,5-диметилпирролил]–[инденил] в *рац*-**150** сравнимы по величине с углами [карбазолил]–[инденил] в *рац*-**154**. Более того, такие углы в *рац*-**150** значительно больше соответствующих углов в комплексе *рац*-**69** (32.25/49.76°). Введение заместителей во 2-е и 5-е положения пиррол-1-ила в *рац*-**69** сопровождается увеличением двугранных углов [пирролил]–[инденил] в более существенной степени, чем это происходит при замене пирроллила на карбазолил (комплекс *рац*-**4**). Это делает 2,5-диметилпирроллильную группу похожей по строению на мезитильную группу, в

Таблица 7. Полимеризация пропена при 100°C при использовании [HMe₂NPh][B(C₆F₅)₄] в качестве активатора.^a

Компл.	A ^b	M _w , кДа	D ^c	Т.пл, °C	Стер. ^d	[2,1] ^d	[3,1] ^d
<i>рац-4m</i>	200	208	2.0	156	48	14	13
<i>рац-141m</i>	133	205	1.8	157	77	8	12
<i>рац-142m</i>	564	131	2.3	154	104	11	20
<i>рац-143m</i>	182	212	1.9	156	65	15	14
<i>рац-144m</i>	189	312	1.8	156	51	16	13
<i>рац-145m</i>	295	205	2.1	155	78	19	16
<i>рац-146m</i>	185	277	1.9	157	59	17	14
<i>рац-148m</i>	780	162	2.2	155	68	16	24

^aУсловия полимеризации: 0.025 мкмоль комплекса, 1.1 экв. [HMe₂NPh][B(C₆F₅)₄], 0.5 мкмоль ТНОА, 0.2 мл толуола, 3.9 мл изогексана, 1 мл пропилена, 100°C; реакцию прерывали при потере давления 0.55 бар или при достижении временного лимита в 30 мин.

^bАктивность в кгпп/(ммоль_г·ч). ^cM_w/M_n. ^dКоличество стерео- или региоошибок на 10⁴ внедрений мономера.

Таблица 8. Результаты полимеризации пропена при 100°C с использованием MAO в качестве активатора.

компл.	A ^c	M _w , кДа	D ^d	Т.пл °C	Стер. ^d	[2,1] ^d	[3,1] ^d
<i>рац-4^a</i>	19	318	1.5	157	60	18	12
<i>рац-137^a</i>	3	11	1.4	104	789	5	10
<i>рац-156^a</i>	63	311	1.9	152	94	25	33
<i>рац-4m^b</i>	109	309	1.9	158	48	18	12
<i>рац-138^b</i>	55	251	1.6	156	36	19	18
<i>рац-139^b</i>	9	57	1.9	147	-	-	-
<i>рац-140^b</i>	18	291	1.6	156	78	19	14
<i>рац-142^b</i>	104	196	1.6	155	97	27	19
<i>рац-143m^b</i>	79	260	1.7	154	60	25	16
<i>рац-144m^b</i>	92	352	1.8	156	38	25	10
<i>рац-146m^b</i>	102	240	2.0	154	60	24	13
<i>рац-147^b</i>	24	299	1.4	155	-	-	-
<i>рац-148^b</i>	8	270	1.8	152	49	32	14
<i>рац-154^b</i>	74	197	1.8	156	113	18	14
<i>рац-155^b</i>	166	215	1.9	155	25	16	29
<i>рац-157^b</i>	49	493	1.7	153	-	-	-
<i>рац-158^b</i>	77	87	1.9	156	63	24	14
<i>рац-153^b</i>	47	497	1.7	151	48	58	13
<i>рац-149m^b</i>	11	97	1.7	151	219	6	47
<i>рац-150^b</i>	11	129	1.9	148	64	9	86
<i>рац-152^b</i>	201	290	1.8	154	73	26	19

^aУсловия полимеризации: 0.08 мкмоль комплекса, 500 экв. MAO, 3.6 мл изогексана, 0.5 мл толуола, 1.0 мл пропена, 100°C. Реакцию прерывали при падении давления на 1.38 бар или по достижении временного лимита в 30 мин. ^bУсловия полимеризации: 0.03-0.06 мкмоль комплекса, 500 экв. MAO, 4.1 мл толуола, 1.0 мл пропена, 100°C. Реакцию прерывали при падении давления на 0.55 бар или по достижении временного лимита в 30 мин. ^cАктивность в кгпп/(ммоль_г·ч). ^dM_w/M_n ^eКоличество стерео- или региоошибок на 10⁴ внедрений мономера.

