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

ИНЖЕНЕРНЫЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

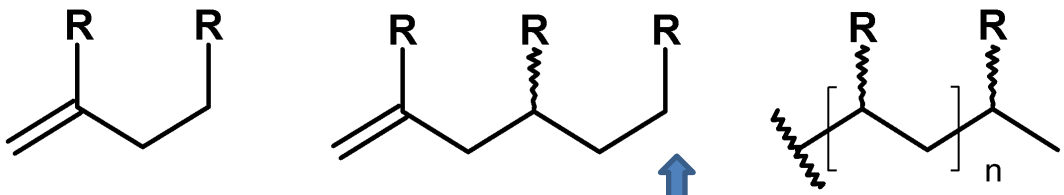
ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

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»

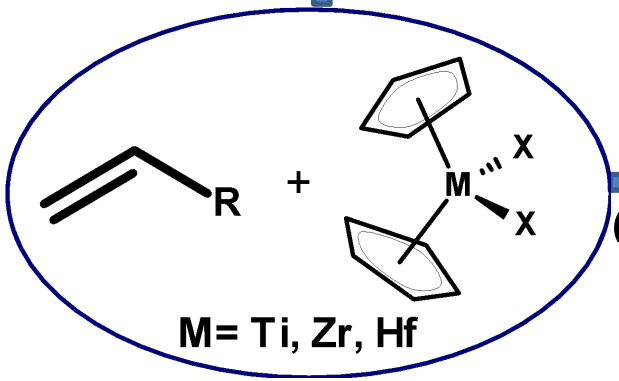
η^5-Комплексы металлов подгруппы Ti в реакциях полимеризации и функционализации алкенов с помощью Al-органических соединений



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

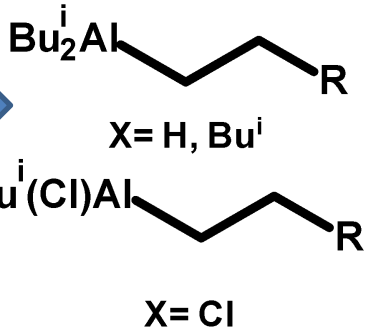
Ziegler K. 1950;
Asinger F. 1967;
Sato F. 1976;
Ashby E. 1979;
Джемилев У.М. 1980;
Negishi E. 1980

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

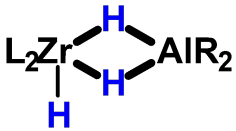


гидрометаллирование

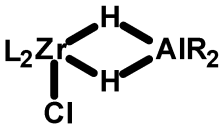
$XAlBu^i_2$
(X = H, Cl, Bu^i)



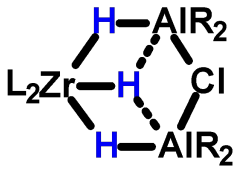
Известные Zr,Al- гидридные комплексы активные интермедиаты реакций гидроалюминирования, олиго- и полимеризации алкенов-1:



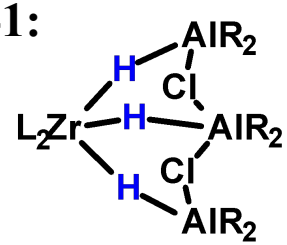
R= Bu^i, L=$Me_2Si(2\text{-}Me_3Si\text{-}4\text{-}Bu^tC_5H_2)_2$, $Me_2Si(3\text{-}Bu^tC_5H_3)_2$



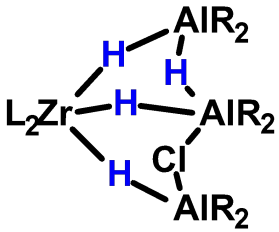
L= $Me_2Si(Ind)_2$, $C_2H_4(Ind)_2$, $C_2H_4(THInd)_2$, $Me_2C(C_5H_4)_2$, $Me_2Si(C_5H_4)_2$, etc.



R= Bu^i, L= Cp, CpMe, Ind;
L_2= *rac*-$Me_2C(Ind)_2$, *rac*-$Me_2Si(Ind)_2$, *rac*-$C_2H_4(Ind)_2$



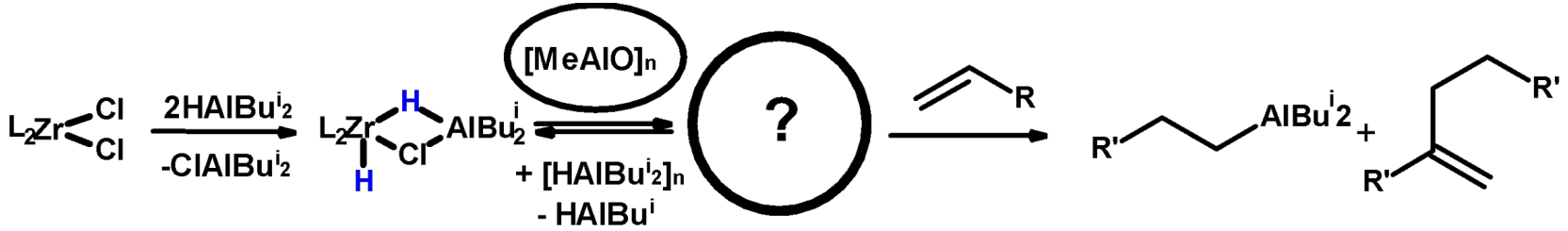
R= Bu^i, Oct^n
L=Cp, $Bu^nC_5H_4$, 1,2-$Me_2C_5H_3$, $Me_3SiC_5H_4$;



R= Bu^i, L=Cp, CpMe

Цель работы

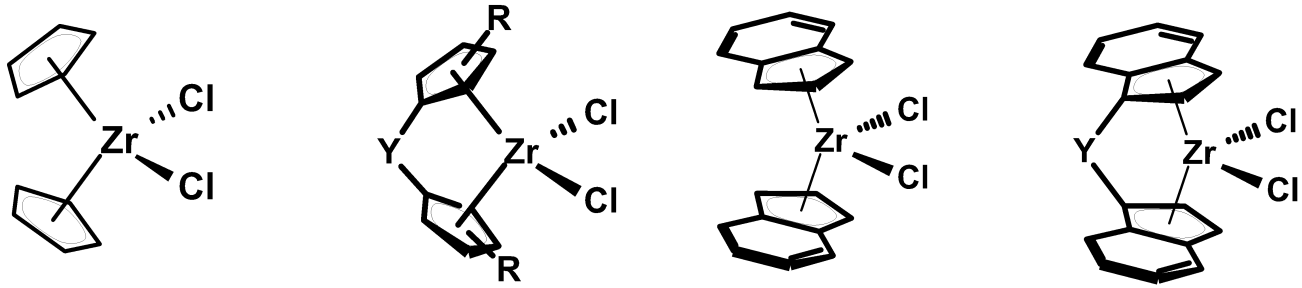
- **изучение реакций алкенов-1 с изобутилаланами $XAlBu^i_2$ (X= H, Bu^i), катализируемых η^5- комплексами атомов переходных металлов IV подгруппы, в присутсвии активатора метилалюмоксана**



