

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНЖЕНЕРНЫЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

ВТЮРИНА ЕЛИЗАВЕТА СЕРГЕЕВНА

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВ И  
МЕТИЛАЛЮМОКСАНА В РЕАКЦИЯХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
С ИЗОБУТИЛАЛАНАМИ

Выполнил:

Студент 4 курса очной формы обучения

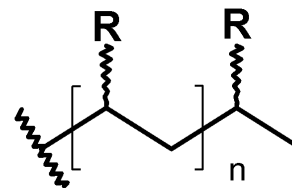
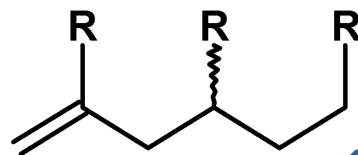
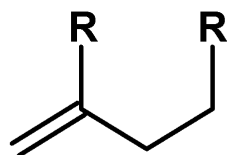
Направления 04.03.02

Химия, физика и механика материалов

Профиль

«Медицинские и биоматериалы»

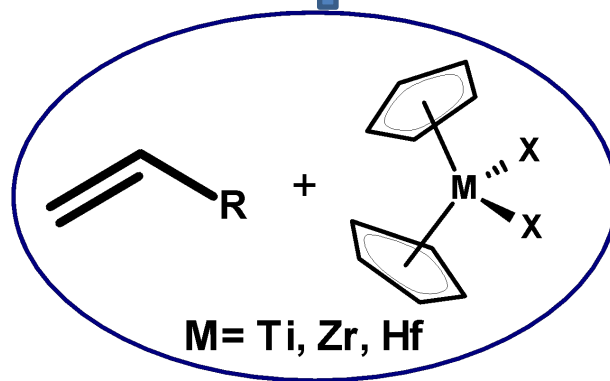
# $\eta^5$ -Комплексы металлов подгруппы Ti в реакциях полимеризации и функционализации алкенов с помощью Al-органических соединений



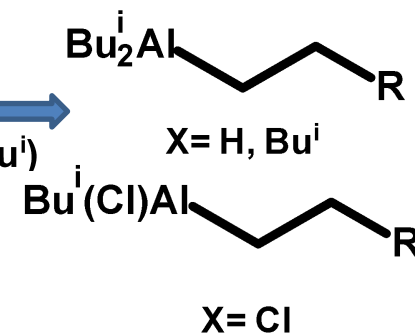
MAO or  $B(C_6F_5)_3$   
 $XAlBu^i_2$

Ziegler K. 1950;  
Asinger F. 1967;  
Sato F. 1976;  
Ashby E. 1979;  
Джемилев У.М. 1980;  
Negishi E. 1980

*гидрометаллирование*

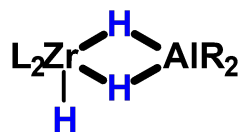


$XAlBu^i_2$   
(X = H, Cl,  $Bu^i$ )

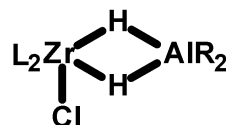


Breslow D., 1957  
Kaminsky W., 1976,  
P. C. Wailes, 1972,  
L. I. Shoer, 1977,  
Brintzinger H.-H., 1998,  
C. Götz, 2002,  
L. V. Parfenova, 2005,  
S. M. Baldwin, 2008,  
Nifant'ev I.E., 2015,  
N. M. Weliange, 2015

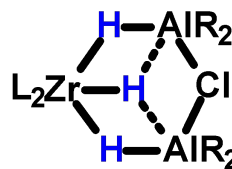
Известные Zr,Al- гидридные комплексы активные интермедиаты реакций гидроалюминирования, олиго- и полимеризации алкенов-1:



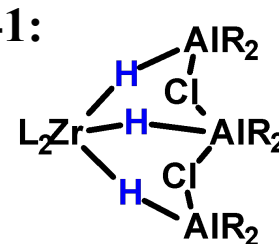
R =  $Bu^i$ , L =  $Me_2Si(2-Me_3Si-4-Bu^iC_5H_2)_2$ ,  
 $Me_2Si(3-Bu^iC_5H_3)_2$



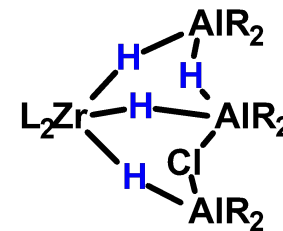
L =  $Me_2Si(Ind)_2$ ,  $C_2H_4(Ind)_2$ ,  
 $C_2H_4(THInd)_2$ ,  $Me_2C(C_5H_4)_2$ ,  
 $Me_2Si(C_5H_4)_2$ , etc.



R =  $Bu^i$ , L = Cp, CpMe, Ind;  
L<sub>2</sub> = *rac*- $Me_2C(Ind)_2$ ,  
*rac*- $Me_2Si(Ind)_2$ , *rac*- $C_2H_4(Ind)_2$



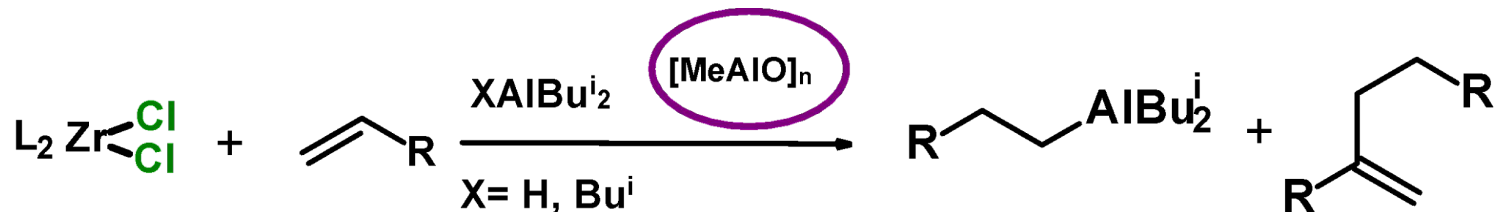
R =  $Bu^i$ , Oct<sup>n</sup>  
L = Cp,  $Bu^nC_5H_4$ , 1,2- $Me_2C_5H_3$ ,  
 $Me_3SiC_5H_4$ ;



R =  $Bu^i$ , L = Cp, CpMe

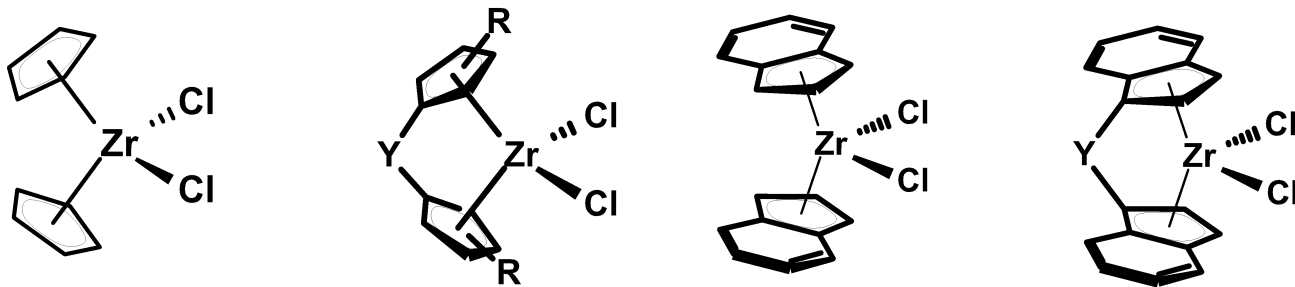
## Цель работы

- изучение реакций алкенов-1 с изобутилаланами  $XAlBu^i_2$  ( $X= H, Bu^i$ ), катализируемых  $\eta^5$ - комплексами атомов переходных металлов IV подгруппы, в присутствии активатора метилалюмоксана