катализаторов, что вполне ожидаемо, так как все комплексы, полученные в этом разделе, содержат конформационно подвижные связи N(азолил)–C(инденил) и, таким образом, являются структурными аналогами металлоценов типа Шпалека, в которых имеются аналогичные связи C(арил)–C(инденил). Попытка затормозить вращение вокруг этих связей с помощью дополнительных заместителей приводит к ухудшению ряда параметров каталитической системы.

4. Триптиценсодержащие C₂-симметричные металлоценовые катализаторы для высокостереоселективной гомогенной полимеризации пропена при высокой температуре.

Хорошо известно, что стерео- и региоселективности катализатора, а также молекулярная масса полимера существенно уменьшаются при температурах полимеризации выше 85°C из-за

которой, как было показано ранее, *орто*-метильные заместители оказываются слишком приближенными к активному центру, что приводит, в частности, к существенному снижению активности по сравнению с катализатором на основе *рац-4*.

Полученные *анса*-металлоцены были испытаны в полимеризации пропена при 70 и 100°C (в связи с тем, что нам в первую очередь были интересны свойства катализаторов при высокой температуре полимеризации, здесь приведены лишь результаты, полученные при 100°C; таблицы 7 и 8). Наиболее стереоселективным при 100°C оказался катализатор на основе *рац-144m*/MAO (таблица 8). Наиболее региоселективный катализатор *рац-138*/MAO оказался наименее стереоселективным среди испытанных катализаторов (таблица 8). Небольшое увеличение молекулярной массы образующегося полимера наблюдалось при использовании *рац-144m*/[PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] (таблица 7), содержащем 2,7-диметилкарбазольный фрагмент. Катализаторы, позволяющие получить полимер с наибольшей молекулярной массой при 100°C, т.е. *рац-157*/MAO и *рац-158*/MAO (таблица 8), являются аналогами катализатора *рац-1*/MAO.

В той или иной степени, ухудшение характеристик при повышении температуры полимеризации с 70 до 100°C наблюдалось для всех изученных

уменьшающейся растворимости пропена в органических растворителях, частичного разрушения катализатора и увеличения скоростей побочных реакций. Как было показано в предыдущих главах, уменьшение конформационной подвижности заместителя в 4-м положении инденила с помощью введения дополнительных заместителей в арильный (гетероарильный) или инденильный фрагменты может приводить к определённому улучшению некоторых свойств катализатора для полимеризации при 100°C, но одновременно сопровождается ухудшением других показателей, в особенности снижением молекулярной массы полимера и региоселективности катализатора. Увеличение жёсткости структуры комплекса каким-либо другим, ранее не опробованным способом может быть выгодно с точки зрения сохранения каталитических свойств металлоценового катализатора в условиях высокотемпературной полимеризации. Для того, чтобы исключить вращение ключевых заместителей, нами было предложено использовать *анса*-металлоцены *рац*-**172** и *рац*-**173**, содержащие триптиценовые фрагменты с жестким трёхмерным каркасом (схема 19).

Хотя в литературе встречаются металлоцены, содержащие сопряжённый с циклопентадиенилом триптиценовый фрагмент, 9,10-дигидроантраценильный фрагмент в них связан с 5-м и 6-м положениями инденила, тогда как комплексы *рац*-**172** и *рац*-**173** содержат неописанные ранее «изогнутые» триптиценсодержащие инденильные фрагменты. Для синтеза исходных замещённых инденов нами была предложена 10-стадийная синтетическая цепочка, показанная на схеме 18, которая начинается с 3-бром-2-фтортолуола. Ключевой стадией последовательности является формирование триптиценового скелета с помощью реакции Дильса-Альдера с участием арина, полученного *in situ* из **164** и **165**, и антрацена в толуоле.

