

# ДИАМИДОАМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИРКОНИЯ $[(ArNCH_2CH_2)_2NH]ZrBn_2$ : СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ВЛИЯНИЕ АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ФРАГМЕНТА Ar НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

© 2025 г. А. М. Поляков\*, А. А. Виноградов, И. Э. Нифантьев, П. В. Ивченко,  
П. Д. Комаров, Г. И. Садртдинова, М. Е. Миняев, Т. И. Самурганова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева РАН, г. Москва, 119991 Россия

\*E-mail: polyakov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 4 декабря 2024 г.

После доработки 29 января 2025 г.

Принята к публикации 30 марта 2025 г.

Новые диамидоаминовые комплексы циркония общей формулы  $[(ArNCH_2CH_2)_2NH]ZrBn_2$  ( $Bn = CH_2Ph$ ), различающиеся числом и положением алкильных заместителей в арильном фрагменте, синтезированы и охарактеризованы методами  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии. С использованием рентгеноструктурного анализа доказана молекулярная структура этих комплексов. Полученные комплексы исследованы в гомогенной полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1 при активации модифицированным метилалюмоксаном (ММАО-12). В сополимеризации этилена с гексеном-1 в присутствии  $H_2$  комплекс  $[((1,2,3,4,5,6,7,8\text{-октагидроантрацен}\text{-9-ил})NCH_2CH_2)_2NH]ZrBn_2$  (**Zr5**) продемонстрировал наиболее выраженный положительный сомономерный эффект; при катализе комплексом  $[(2,4,6\text{-изо-}Pr_3C_6H_2)NCH_2CH_2)_2NH]ZrBn_2$  (**Zr2**) была достигнута максимальная степень внедрения гексена-1 в образующийся сополимер<sup>1</sup>.

**Ключевые слова:** пост-металлоценовые катализаторы, комплексы циркония, полиолефины, координационная полимеризация, полиэтилен (ПЭ)

DOI: 10.31857/S0028242125010021, EDN: LKYQQV

Полиолефины были и остаются наиболее массовым типом пластиков [1], объем мирового производства которых превышает 200 млн т в год [2]. Массовые марки полиолефинов производят начиная с 50-х гг. 20 в. с использованием титан-магниевых катализаторов Циглера–Натты (ЦНК) и хромовых катализаторов [1, 3]. Несмотря на длительный период успешного применения традиционных гетерогенных катализаторов в нефтехимической промышленности, данные о химической природе и свойствах активных центров в этих катализаторах неполны [4, 5], оптимизация существующих и разработка новых катализитических систем зачастую носит эмпирический характер.

Одноцентровые катализаторы на основе комплексов металлов IV группы (Ti, Zr и Hf) — так называемые металлоценовые (содержащие  $\eta^5$ -связанные лиганды цикlopентадиенильного типа) [1, 4, 6] и пост-металлоценовые (как правило, содержат хелатирующие лиганды с донорными атомами N, O, S) [7] — принципиально отличаются от традиционных ЦНК и хромовых катализаторов однородностью активных центров. С одной стороны, подобное свойство обеспечивает однородность микроструктуры полиолефинов, особенно важную при получении сополимеров на основе этилена [6] — линейных полиэтиленов (ПЭ) низкой и средней плотности, и непосредственно влияющую на физико-меха-

<sup>1</sup> Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242125010021

нические свойства пластиков и изделий на их основе [8]. С другой стороны, разработанная к настоящему времени механистическая концепция одноцентрового катализа с использованием комплексов IV группы [9, 10] позволяет создавать новые катализитические системы посредством дизайна соответствующих лигандов — прекурсоров.

К настоящему времени разработаны десятки различных типов одноцентровых катализаторов, синтезированы и исследованы тысячи металлокомплексов. В ряду перспективных пост-металлоценовых катализаторов особое внимание привлекли диамидные комплексы Zr(IV). Через этапы малоактивных комплексов  $[ArN(CH_2)_3NAr]ZrBn_2$  [11] и умеренно активных комплексов с лигандами NON- [12, 13], NSN- [14] и NNN-типа [15] исследователи пришли к диамидоаминовым комплексам NNN-типа [16–18]. Характерным примером подобных комплексов является комплекс **Zr1** (рис. 1). Благодаря доступности активного центра и особенностям лигандного окружения этот комплекс оказался способным катализировать сополимеризацию этилена с  $\alpha$ -олефинами (например, гексеном-1) с образованием высокомолекулярных ПЭ с относительно высоким содержанием сомономера. В дальнейшем этот катализатор и его ближайшие структурные аналоги были успешно коммерциализированы в составе двухкомпонентных одноцентровых катализаторов, позволяющих получать бимодальные ПЭ с уникальными физико-механическими характеристиками [19, 20]. Дальнейший дизайн подобных катализаторов не описан в научной периодике, в патентной литературе представлены комплексы на основе лигандов  $[ArN(CH_2)_2]_2NH$ , в кото-

рых Ar представляют собой 1,2,3,4,5-пентаалкилзамещенные фенильные фрагменты [21, 22].