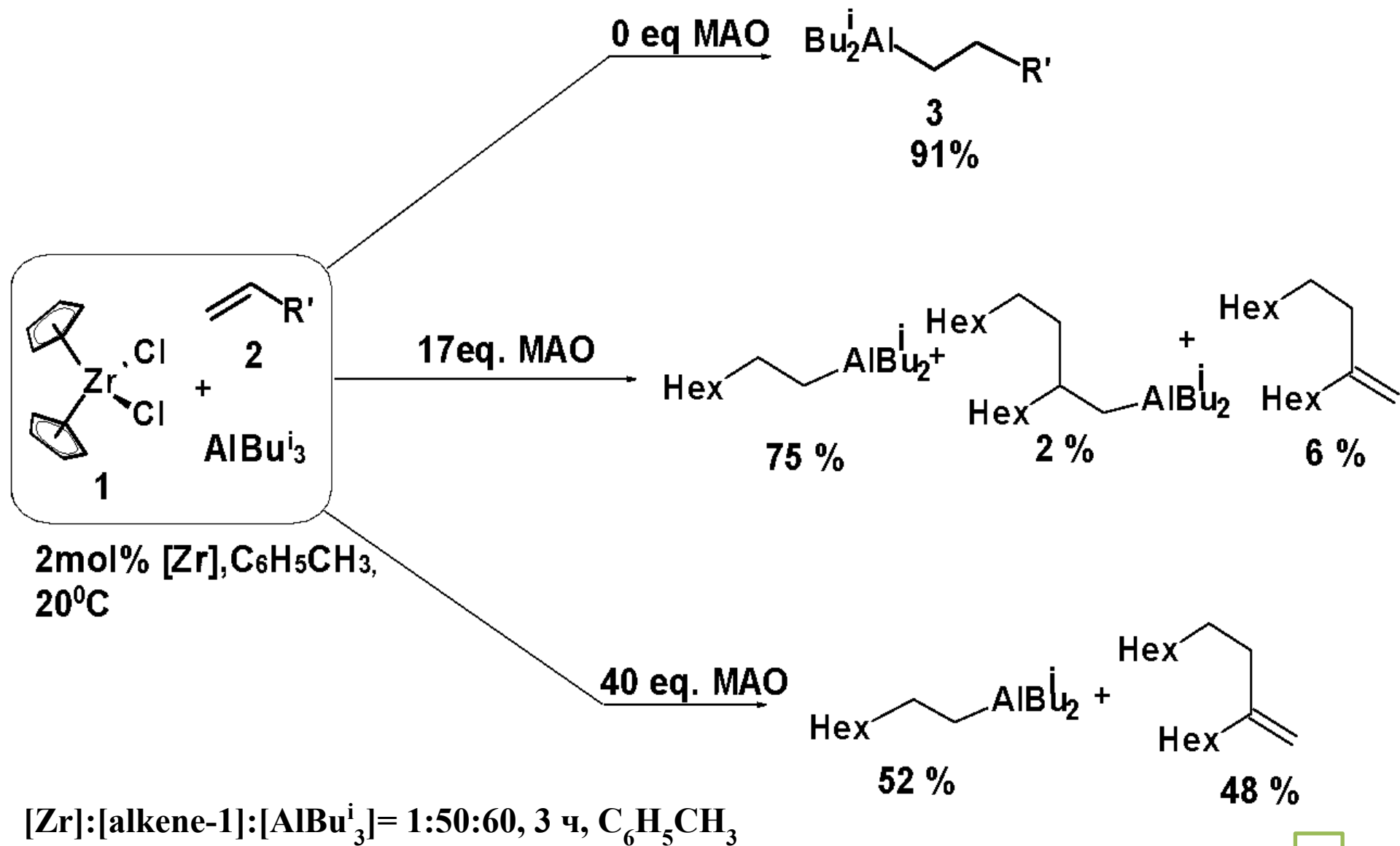


### Задачи:

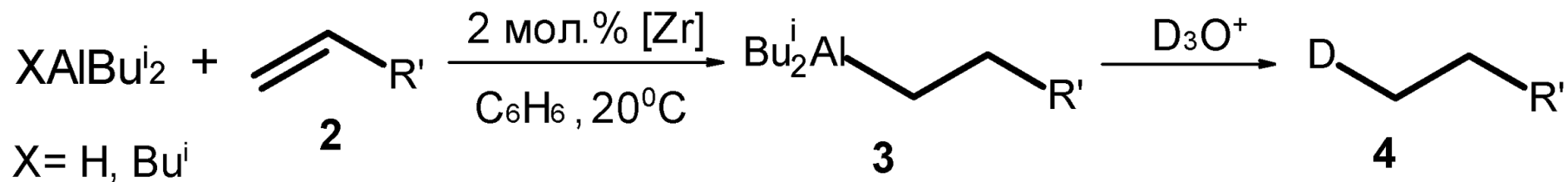
- изучение хемоселективности реакции алкенов с изобутилаланами  $XAlBu^i_2$  ( $X= H, Bu^i$ ), катализируемых  $\eta^5$ -комплексами Zr и Hf, в присутствии активатора метилалюмоксана.
- Исследование влияния различных факторов – структуры катализатора, АОС, условий реакции на активность и хемоселективность систем  $L_2ZrCl_2$ - АОС – MAO-алкен-1.



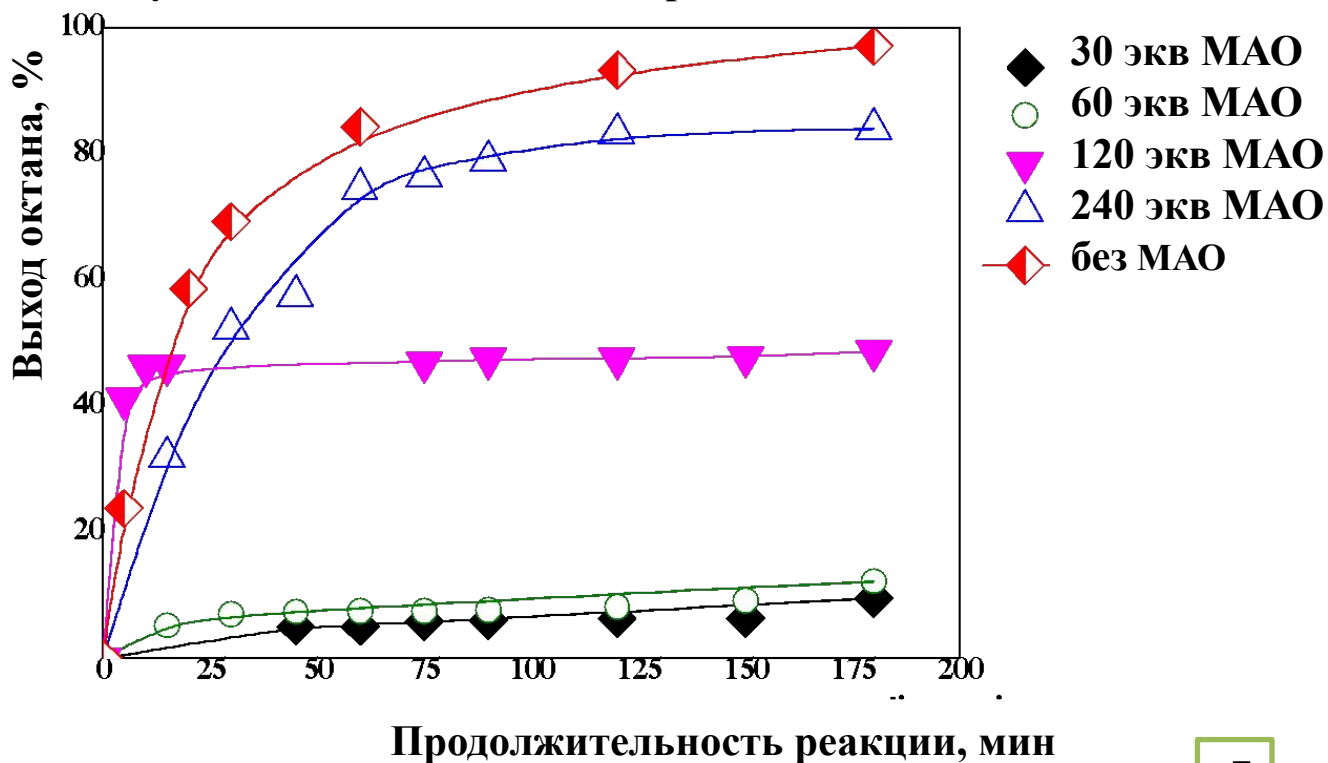
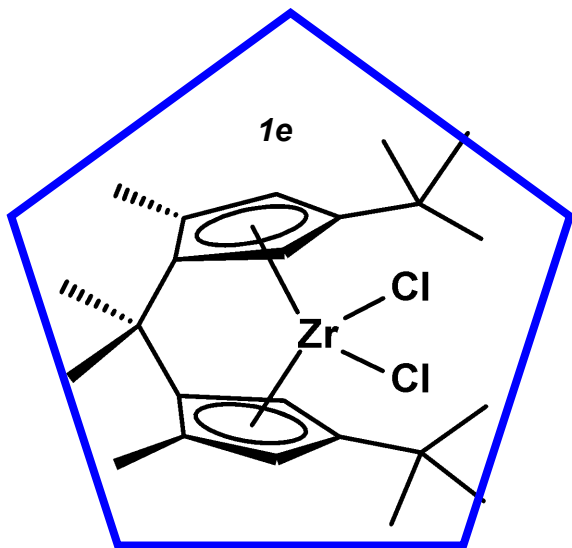
# Реакция октена-1 с $\text{AlBu}^i_3$ , катализируемая $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ и MAO



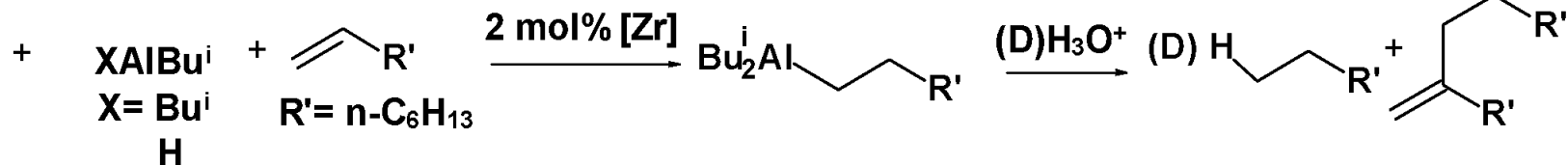
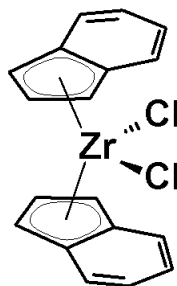
# Каталитическое действие $rac\text{-Me}_2\text{C}(2\text{-Me-4-Bu}^t\text{-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$ в реакции гидроалюминирования алкенов