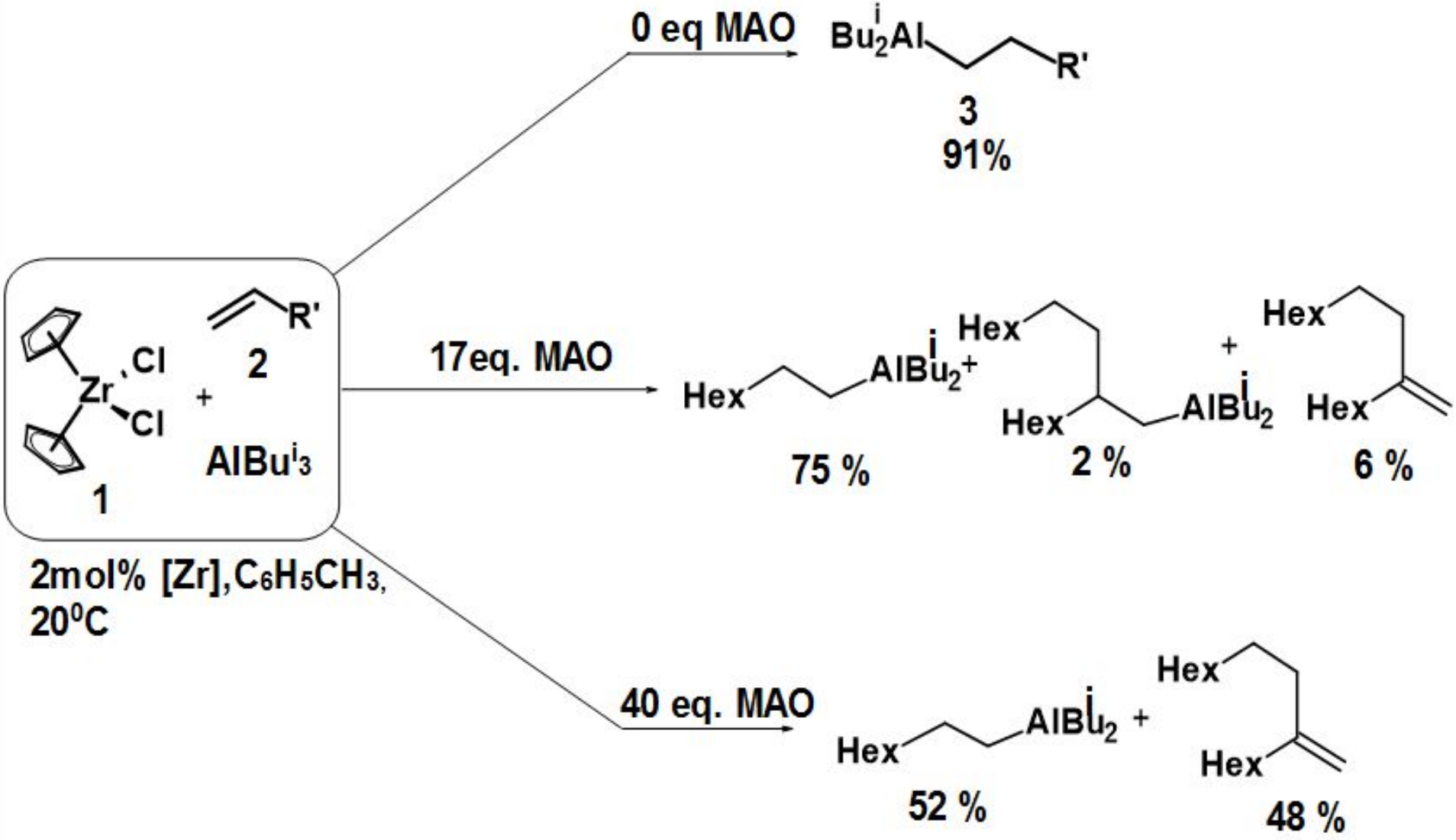
Задачи:

- **изучение хемоселективности реакции алкенов с изобутилаланами $XAlBu^i_2$ (X= H, Bu^i), катализируемых η^5-комплексами Zr и Hf, в присутствии активатора метилалюмоксана.**

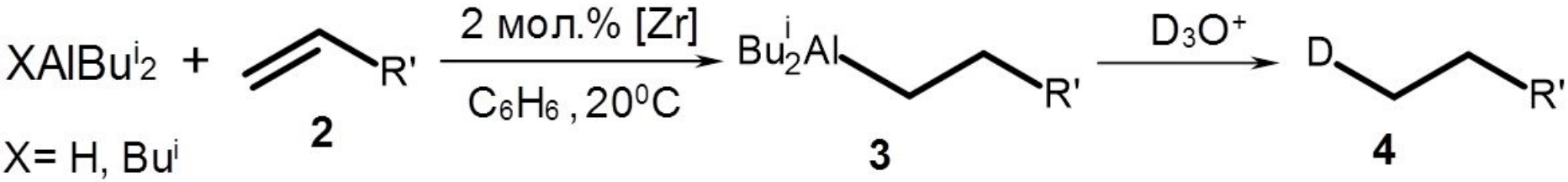
- **Исследование влияния различных факторов – структуры катализатора, АОС, условий реакции на активность и хемоселективность систем L_2ZrCl_2- АОС – МАО-алкен-1.**



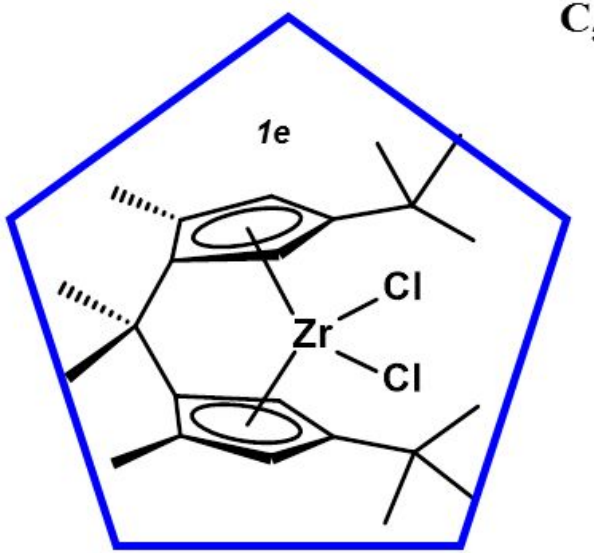
Реакция октена-1 с $AlBu^i_3$, катализируемая Cp_2ZrCl_2 и МАО ([Zr]:[alkene-1]:[$AlBu^i_3$]= 1:50:60, 3 ч, $C_6H_5CH_3$)