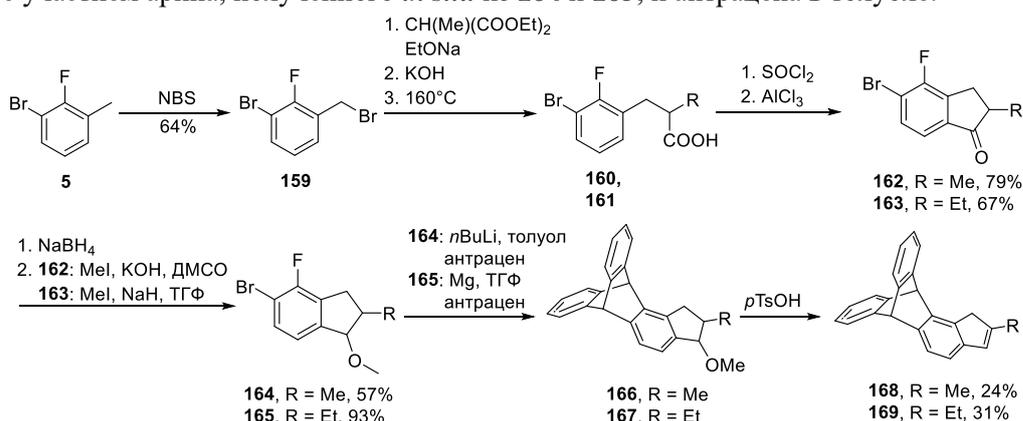


Схема 17. Синтез 2-R-1H-циклопента[а]триптиценов.

Мостиковые пролиганды **170** и **171** были получены по реакции литиевых солей замещённых инденов с 0.5 экв. Me_2SiCl_2 в присутствии каталитического количества *N*-метилимидазола (NMI; схема 19). Депротонирование **170** и **171** *n*-бутиллитием в эфире и дальнейшие реакции полученных таким образом дилитиевых солей с 0.5 экв. $\text{ZrCl}_4(\text{TGF})_2$ привели к образованию соответствующих

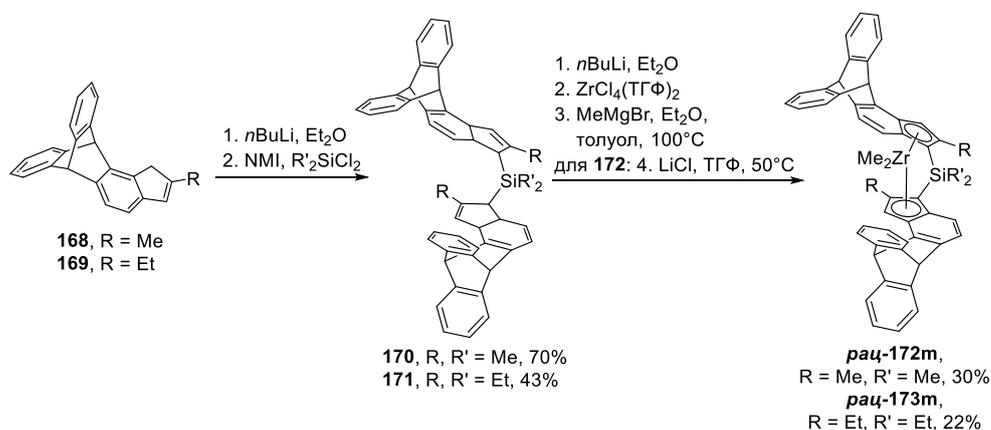


Схема 18. Синтез триптицен-содержащих *анса*-металлоценов.

смесей *рац*- и *мезо*-цирконоцен дихлоридов. Разделить изомеры дихлоридных комплексов не удалось, поэтому было принято решение попробовать произвести разделение соответствующих диметильных комплексов, предварительно получив их из дихлоридных комплексов. После метилирования был выделен аналитически чистый *рац*-173m, а *рац*-172m был получен после дополнительной обогащения *рац*-изомером смеси метилированных *рац*- и *мезо*-комплексов в присутствии LiCl (схема 19).

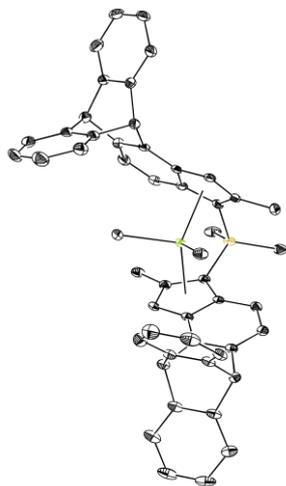


Рисунок 9. Строение комплекса *рац*-172m по данным РСА.