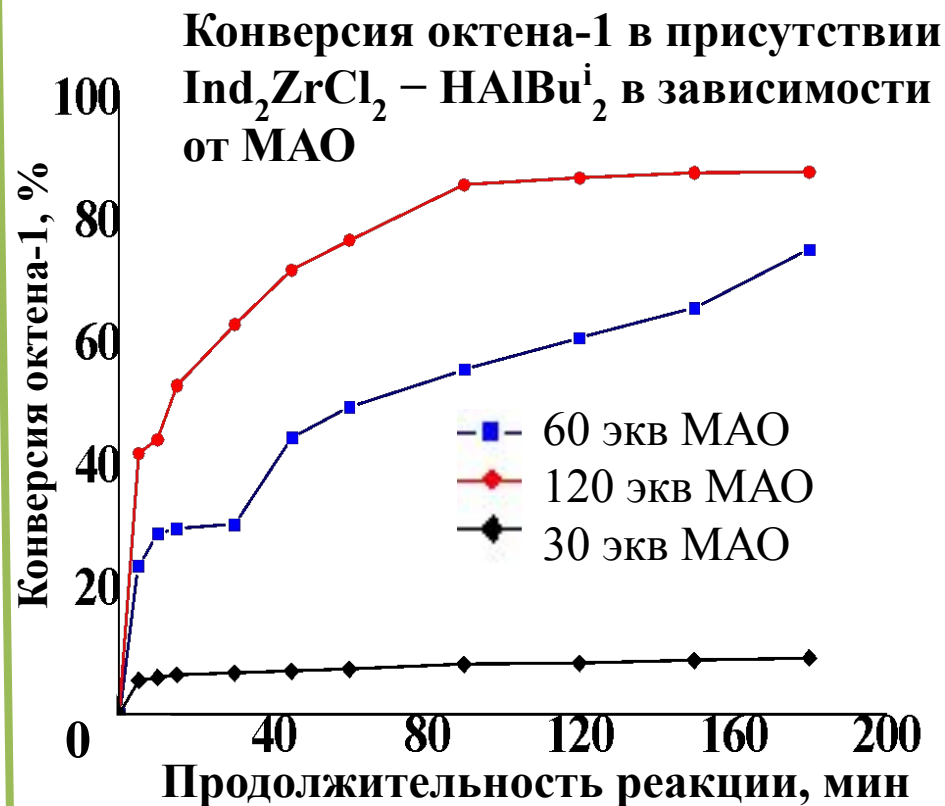
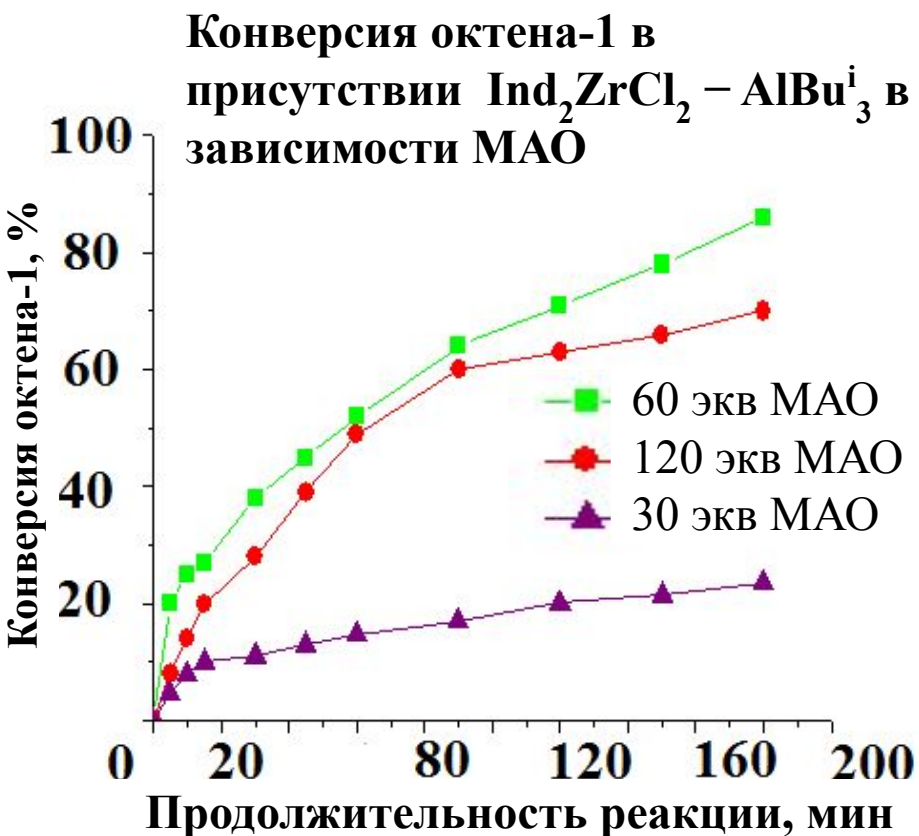
Выход продуктов реакции гидроалюминирования октана-1 в каталитической системе  $rac\text{-Me}_2\text{C}(2\text{-Me-4-Bu}^t\text{-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2\text{-HAIBu}^i_2\text{-MAO}$  в толуоле в зависимости от содержания MAO



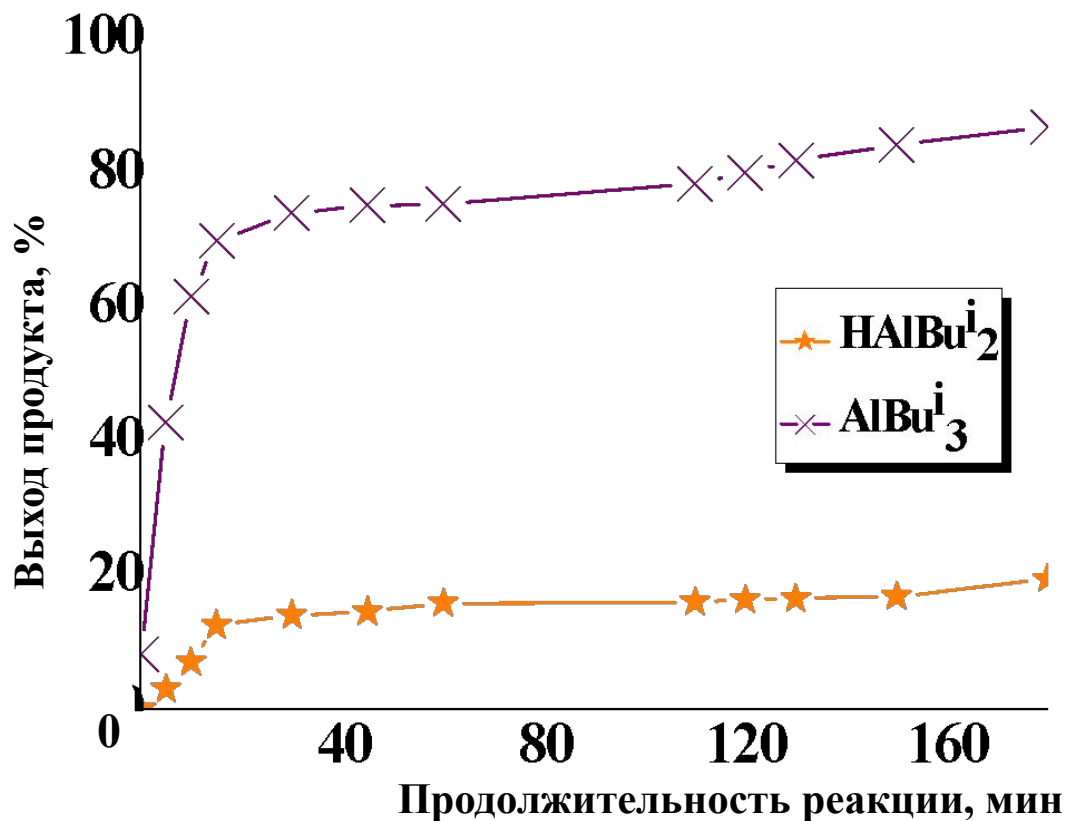
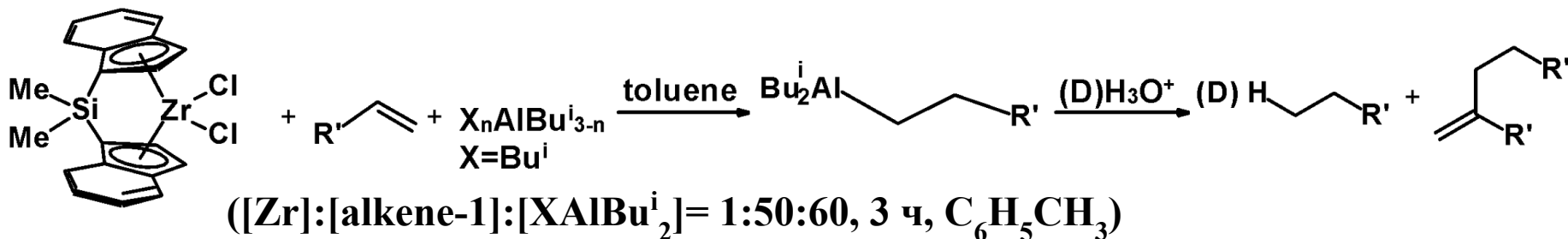
# Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$ , катализируемая $Ind_2ZrCl_2$ и MAO



$[Zr]:[XAlBu^i_2]:[alkene]:[MAO]=$   
1:60:50:60-120,

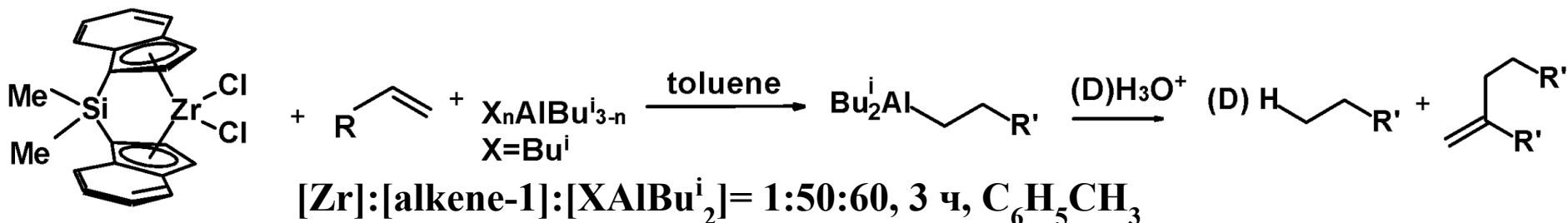


# Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$ , катализируемая $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ и MAO

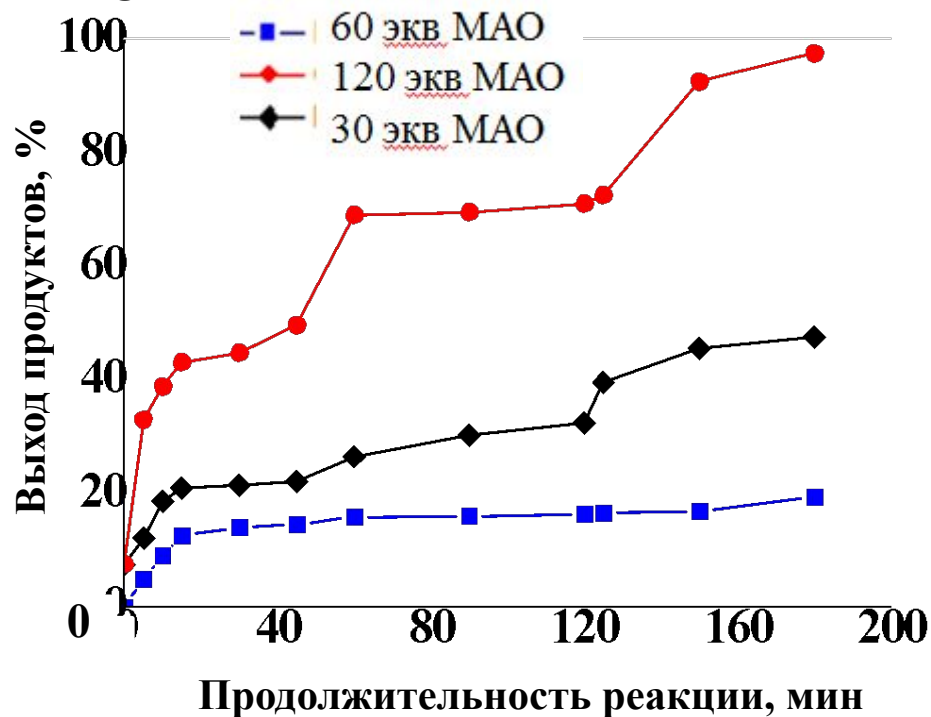


**Выход продуктов гидроалюминирования октена-1 в присутствии системы на основе  $Me_2SiInd_2ZrCl_2$  и  $XAlBu^i_2$  ( $X=H, Bu^i$ ) в присутствии 60 экв MAO.**