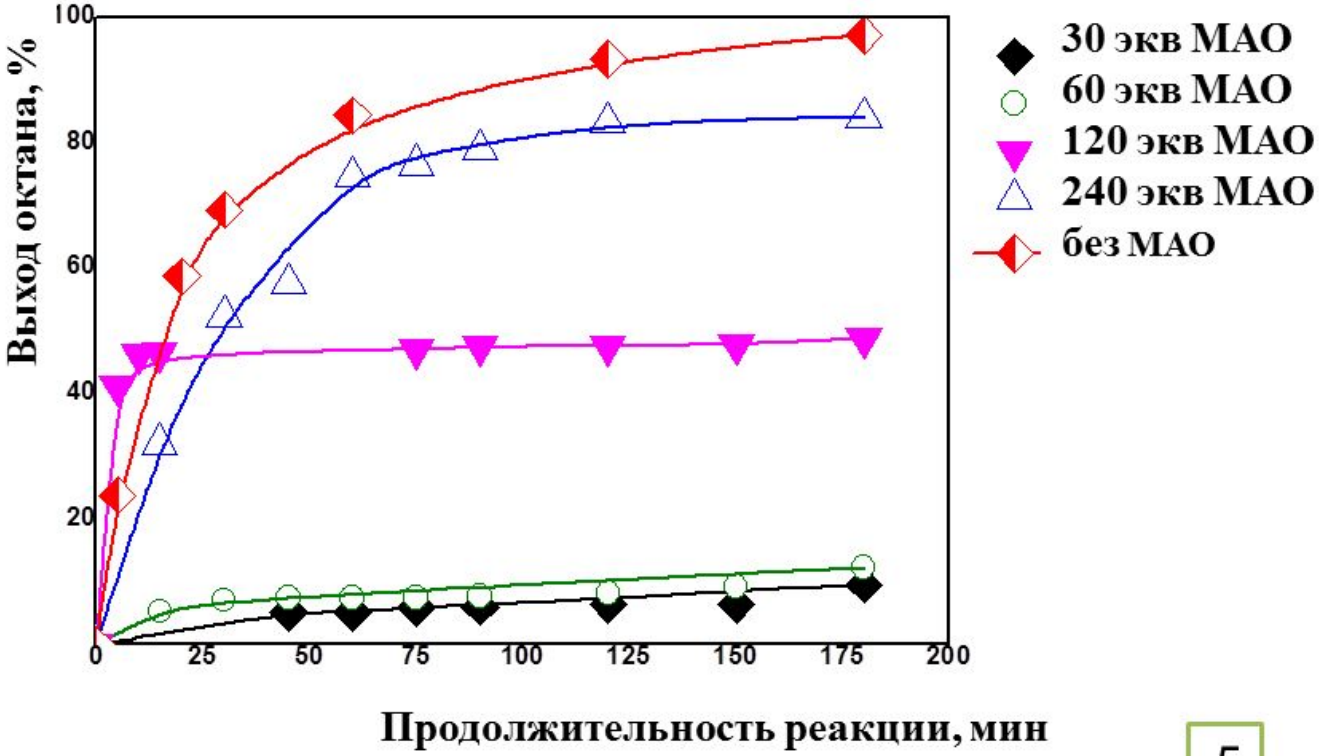


Каталитическое действие *rac*-$Me_2C(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}Bu^t\text{-}C_5H_2)_2ZrCl_2$ в реакции гидроалюминирования алкенов

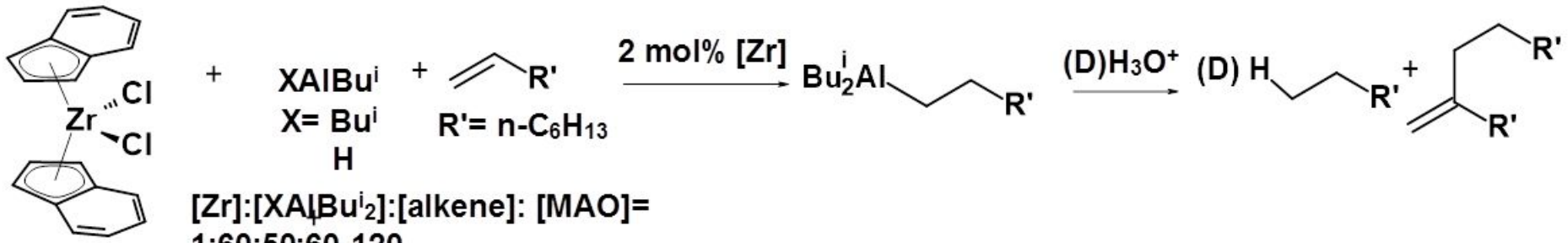


Выход продуктов реакции гидроалюминирования октена-1 в каталитической системе *rac*-$Me_2C(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}Bu^t\text{-}C_5H_2)_2ZrCl_2$–$HAlBu^i_2$–МАО в толуоле в зависимости от содержания МАО