Молекулярная структура *рац*-172m была изучена с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 9). Каждая из двух метильных групп, связанных с атомом циркония, находится непосредственно под одной из фениленовых групп ближайшего к ней триптиценового фрагмента. Взаимное отталкивание метильных групп и ближайших к ним фениленовых фрагментов, по-видимому, объясняет наблюдаемые двугранные углы (122.77/124.86°) между плоскостями бензольных колец, образующих триптиценовый скелет, которые отличаются от «идеальных» 120°.

Катализаторы на основе комплексов *рац*-172m и *рац*-173m, как и предполагалось, обладают прекрасными характеристиками в полимеризации пропена при 60°C и позволяют получать полимер с наибольшей молекулярной массой (около 4 МДа) и т. пл. (>163°C) среди всех известных на сегодняшний день катализаторов на основе *анса*-металлоценов (таблица 9). Но возможности соединений *рац*-172m и *рац*-173m по-настоящему раскрываются при повышенной температуре полимеризации. Чрезвычайно жёсткая структура лиганда обеспечивает рекордно низкое количество стереоошибок в полипропиленах, полученных при 100°C (таблица 9). Кроме того, триптиценсодержащие катализаторы давали полимер с наибольшей молекулярной массой. Структуры лигандов также обеспечили высокую региоселективность катализаторов, что привело к получению полимеров с рекордно высокими т. пл. для полипропилена, полученного на молекулярных катализаторах при 100°C. Так, т. пл. полимера, полученного с использованием катализатора на основе *рац*-173m, составила 159.7°C.

Таблица 9. Результаты полимеризации пропена при 60 и 100°C для комплексов *рац*-172m, *рац*-173m, *рац*-2, *рац*-4.

Комплекс	Т _п , °С	A ^a	M _w , кДа	D ^b	Т.пл., °С	mmmm, %	Стерео-ошибки ^c	2,1-регио-ошибки ^c	3,1-регио-ошибки ^c
<i>рац</i> -172m	60	105	2400	2.4	163.2	99.95	<2	26	0
<i>рац</i> -173m	60	68	3990	2.1	164.2	99.90	3	18	0
<i>рац</i> -2	60	315	640	2.0	160.2	99.40	12	32	0
<i>рац</i> -4	60	2	1600	2.0	161.5	99.80	4	20	0
<i>рац</i> -172m	100	174	460	2.3	157.4	99.80	<2	34	3
<i>рац</i> -173m	100	196	322	2.3	159.7	99.85	4	23	3
<i>рац</i> -2	100	218	51	2.2	150.4	97.95	44	25	17
<i>рац</i> -4	100	14	166	2.4	155.1	98.90	22	16	15

^aУсловия полимеризации: 3–100 нмоль цирконоцена, [HMe₂NPh][B(C₆F₅)₄] при 60°C: 2.0 экв., при 100–150°C: 10.0 экв., 10 мкмоль ТИБА, 5.0 мл толуола, при 60°C: 6.55 бар пропена, при 100°C: 7.93 бар пропена. Полимеризацию проводили в течение 3–29 мин и останавливали при падении давления в реакторе на желаемое значение. ^bАктивность в кгПП/(ммольZr·ч). ^cM_w/M_n. ^dНа 10⁴ внедрений мономера.

Полипропилены, полученные с использованием катализаторов на основе комплексов *рац*-172m и *рац*-173m при 120°C и давлении мономера 30 бар (таблица 10), имели значения M_w > 700 кДа и т. пл. ≥ 156°C, тогда как катализатор сравнения на основе комплекса Шпалека *рац*-2 давал смесь изотактического и атактического полимеров с M_w всего 60 кДа и т. пл. изотактической фракции 146.6°C. Более того, производительность новых катализаторов была в 20–50 раз выше, чем у катализатора на основе *рац*-2. Судя по данным, приведенным в таблице 10, катализаторы на основе комплексов *рац*-172m и *рац*-173m демонстрируют самую высокую стереоселективность при 120°C среди всех описанных в литературе катализаторов этой реакции, обеспечивая при этом

образование полимера с необычно высокой (для такой температуры полимеризации) молекулярной массой.