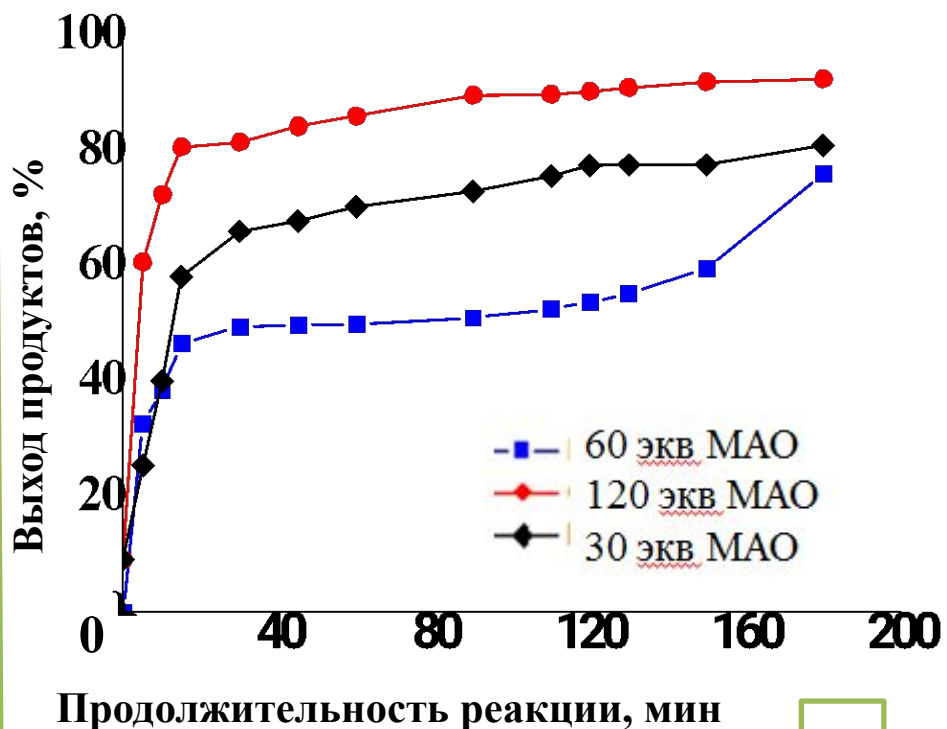
# Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$ , катализируемая $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ и MAO



$Me_2SiInd_2ZrCl_2 - HAlBu^i_2$  в присутствии MAO



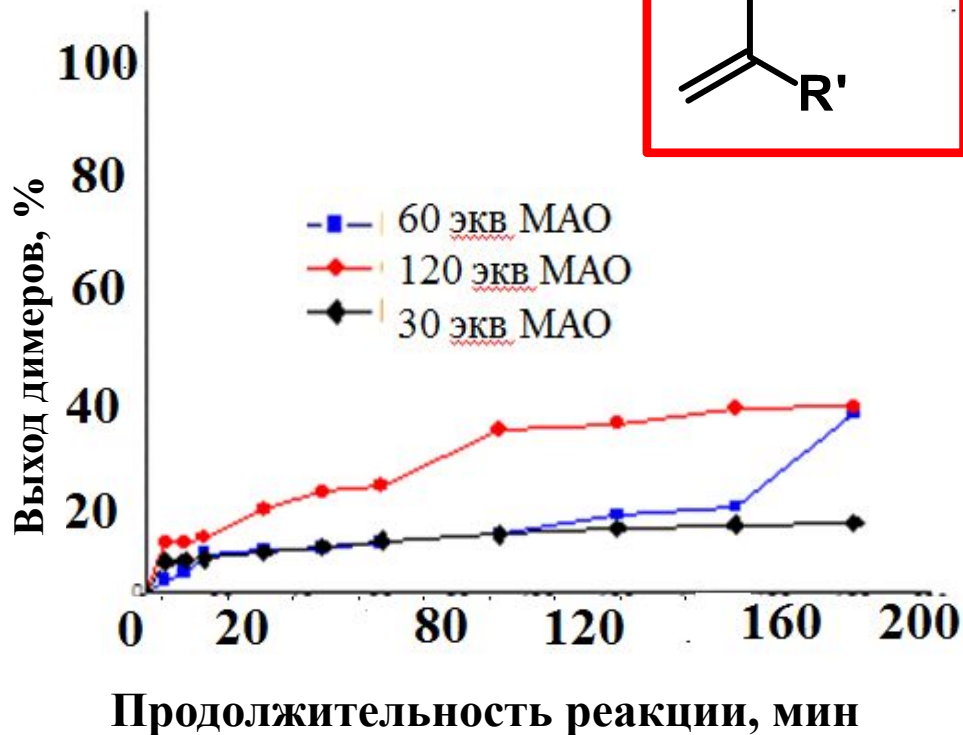
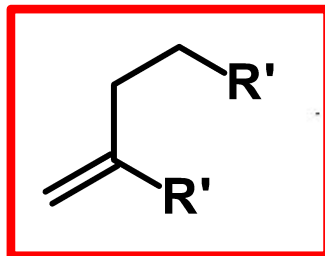
$Me_2SiInd_2ZrCl_2 - AlBu^i_3$  в присутствии MAO



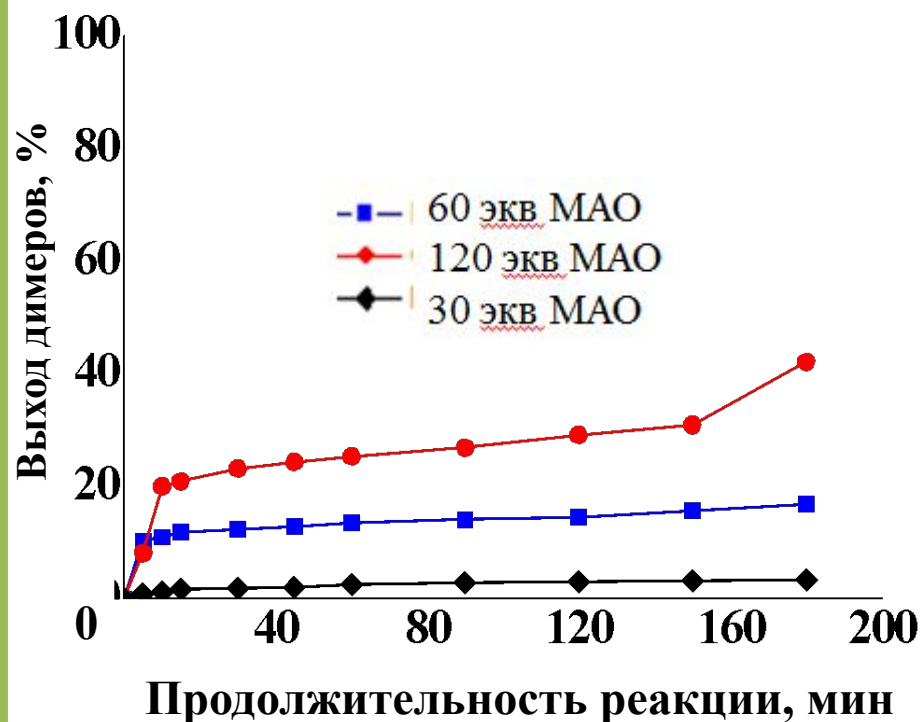


# Каталитические системы на основе $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ и $\text{XAlBu}^i_2$ ( $\text{X}=\text{H}, \text{Bu}^i$ )

Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы  $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_3$  в зависимости от концентрации MAO.



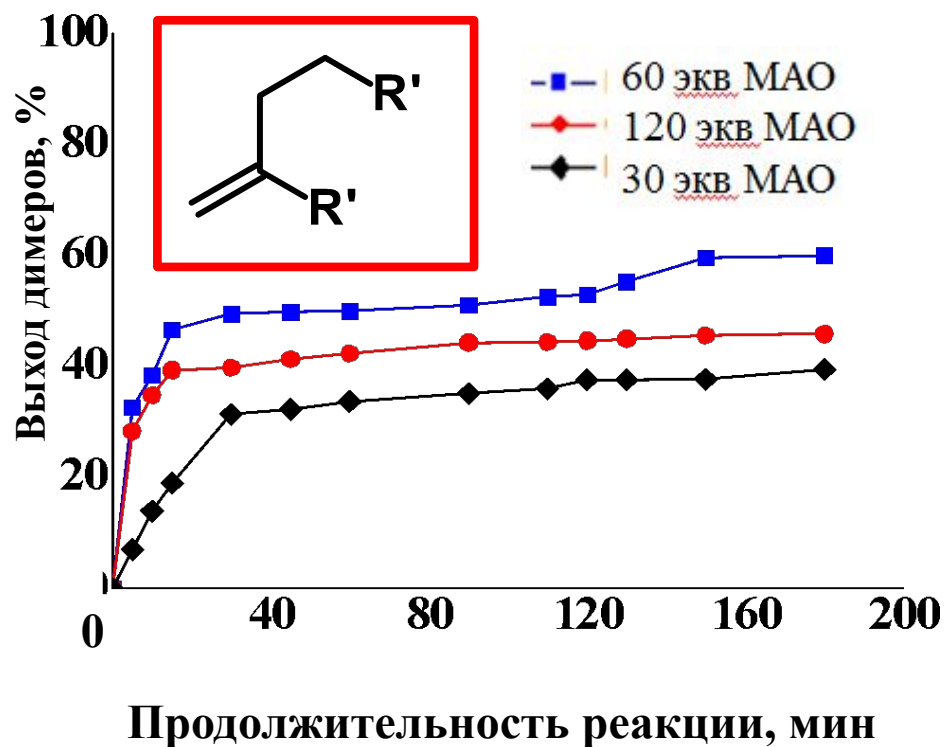
Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы  $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$  в зависимости от концентрации MAO.