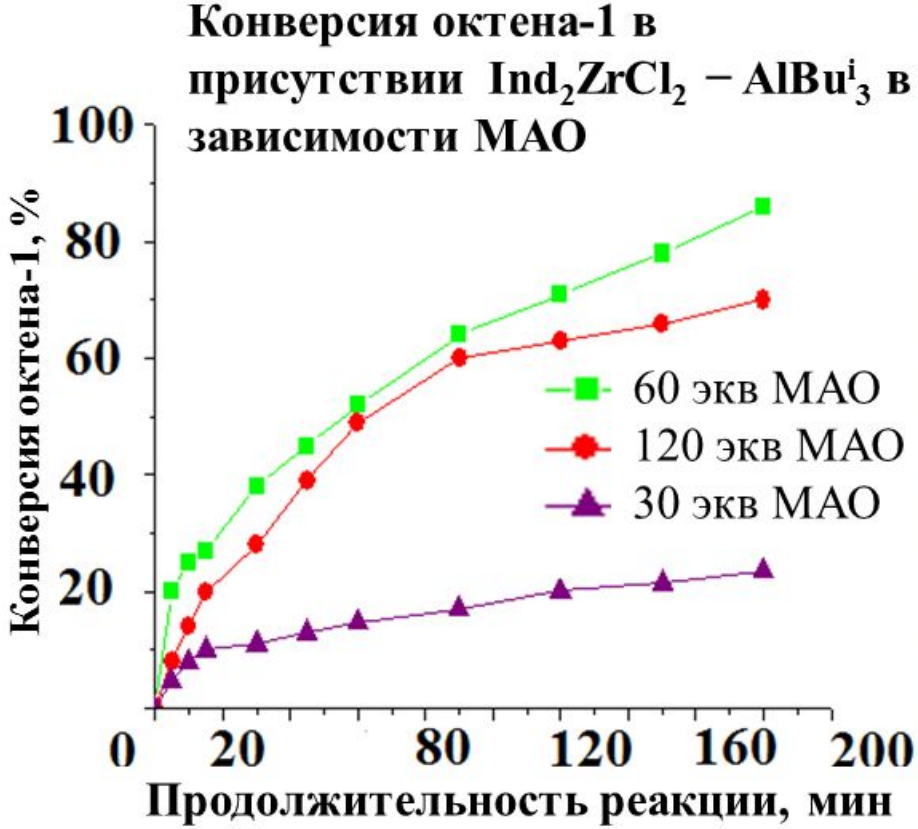


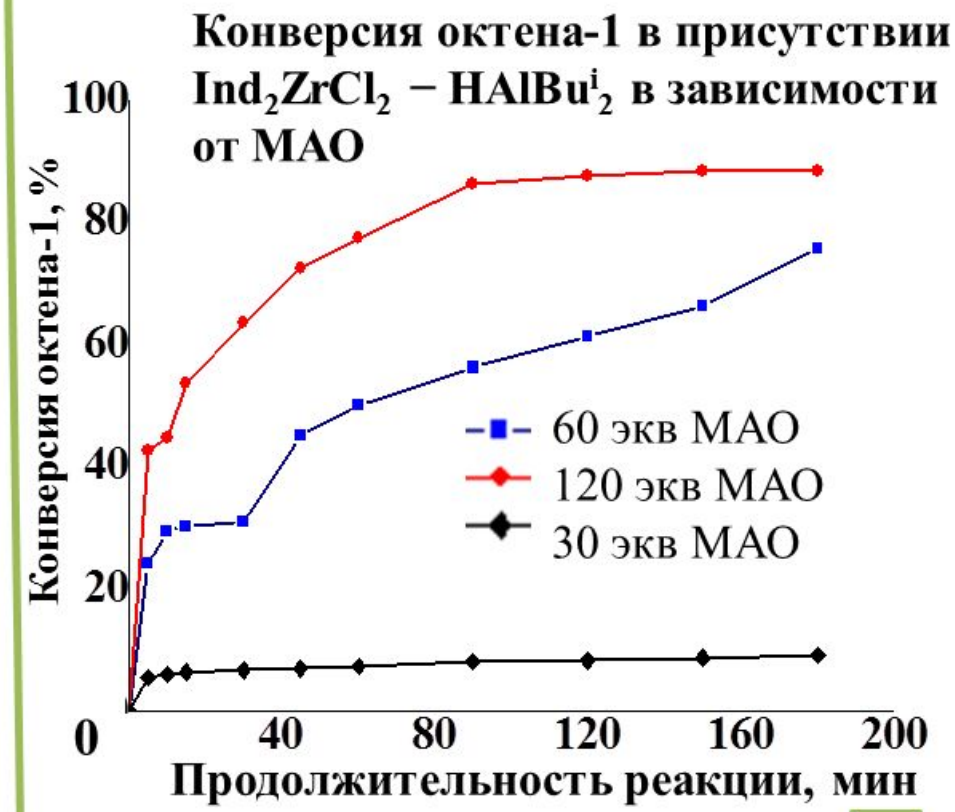


Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$, катализируемая Ind_2ZrCl_2 и МАО ([Zr]:[alkene-1]:[$XAlBu^i_2$]= 1:50:60, 3 ч, $C_6H_5CH_3$)

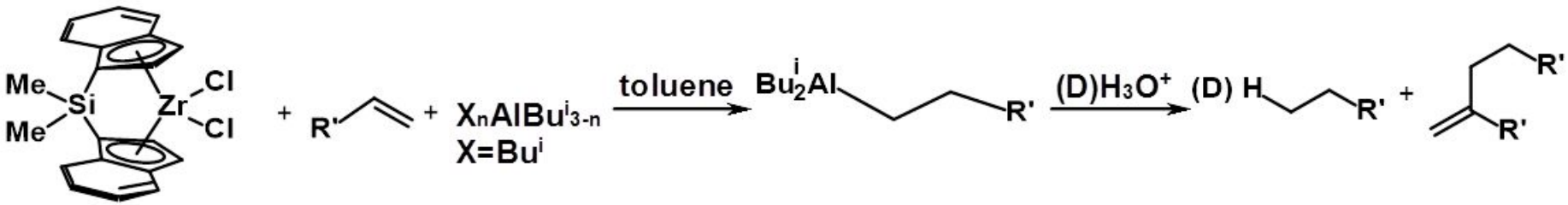


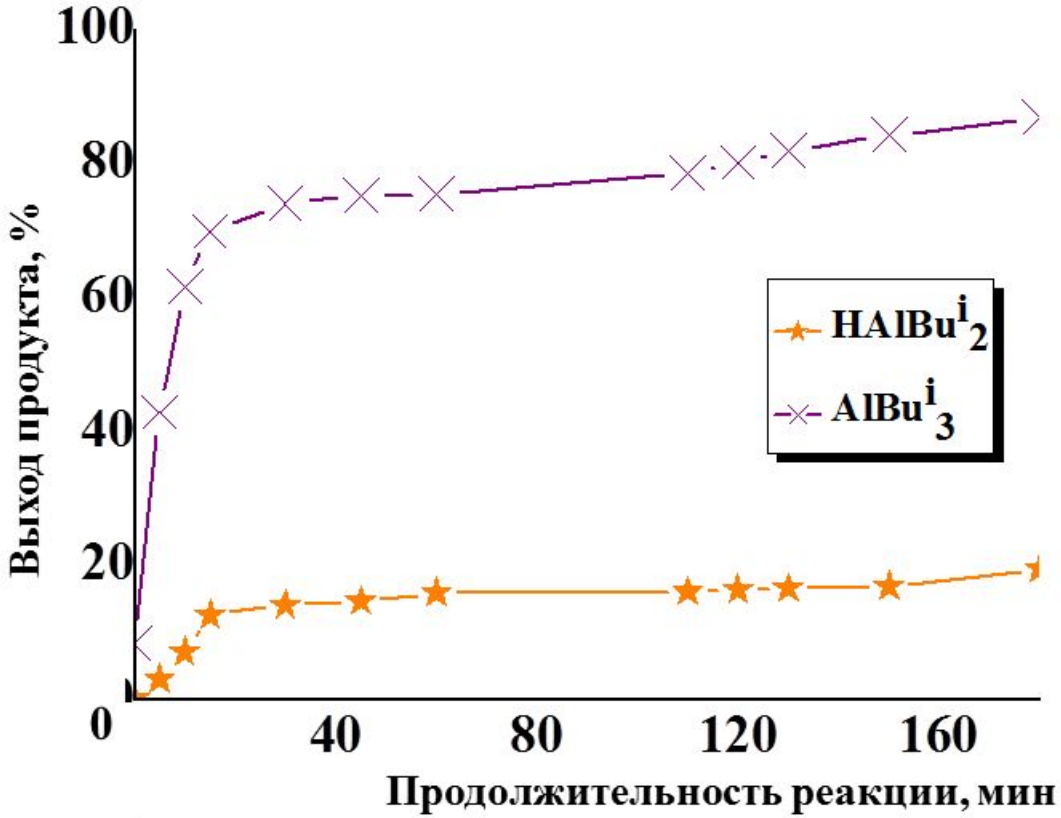
[Zr]:[$XAlBu^i_2$]:[alkene]: [MAO]= 1:60:50:60-120,