Таблица 10. Результаты полимеризации пропена при парциальном давлении мономера 30 бар для катализаторов на основе комплексов *рац-172м*, *рац-173м* и *рац-2*.^а

Компл.	T _п , °C	A ^b	M _w , кДа	D ^c	T.пл., °C	<i>mmmm</i> , %	Стерео-ошибки ^d	2,1-регио-ошибки ^d	3,1-регио-ошибки ^d
<i>рац-172м</i> ^e	120	209	792	2.2	156.0	99.95	<3	59	2
<i>рац-173м</i> ^e	120	575	836	2.2	157.9	99.90	<3	44	3
<i>рац-2</i> ^f	120	12	60	2.6	146.6	99.40	28	35	24

^аУсловия полимеризации: 23–161 нмоль цирконоцена, MAO [Al]/[Zr] = (1.5–2.0)×10⁵, 10 мкмоль ТИБА, 150 мл гептан. Полимеризацию проводили в течение 3–29 мин и останавливали при падении давления в реакторе на желаемое значение. ^bАктивность в кгп/л/(ммольZr·ч). ^cM_w/M_n. ^dНа 10⁴ внедрений мономера. ^eТемпературу реакции полностью не контролировали (активность была слишком высокой, чтобы избежать перегрева). Следовательно, активность, вероятно, завышена, а регулярность полимера и молекулярная масса занижены. ^fСмесь иПП (64%) и аПП (36%), значения стерео- и региоселективности относятся к иПП.

Существует несколько причин, почему разработанные триптиценсодержащие катализаторы работают так хорошо: (а) в комплексах *рац-172м* и *рац-173м* стерическая нагрузка лигандного каркаса распределена вокруг активного центра наилучшим образом для обеспечения высокой стереоселективности; (б) связанный с инденилом 9,10-дигидроантраценовый фрагмент является стерическим аналогом ароматического заместителя в 4-м положении инденила с оптимальным и фиксированным двугранным углом 90°; (в) лиганд окружает активный центр таким образом, что создаётся жесткая полость катализатора, в которой переходные состояния всех побочных реакций, включая эписмеризацию растущей цепи и β-гидридное элиминирование, оказываются крайне энергетически невыгодны; (г) в отличие от большинства металлоценовых катализаторов полимеризации пропена, структуры катализаторов на основе *рац-172м* и *рац-173м* практически лишены каких-либо вращательных степеней свободы, что обеспечивает структурную жесткость лигандного окружения и, как следствие, широкий рабочий температурный диапазон, т.е. высокие характеристики этих систем даже при высоких температурах полимеризации.

ВЫВОДЫ

1. Разработан дивергентный метод синтеза инденов, содержащих в положении 5 стерически экранированную диалкиламиногруппу, из которых были затем получены 12 комплексов нового семейства анса-цирконоценов, продемонстрировавшие после активации MAO высокую активность в полимеризации пропена.
2. Разработан новый дивергентный метод синтеза замещенных 4/7-азолилинденов, ключевой стадией которого является электрофильное аминирование соответствующих 4/7-броминденов, позволяющий получать недоступные другими методами стерически затрудненные карбазолил-, индолил- и пирролилзамещенные индены. Полученные из них 22 новых анса-цирконоцена в присутствии MAO или перфторарилборатного активатора образовывали высокоактивные и высокостереоселективные катализаторы полимеризации пропена, эффективно работающие при повышенной температуре.
3. Впервые была использована промотируемая хлорид-анионом изомеризация диметильных мезо-металлоценов типа Шпалека с целью выделения чистых рацемических комплексов. Показано, что метод прекрасно работает даже для сложных случаев, когда выделить соответствующий рацемический дихлорид цирконоцена не представляется возможным.
4. Впервые были разработаны методы синтеза 2-алкил-циклопента[а]триптиценов и соответствующих анса-металлоценов, строение которых изучено различными методами, включая РСтА. Показано, что триптиценсодержащие анса-цирконоцены образуют высокоактивные катализаторы, которые позволяют получать полипропилен с очень высокой молекулярной массой

и минимальной долей стерео- и региоошибок внедрения мономера —лучшие из известных на сегодня металлоценовые катализаторы стереоселективной полимеризации пропена, превосходно работающие при повышенных температурах (как минимум до 120°C).