# Каталитические системы на основе $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ и $\text{XAlBu}^i_2$ ( $\text{X}=\text{H}, \text{Bu}^i$ )

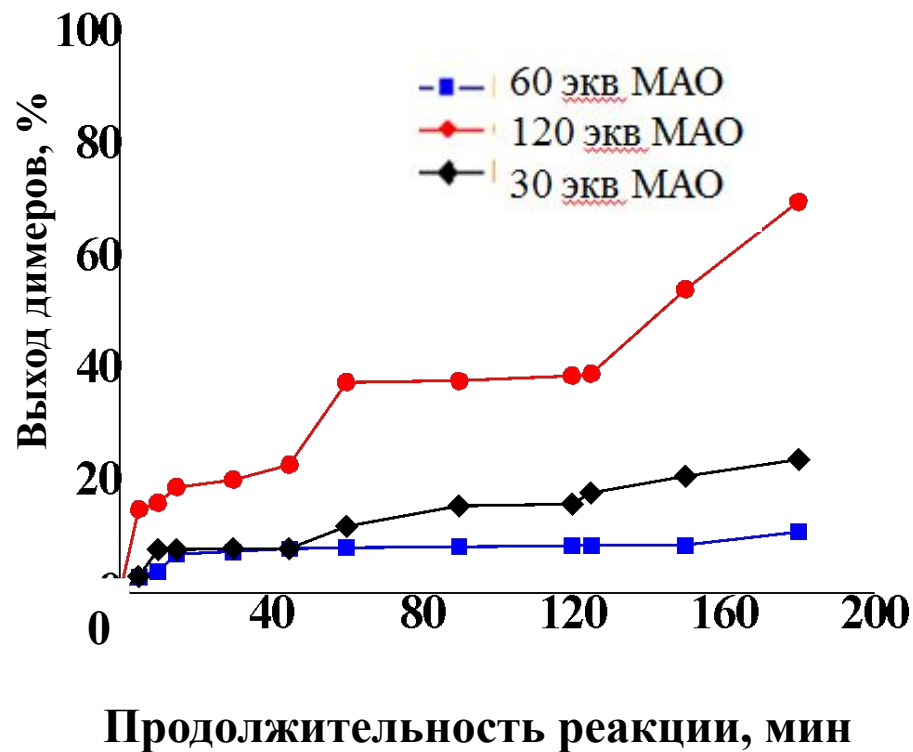
Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы

$\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_3$  в зависимости от MAO.

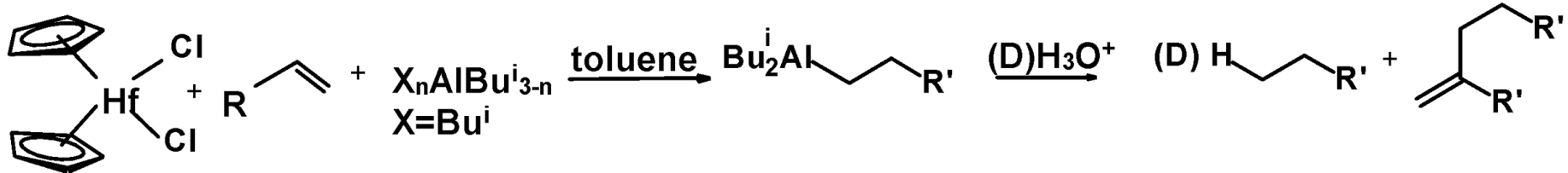


Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы

$\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2\text{-HAlBu}^i_2$  в зависимости от MAO.

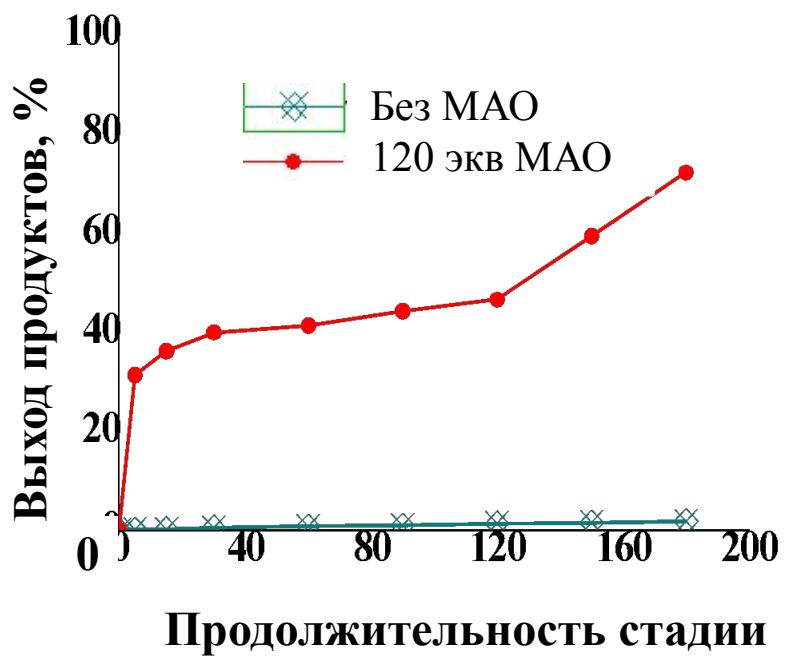


# Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$ , катализируемая $Cp_2HfCl_2$ и MAO

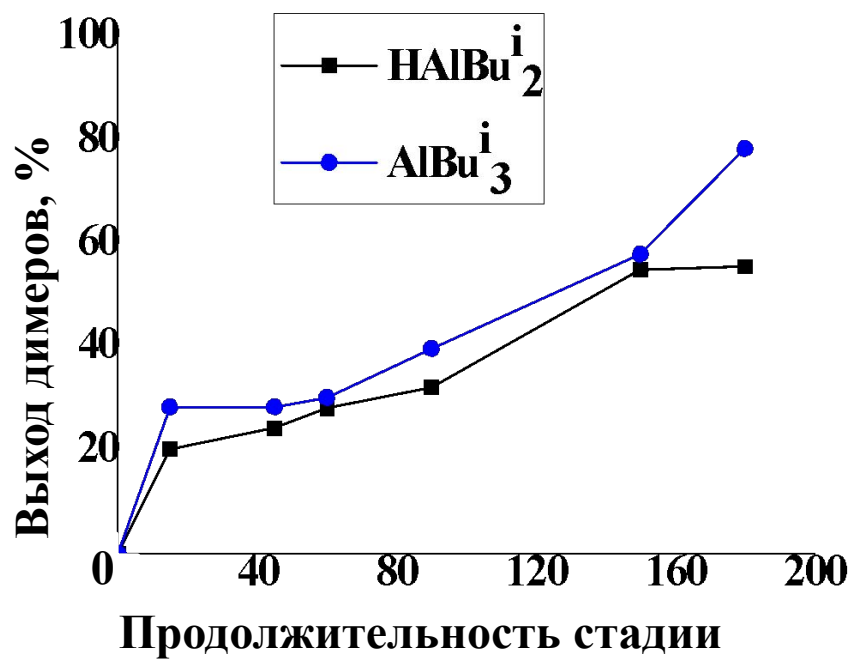


$([Hf]:[alkene-1]:[XAlBu^i_2]:[MAO]) = 1:50:60:240, 3 \text{ ч, } C_6H_5CH_3$

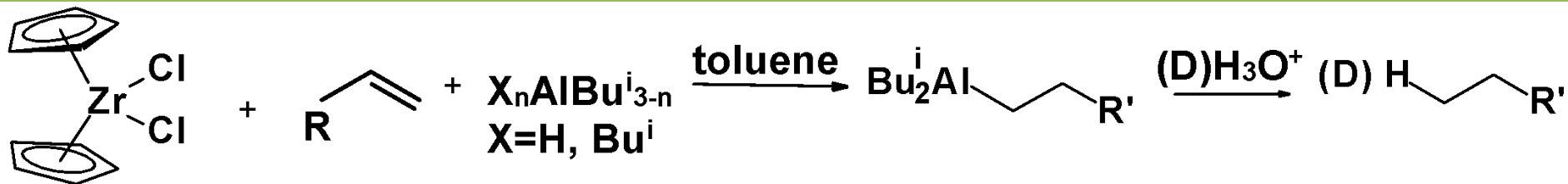
Выход продуктов реакции октена-1 с  $AlBu^i_3$  в присутствии  $Cp_2HfCl_2$ .



Выход продуктов (димеров) реакции октена-1 с  $XAlBu^i_2$  ( $X=H, Bu^i$ ) в присутствии  $Cp_2HfCl_2$  и 240 экв MAO



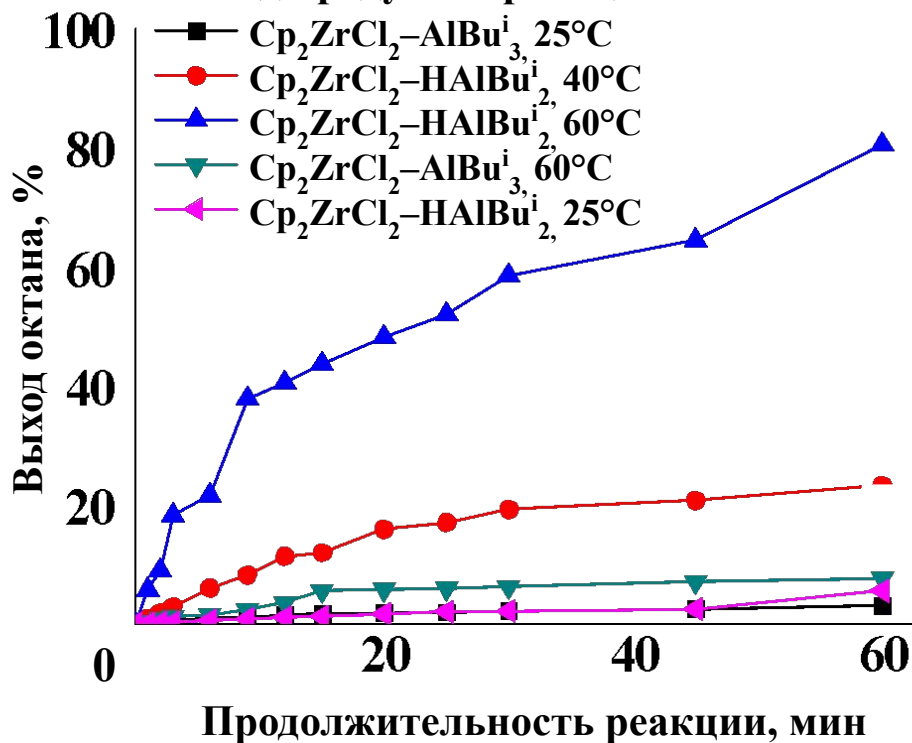
Реакция гидроалюминирования непредельных соединений с помощью  $X_nAlBu^i_{3-n}$  ( $X=H, Bu^i$ ) в присутствии циклопентадиенильных комплексов Zr в зависимости от условий реакции.