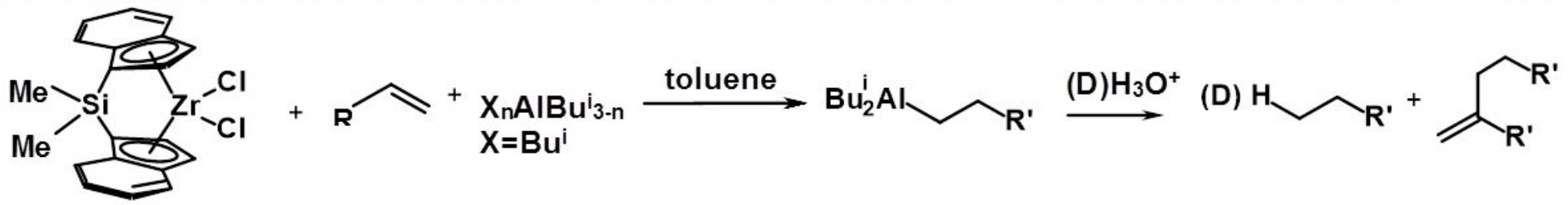
Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$, катализируемая $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ и МАО ([Zr]:[alkene-1]:[$XAlBu^i_2$]= 1:50:60, 3 ч, $C_6H_5CH_3$)



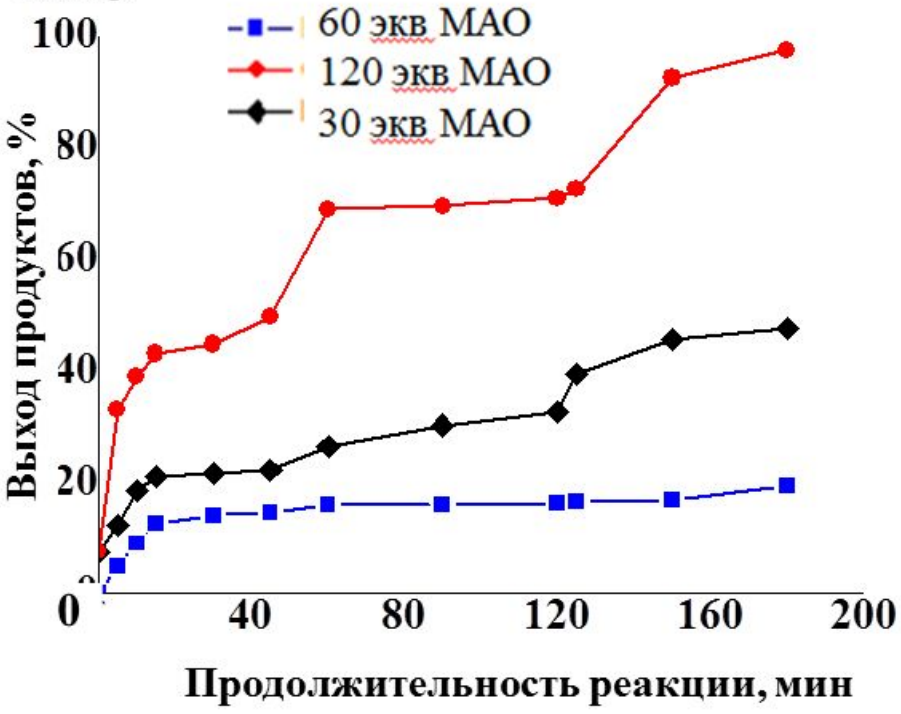


Выход продуктов гидроалюминирования октена-1 в присутствии системы на основе $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ и $XAlBu^i_2$ (X=H, Bu^i) в присутствии 60 экв МАО.

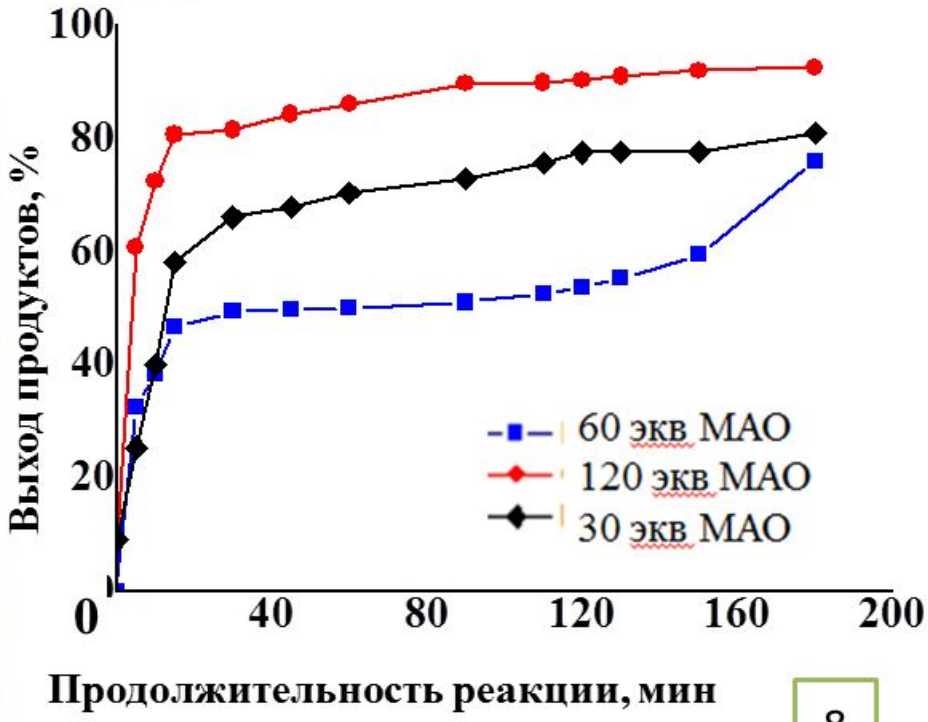
Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$, катализируемая $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ и МАО ([Zr]:[alkene-1]:[$XAlBu^i_2$]= 1:50:60, 3 ч, $C_6H_5CH_3$)