5. Успешно применен новый подход к созданию молекулярных катализаторов стереоселективной полимеризации прохиральных олефинов путем введения в молекулу катализатора конформационно-жестких каркасных фрагментов, обеспечивающих одновременно высокую термостабильность катализатора, а также эффективное экранирование областей пространства вокруг атома металла, при котором в наибольшей степени обеспечивается подавление нежелательных побочных процессов ошибочного внедрения мономера, изомеризации и обрыва полимерной цепи.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В ПУБЛИКАЦИЯХ:

Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационных советах МГУ:

1. Kulyabin, P. S.; Goryunov, G. P.; Sharikov, M. I.; Izmer, V. V.; Vittoria, A.; Budzelaar, P. H. M.; Busico, V.; Voskoboynikov, A. Z.; Ehm, C.; Cipullo, R. A. and Uborsky, D. V. *ansa-Zirconocene Catalysts for Isotactic-Selective Propene Polymerization at High Temperature: A Long Story Finds a Happy Ending.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143. – № 20. – P. 7641–7647. [Web of Science IF 15.419]

2. Kulyabin, P. S.; Izmer, V. V.; Goryunov, G. P.; Sharikov, M. I.; Kononovich, D. S.; Uborsky, D. V.; Canich, J. A. M.; Voskoboynikov, A. Z. Multisubstituted C_2 -symmetric *ansa*-Metallocenes Bearing Nitrogen Heterocycles: Influence of Substituents on Catalytic Properties in Propylene Polymerization at Higher Temperatures. // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50. – № 18. – P. 6170–6180. [Web of Science IF 4.390]

3. Izmer, V. V.; Lebedev, A. Y.; Kononovich, D. S.; Borisov, I. S.; Kulyabin, P. S.; Goryunov, G. P.; Uborsky, D. V.; Canich, J. A. M.; Voskoboynikov, A. Z. *Ansa-Metallocenes Bearing 4-(N-Azoly)-2-Methylindenyl and Related Ligands: Development of Highly Iselective Catalysts for Propene Polymerization at Higher Temperatures.* // *Organometallics.* – 2019. – V. 38. – № 24. – P. 4645–4657. [Web of Science IF 3.876]

4. Kulyabin, P. S.; Portnyagin, I. A.; Tsarev, A. N.; Asachenko, A. F.; Goryunov, G. P.; Izmer, V. V.; Uborsky, D. V.; Voskoboynikov, A. Z.; Ajellal, N.; Vanne, T.; Varzeshkhah, R.; Resconi, L.; Castro, P. *ansa-Zirconocenes bearing 5-NR₂-6-alkyl-4-hydrocarbyl-2-methylindenyl moieties: synthesis, structure, stereoselective polymerization of propylene.* // *J. Organomet. Chem.* – 2019. – V. 892. – P. 41–50. [Web of Science IF 2.369]

Другие публикации:

1. Кулябин П. С. Полизамещённые C_2 -симметричные *ansa*-цирконоцены, содержащие азотные гетероциклы: влияние заместителей на свойства соответствующих катализаторов в полимеризации пропилена при высоких температурах. // *VI Семинар памяти профессора Ю. И. Ермакова «Гомогенные и закрепленные металлокомплексные катализаторы для процессов полимеризации и нефтехимии».* Сборник тезисов докладов. – Пос. Листвянка, Иркутская обл., Россия. – 28 июня–2 июля 2021 года. – С. 33–34.

2. Кулябин П. С., Измер В.В., Горюнов Г.П., Шариков М.И., Уборский Д.В., Воскобойников А.З. Молекулярные катализаторы полимеризации пропилена на основе *ansa*-цирконоценов: от метода полного перебора к рациональному дизайну структуры. // *VI Семинар памяти профессора Ю. И. Ермакова «Гомогенные и закрепленные металлокомплексные катализаторы для процессов полимеризации и нефтехимии».* Сборник тезисов докладов. – Пос. Листвянка, Иркутская обл., Россия. – 28 июня–2 июля 2021 года. – С. 61–62.

3. Кулябин П. С., Горюнов Г.П., Шариков М.И., Самсонов О.В., Измер В.В., Уборский Д.В., Воскобойников А.З. Новые типы *анса*-цирконоценов для создания перспективных катализаторов полимеризации олефинов. // *Материалы XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2016, секция Инновации в химии: достижения и перспективы.* – Москва, Россия. – 11–15 апреля 2016. – С. 82.

4. Кулябин П. С. Синтез и исследование строения новых *анса*-цирконоценов, содержащих диалкиламиноинденильные фрагменты. // *Материалы XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2015, секция Химия.* – Москва, Россия. – 13–17 апреля 2015. – С. 70.