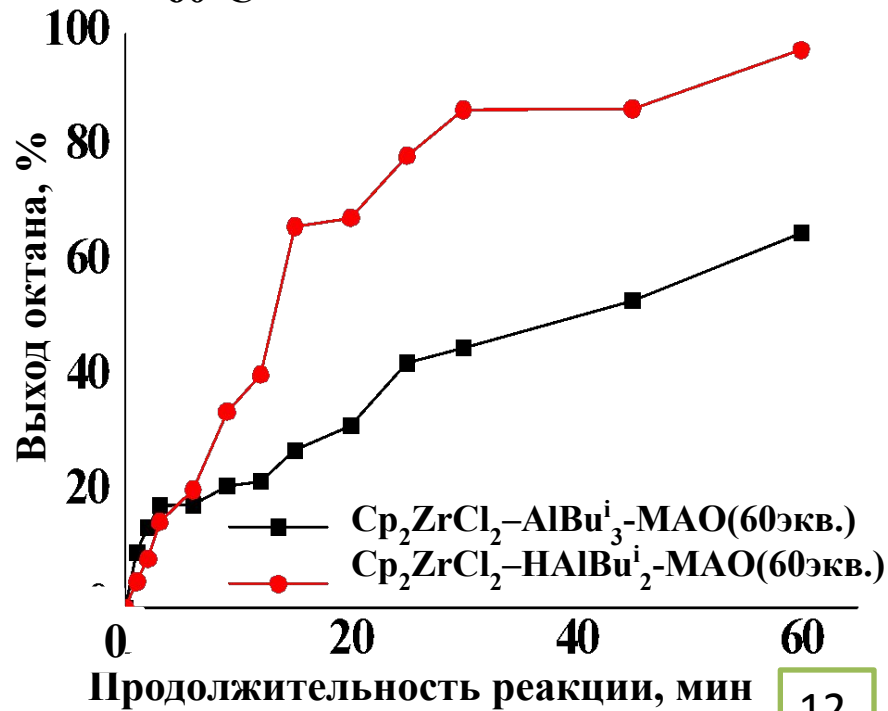
$[\text{Zr}]:[\text{XAlBu}^i_2]:[\text{alkene-1}]:[\text{MAO}]=1:100:100:0-60$

$t= 25, 40, 60^\circ\text{C}$

Выход продуктов реакции октена-1

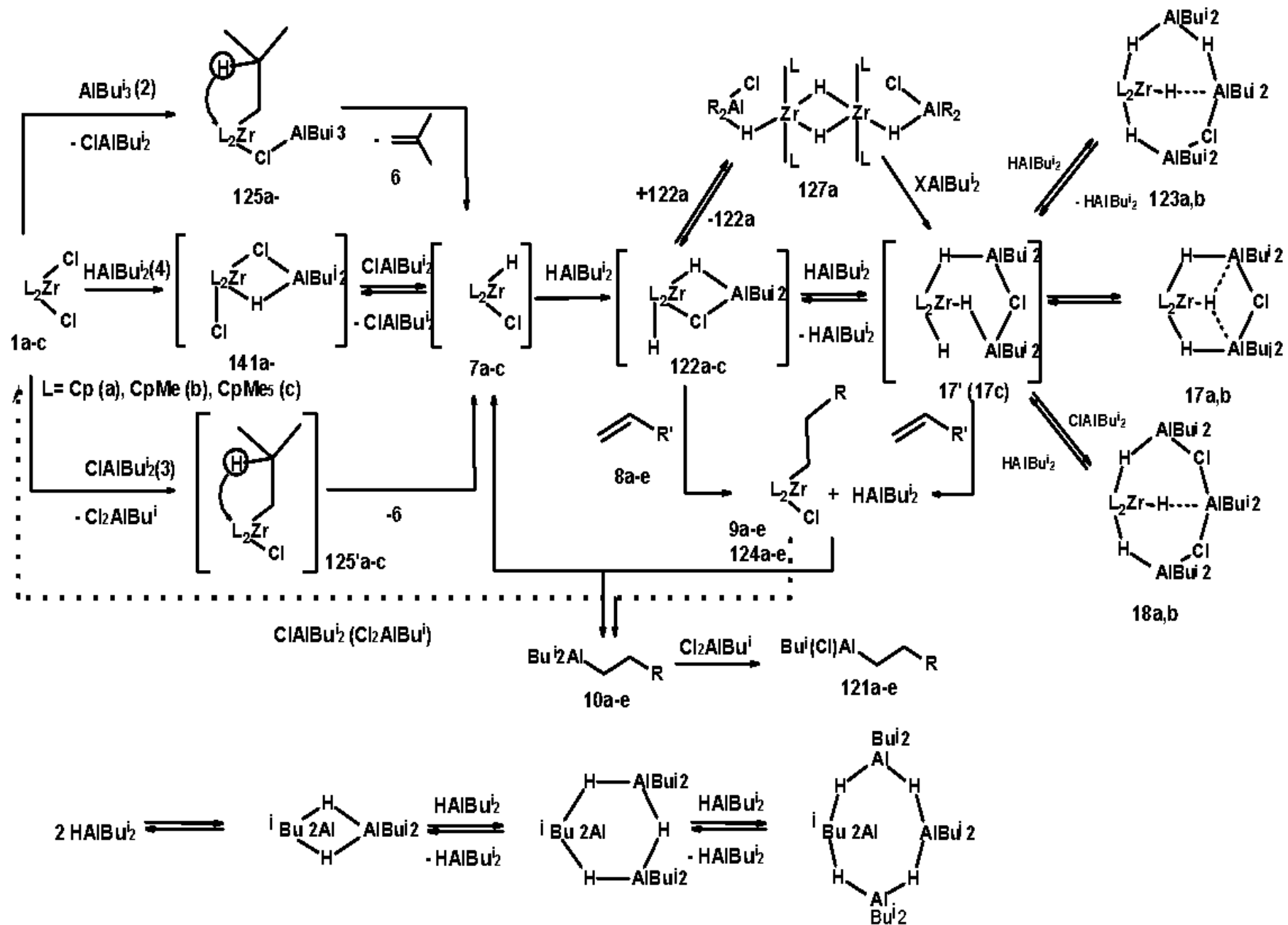


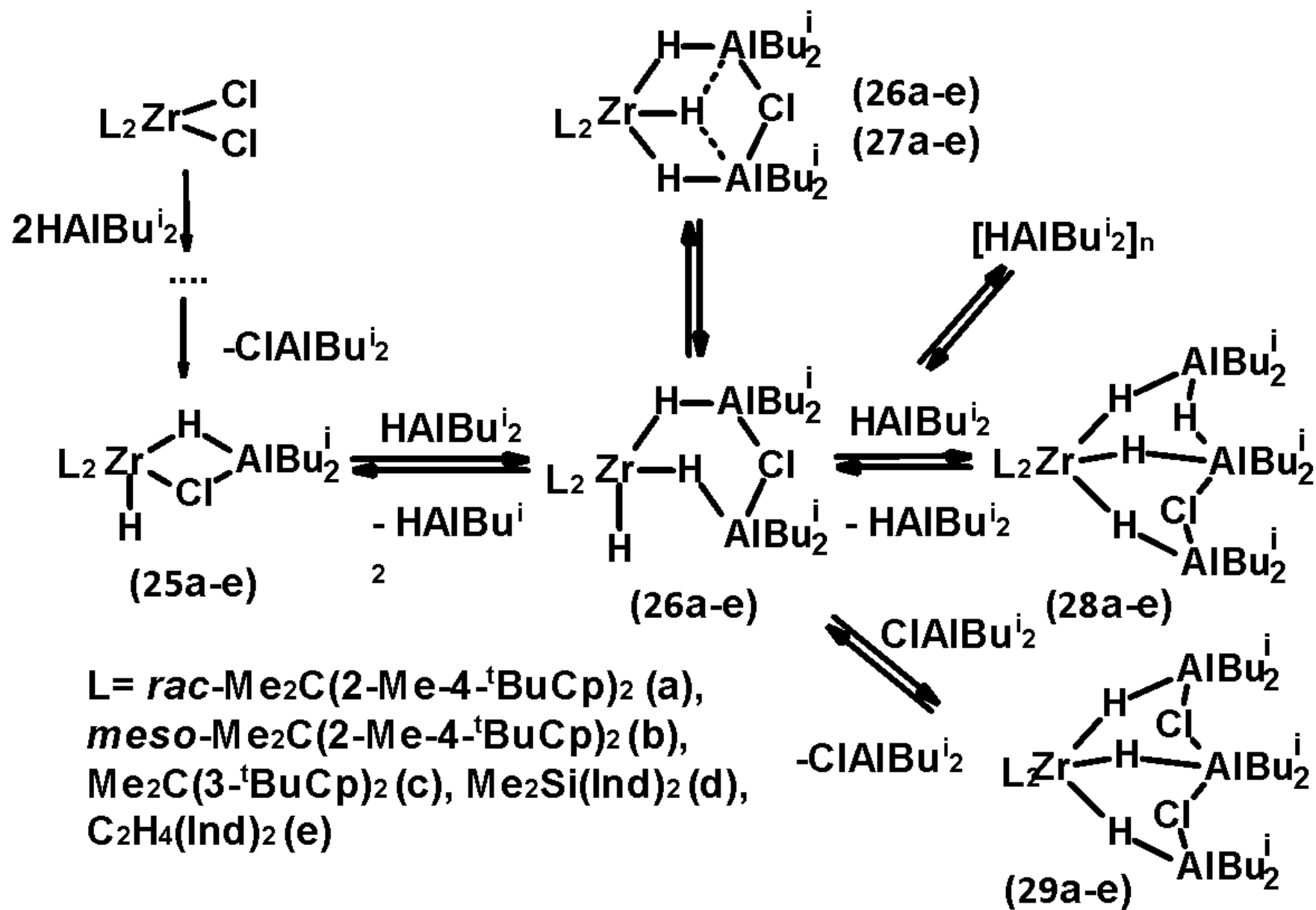
Выход продуктов реакции октена-1 при  $60^\circ\text{C}$



## Выводы

- Установлено, что в реакциях алкенов с изобутилаланами  $XAlBu^i_2$  ( $X=H, Bu^i$ ), катализируемых  $\eta^5$ -комплексами Zr и Hf, могут протекать процессы как гидроалюминирования, так и димеризации  $\alpha$ -олефинов. Каталитическая активность в направлении димеризации повышается при переходе от циклопентаденильных к инденильным лигандам в составе  $\eta^5$ -комплекса Zr.
- Было показано, что метилалюмоксан в составе каталитических систем на основе циклопентаденильных и инденильных комплексов Zr и изобутилаланов  $XAlBu^i_2$  ( $X=H, Bu^i$ ) приводит к ускорению реакции, проходящей с образованием продуктов гидроалюминирования непредельных соединений и ненасыщенных димеров.
- Выявлено, что при замене атома переходного металла на Hf в составе  $\eta^5$ -комплекса каталитическая система становится неактивной по отношению к алкену. Применение избытка MAO (120-240 экв) активизирует данные системы с преобладанием направления димеризации алкена-1.
- Показано, что увеличение содержания исходных субстратов (алкена и изобутилаланов) по отношению к Zr приводит к уменьшению каталитической активности системы. Повышение температуры в данных условиях приводит к преобладанию продуктов гидроалюминирования. Добавление MAO при повышенной температуре ускоряет реакцию гидроалюминирования (выход октана до 98% за 1 час).