$Me_2SiInd_2ZrCl_2$ – $HAlBu^i_2$ в присутствии МАО

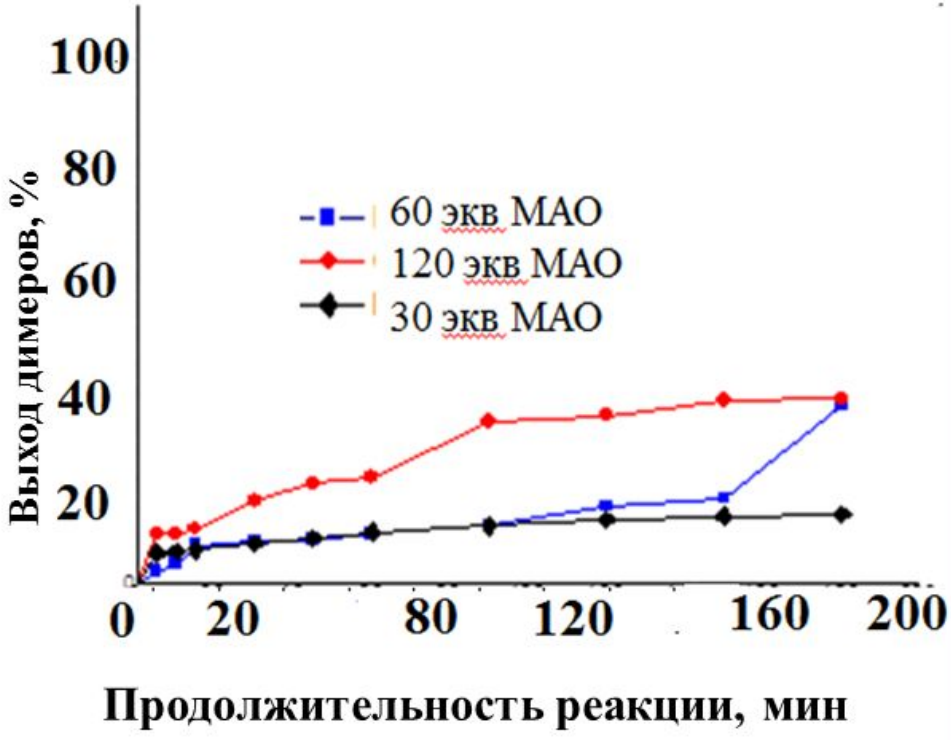


$Me_2SiInd_2ZrCl_2$ – $AlBu^i_3$ в присутствии МАО

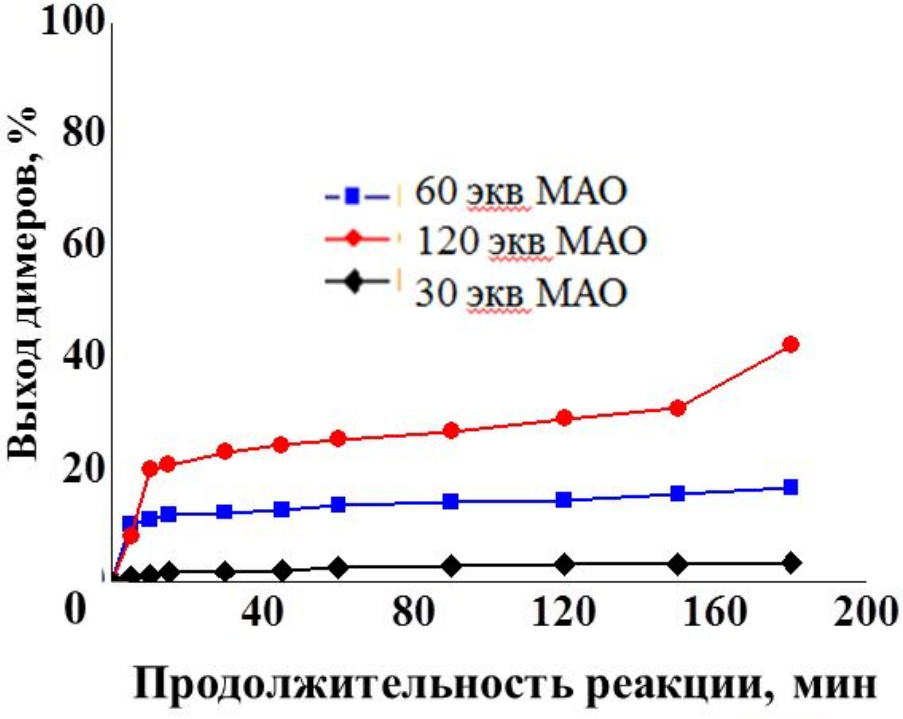


Каталитические системы на основе Ind_2ZrCl_2 и $XAlBu^i_2$ (X=H, Bu^i)

Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы Ind_2ZrCl_2–$AlBu^i_3$ в зависимости от концентрации МАО.

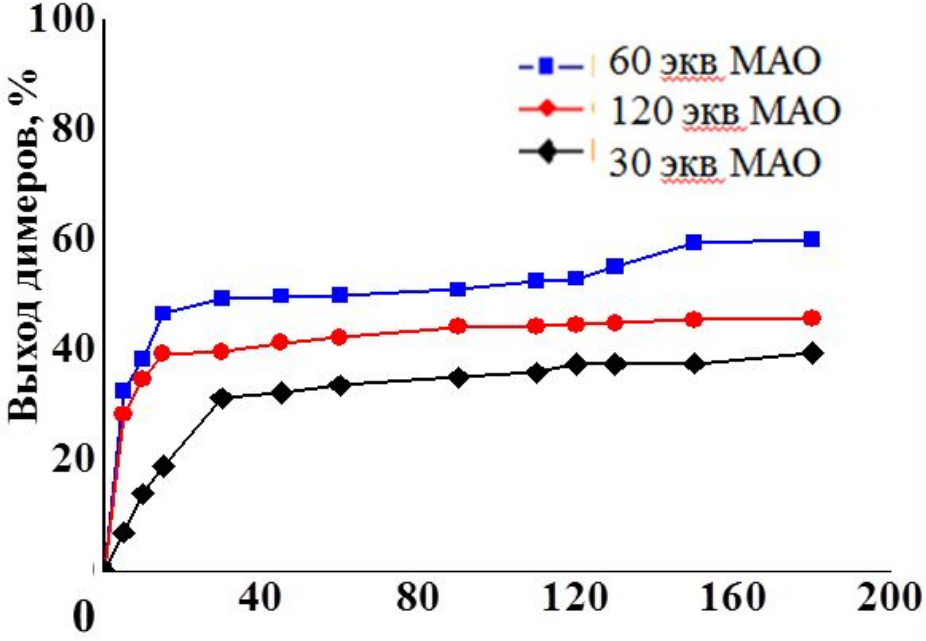


Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы Ind_2ZrCl_2–$HAlBu^i_2$ в зависимости от концентрации МАО.