# Структура MAO

$$M_w \approx 700-20000$$

г/моль

(Sinn H., 1995;  
Stellbrink J., 2007)

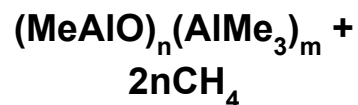
Теоретическое  
моделирование

(Zakharov I.I., 1999;  
Zurek E., 2004;  
Zurek E., 2014;  
Linnolahti M., 2014;  
Linnolahti M., 2015)

$$V_h \approx 2720-3490$$

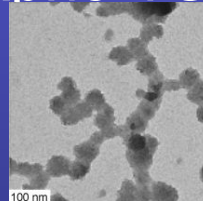
Å<sup>3</sup>

(Eilertsen J.L., 2004;  
Rocchigiani L., 2013)



ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al

Крио-ТЭМ



(Zijlstra H.S., 2015)

МС:

ионные пары  
[Me<sub>2</sub>Al][(MeAlO)<sub>x</sub>  
(AlMe<sub>3</sub>)<sub>y</sub>Me]  
(Trefz T.K., 2013)



H. Sinn

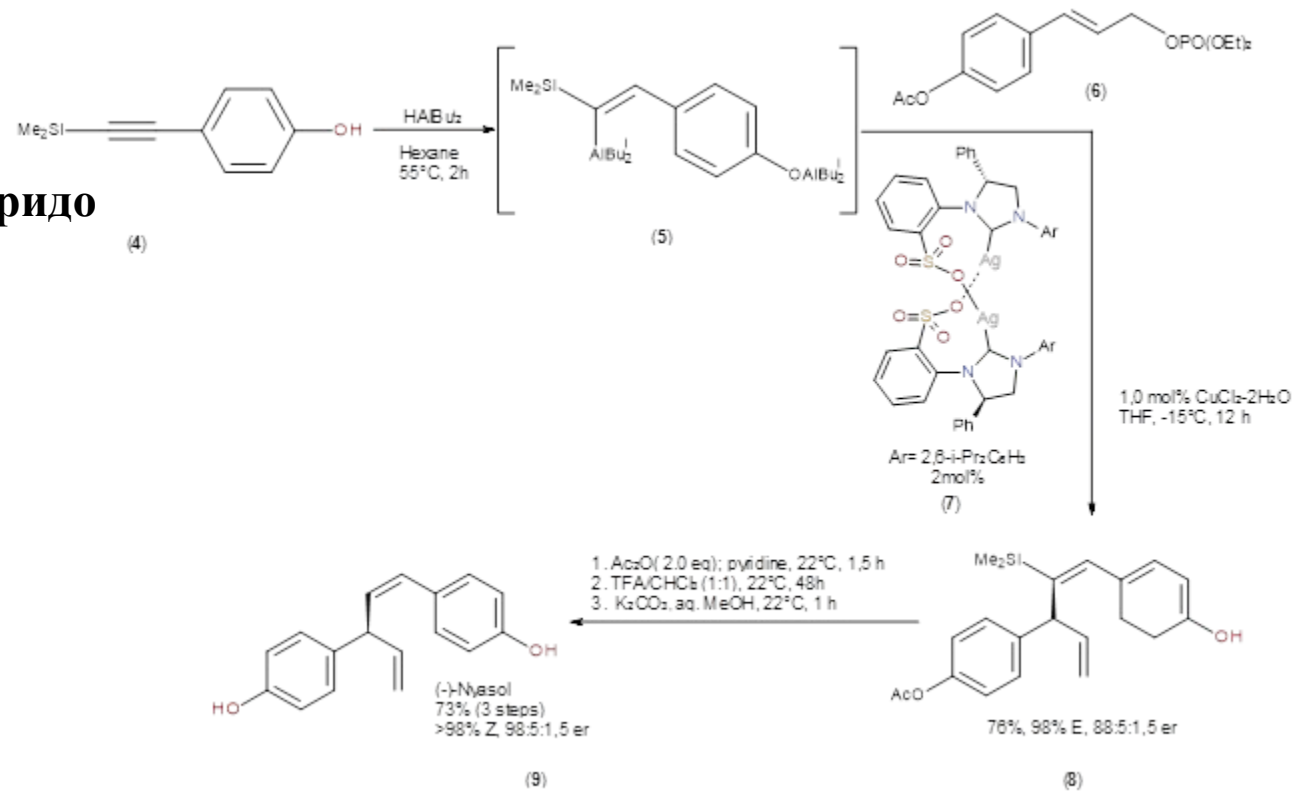


W. Kaminsky

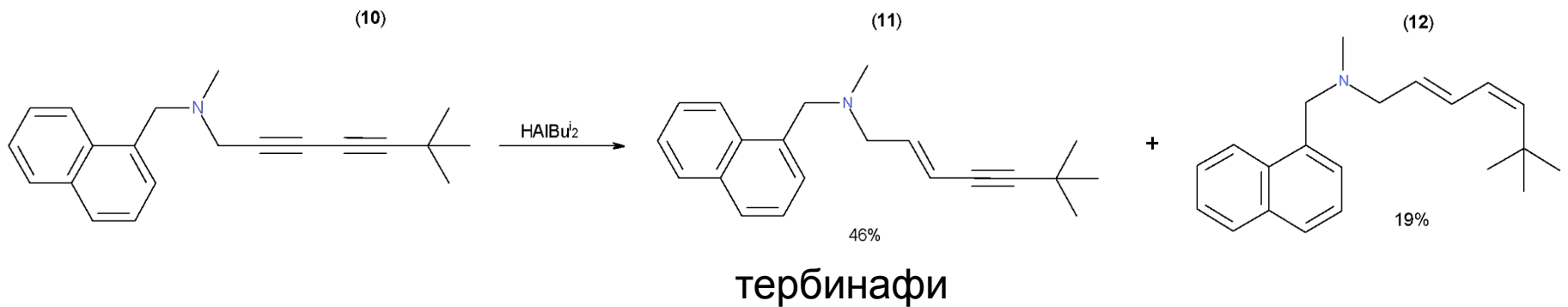
1976 г., (MAO =  
[-Al(CH<sub>3</sub>)O-]<sub>n</sub> (n= 4-30)  
+ 30%AlMe<sub>3</sub>)



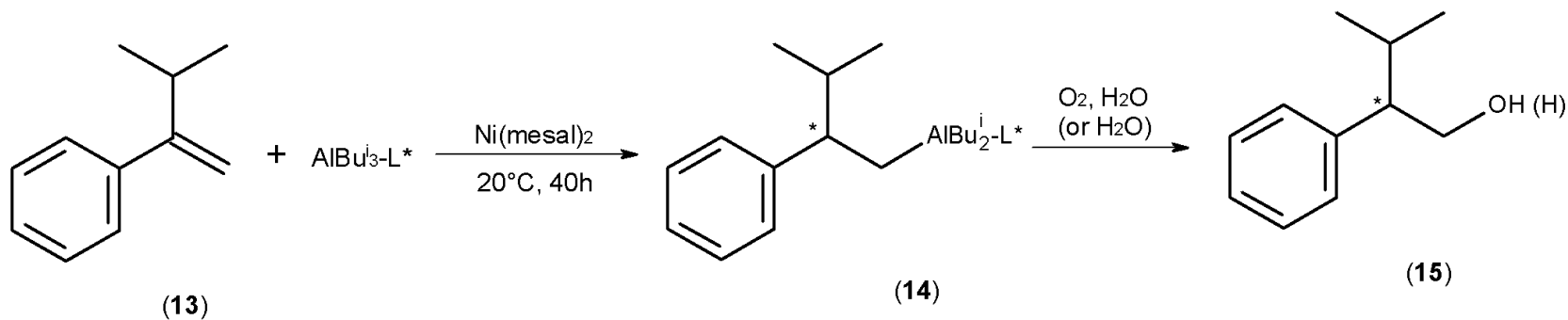
**Ховейда сообщил о применении реакций силилацетиленов (4) с диизобутилалюминийгидридом в энантиоселективном синтезе (-)-nyasol**



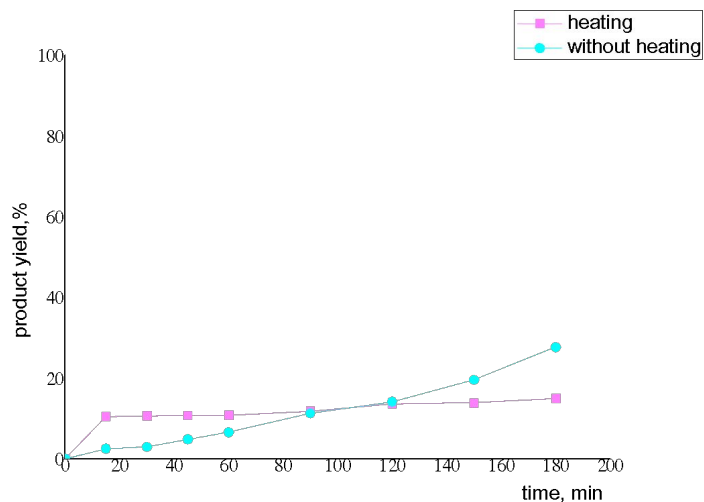
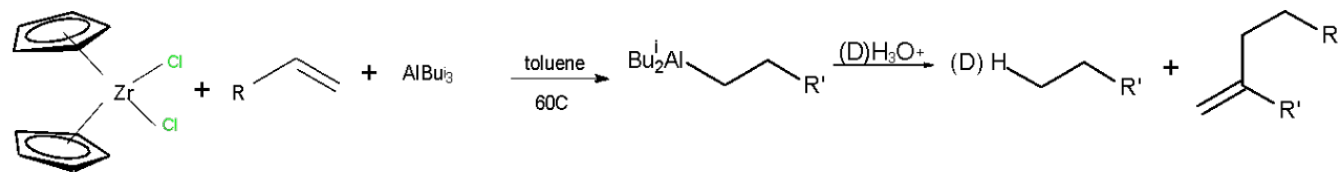
**Важным применением транс-гидроалюминирования является получение мощного противогрибкового тербинафина**



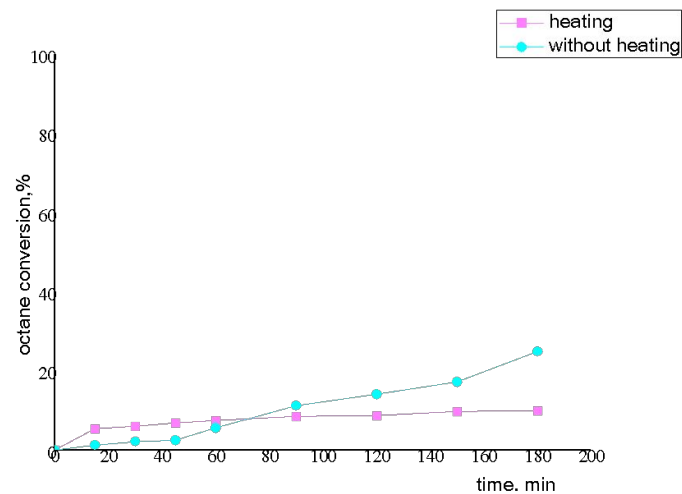
**В присутствии Ni(mesal)<sub>2</sub> (mesal= метилсалицилат) приводят к оптически активным триалкилаланам и затем, после окисления или гидролиза - к оптически активным спиртам или углеводородам:**



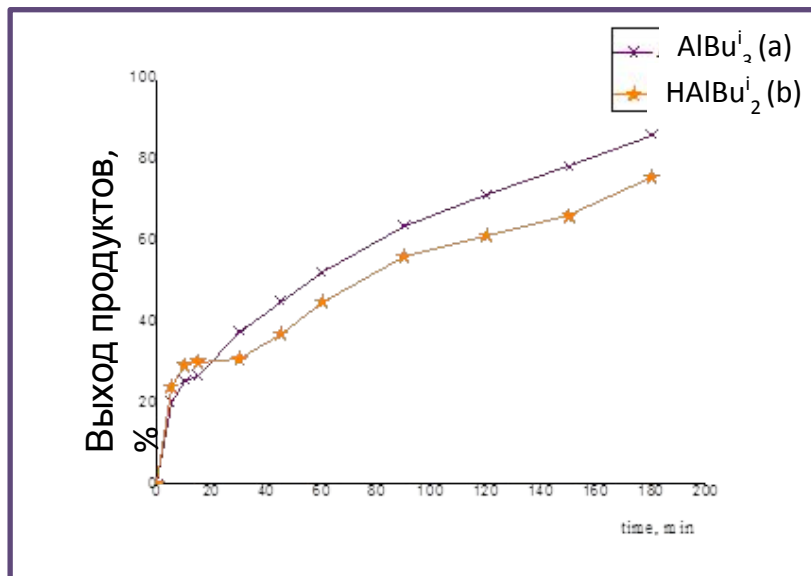
# Реакция гидроалюминирования непредельных соединений с помощью $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_3$ и MAO при нагреве. ( $[\text{Zr}]:[\text{alkene-1}]:[\text{AlBu}^i_3]= 1:100:120$ , 3 ч, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ )



Выход продуктов реакции октена-1 с  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_3$

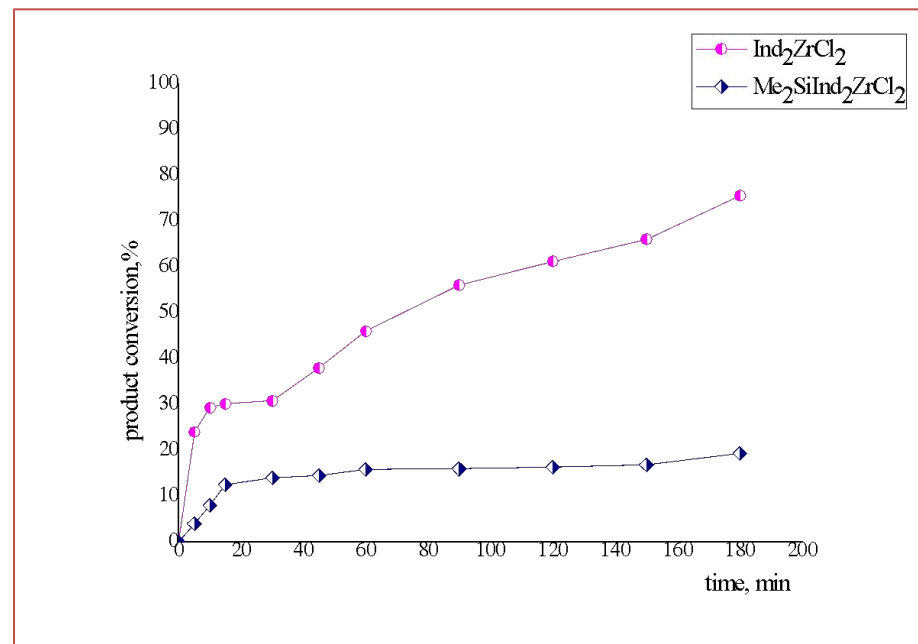
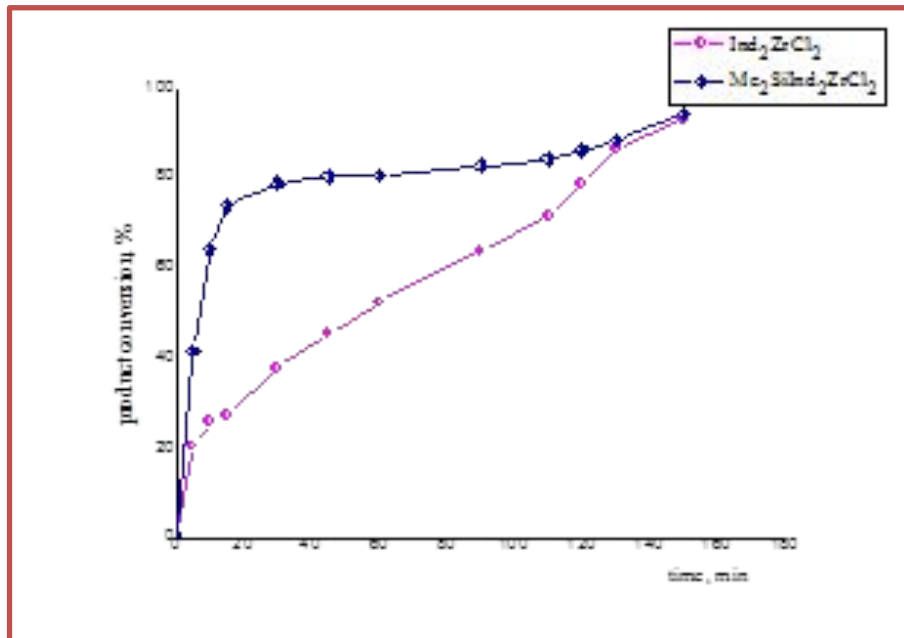


Выход октана реакции октена-1 с  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}^i_3$



Выход продуктов гидроалюминирования октена-1 в присутствии системы на основе  $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$  и 60 экв MAO в присутствии  $\text{AlBu}_3^i$  (a) или  $\text{HAIBu}_2^i$  (b).

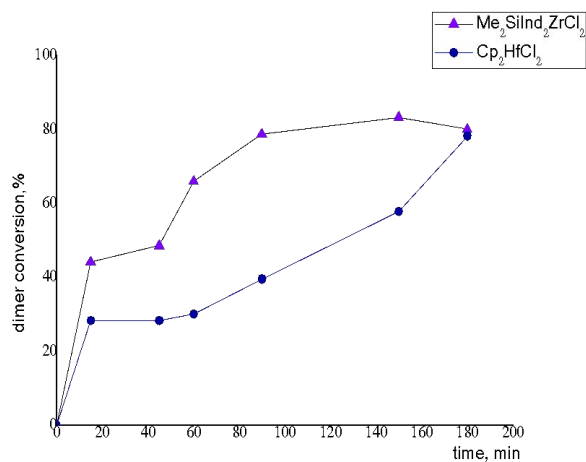
## Сравнение каталитических систем на основе Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и Me<sub>2</sub>SiInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> с XAlBui<sub>2</sub> (X=H, Bui)



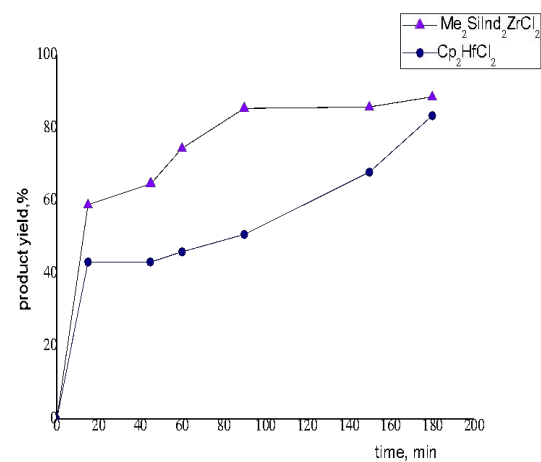
Сравнение каталитических систем на основе Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и Me<sub>2</sub>SiInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> с AlBu<sub>3</sub><sup>i</sup>.

Сравнение каталитических систем на основе Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и Me<sub>2</sub>SiInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> с HAlBu<sub>2</sub><sup>i</sup>.

## Сравнение каталитических систем на основе $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ и $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ с $\text{AlBu}_3^i$



Выход димеров октена-1 в присутствии каталитических систем с  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ – $\text{AlBu}_3^i$  и  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ – $\text{AlBu}_3^i$  в присутствии 240 экв MAO.



Выход продуктов реакции октена-1 с  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ – $\text{AlBu}_3^i$  и  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ – $\text{AlBu}_3^i$  в присутствии 240 экв MAO.