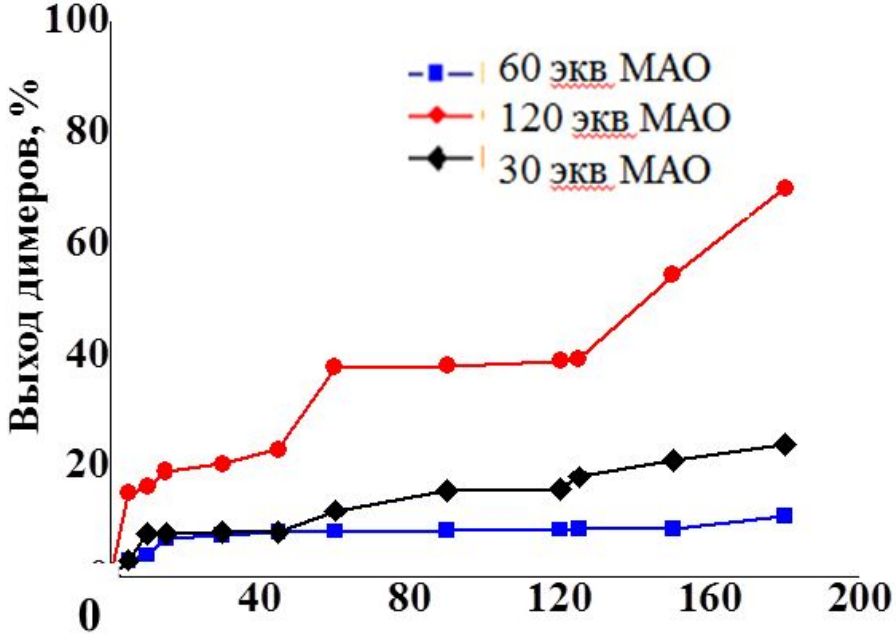
Каталитические системы на основе $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ и $XAlBu^i_2$ (X=H, Bu^i)

Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы $Me_2SiInd_2ZrCl_2$–$AlBu^i_3$ в зависимости от МАО.



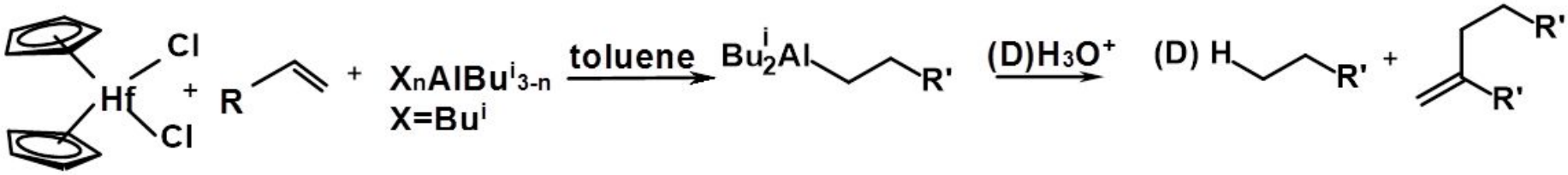
Продолжительность реакции, мин

Выход димеров октена-1 в присутствии каталитической системы $Me_2SiInd_2ZrCl_2$–$HAlBu^i_2$ в зависимости от МАО.

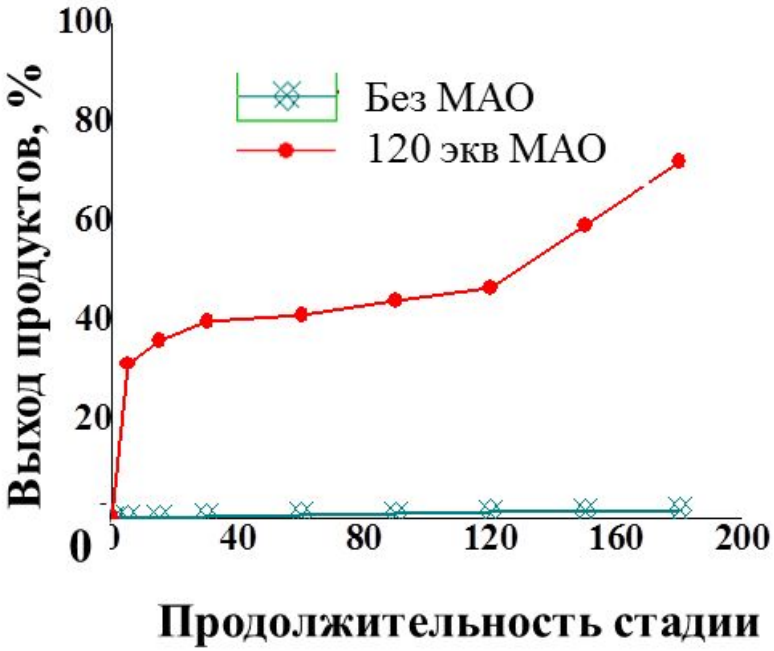


Продолжительность реакции, мин

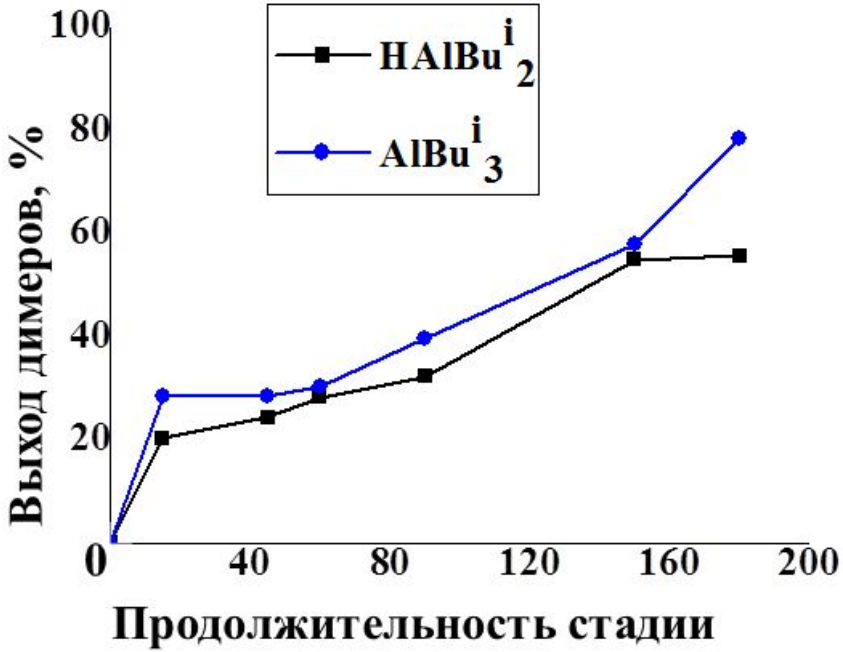
Реакция октена-1 с $XAlBu^i_2$, катализируемая Cp_2HfCl_2 и МАО ([Hf]:[alkene-1]:[$XAlBu^i_2$]:[MAO]= 1:50:60:240, 3 ч, $C_6H_5CH_3$)



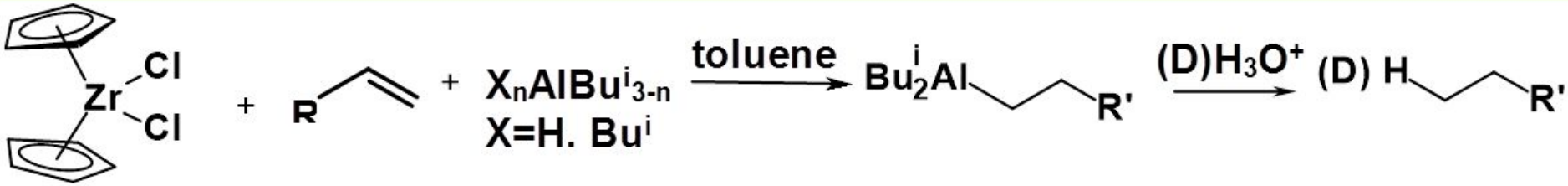
Выход продуктов реакции октена-1 с $AlBu^i_3$ в присутствии Cp_2HfCl_2.



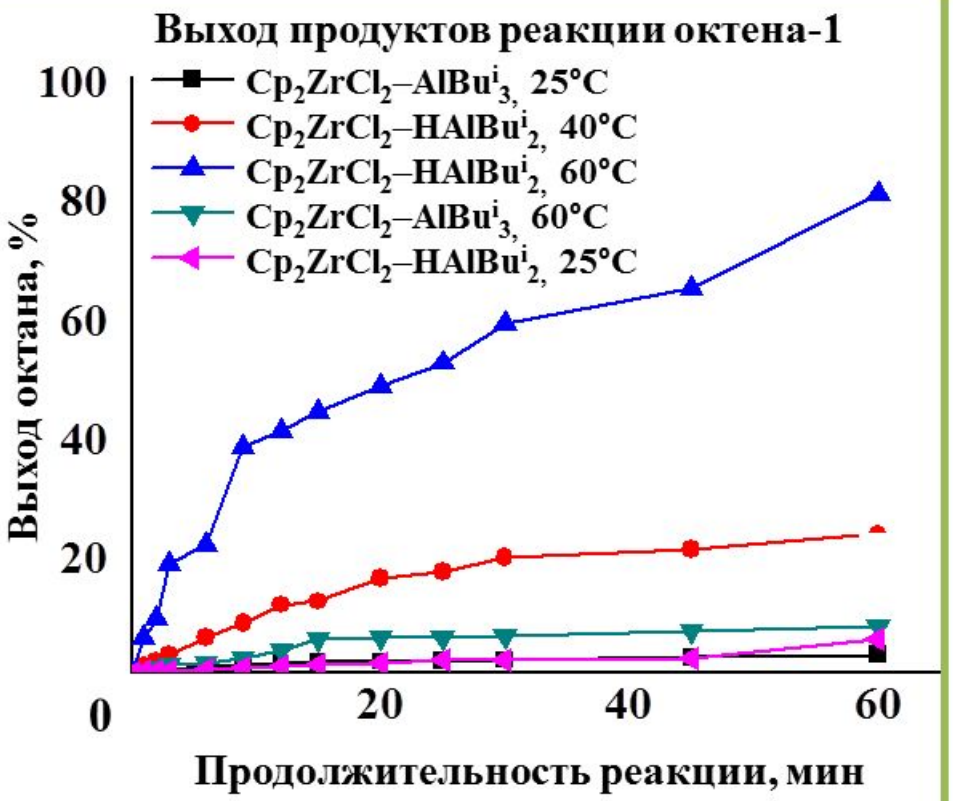
Выход продуктов (димеров) реакции октена-1 с $XAlBu^i_2$ (X=H, Bu^i) в присутствии Cp_2HfCl_2 и 240 экв МАО

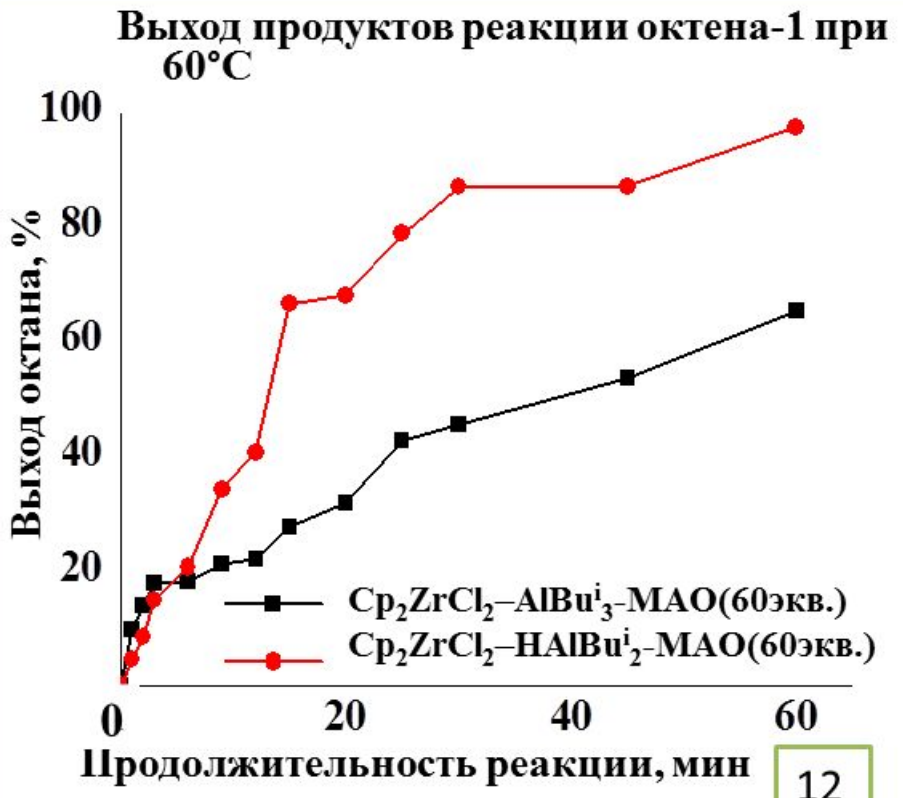


Реакция гидроалюминирования непредельных соединений с помощью $X_nAlBu^i_{3-n}$ (X= H, Bu^i) в присутствии циклопентадиенильных комплексов Zr в зависимости от условий реакции.



[Zr]:[$XAlBu^i_2$]:[alkene-1]:[MAO]=1:100:100:0-60
t= 25, 40, 60°C





Выводы

- **Установлено, что в реакциях алкенов с изобутилаланами $XAlBu^i_2$ (X= H, Bu^i), катализируемых η^5-комплексами Zr и Hf, могут протекать процессы как гидроалюминирования, так и димеризации α-олефинов. Каталитическая активность в направлении димеризации повышается при переходе от циклопентадиенильных к инденильным лигандам в составе η^5-комплекса Zr.**

- **Было показано, что метилалюмоксан в составе каталитических систем на основе циклопентадиенильных 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 η^5-комплекса каталитическая система становится неактивной по отношению к алкену. Применение избытка МАО (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 МАО при повышенной температуре ускоряет реакцию гидроалюминирования (выход октана до 98% за 1 час).**