Цель настоящего исследования — изучение влияния заместителей в арильном фрагменте комплексов  $\{[ArN(CH_2)_2]_2NH\}ZrBn_2$  (рис. 1) на их катализитические свойства в гомогенной полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1 при активации модифицированным метилалюмоксаном (ММАО-12). В качестве соединения сравнения был выбран комплекс **Zr1** [20]. Важным критерием при выборе новых лигандов была их синтетическая доступность.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Растворители и реагенты*

Толуол, *n*-гексан очищали кипячением с обратным холодильником над Na/бензофенон-кетилом и перегоняли в атмосфере аргона. Диэтиловый эфир кипятили над NaOH, затем над Na/бензофенон-кетилом и перегоняли в атмосфере аргона. Диэтилентриамин перегоняли над CaH<sub>2</sub> в атмосфере аргона. Гексен-1 перегоняли и хранили над натрием. 1,3,5-Триметилбензол, 1,2,5,6-тетраметилбензол, 1,3,5-триизопропилбензол, *трет*-бутилат натрия, *рац*-BINAP, MMAO-12 (7 мас.%-ный раствор в толуоле), триизобутилалюминий (1 М раствор в *n*-гексане), ZrCl<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, Германия), водород (99,9999%, «Линде Газ Россия», г. Балашиха, РФ), этилен марки 3,5 (99,95%, КНР) использовали без дополнительной очистки. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> [(три(дibenзилиденакетон)дипалладий(0)] был синтезирован по методике, описанной в [23], Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> — по методике из [24].

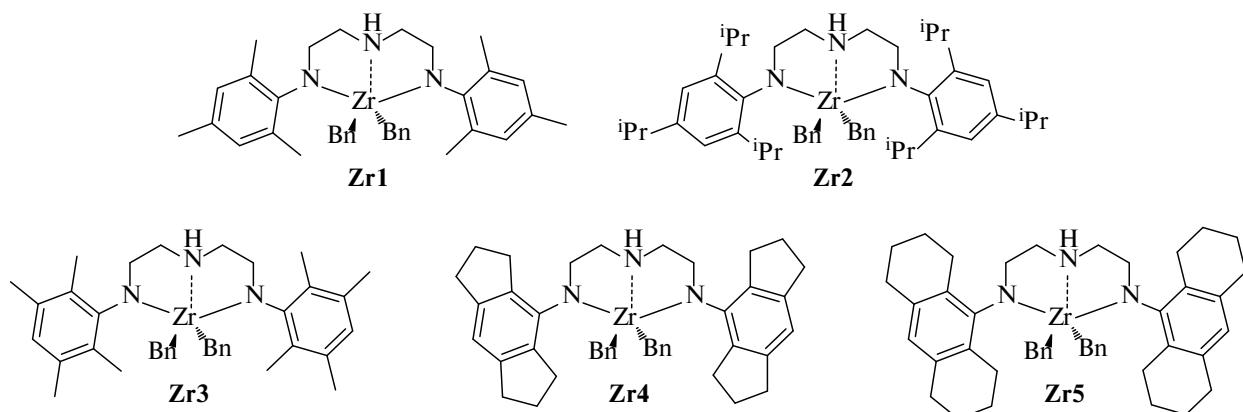


Рис. 1. Комpleксы, изучаемые в данной работе.

### Методы анализа

Все дейтерированные растворители были предоставлены компанией Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Тьюксбери, Массачусетс, США).  $\text{CDCl}_3$  (D 99,8%) использовали без дополнительной очистки.  $\text{C}_6\text{D}_6$  (D 99,5%) дегазировали, хранили над калий-натриевой эвтектикой и конденсировали в ампулы для регистрации спектров ЯМР. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (400 и 101 МГц соответственно) регистрировали на спектрометре Bruker III AVANCE 400 (400 МГц, Bruker Corporation, Биллерика, Массачусетс, США) при 20°C.

Исследования методом гель-проникающей хроматографии проводили в 1,2,4-трихлорбензоле (135°C, скорость потока 1 мл/мин) с использованием интегрированного прибора Agilent 1260 Infinity II High Temperature GPC System (Agilent Technologies, Санта-Клара, Калифорния, США), оснащенного предколонкой PLgel Olexis Guard 50 × 7,5 мм и колонкой PLgel Olexis 300 × 7,5 мм ( $2 \times 10^3$ – $1 \times 10^7$  Да), автоматическим пробоотборником и детектором показателя преломления. Измерения регистрировали с помощью универсальной калибровки по полистирольному стандарту.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выполняли на приборе TGA/DSC1 фирмы Mettler Toledo. Скорость нагрева и охлаждения составляла 5 К/мин.

### Синтез арилбромидов

**Синтез 1,2,3,5,6,7-гексагидро-s-индацена.** В трехгорлую колбу объемом 2 л помещали  $\text{AlCl}_3$  (71,1 г, 0,525 моль, 1,05 экв.) и 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . К полученной суспензии в течение 30 мин по каплям добавляли 3-хлорпропионилхлорид (25 мл, 0,5 моль, 1 экв.) при 0–5°C. Аналогичным образом добавляли индан (62,2 мл, 0,5 моль, 1 экв.). Перемешивали один час при охлаждении до окончания выделения газа. Реакционную смесь постепенно выливали в 1 л 10%-ной  $\text{HCl}$  со льдом, экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , промывали насыщенным водным раствором  $\text{NaCl}$ . Органический слой высушивали над безводным  $\text{MgSO}_4$ , растворители удаляли на роторном испарителе. Полученный продукт использовали без очистки на следующей стадии.

В трехгорлую колбу объемом 2 л помещали конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (480 мл, 9 моль) и нагревали

до 90°C. Продукт предыдущей стадии растворяли в 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и при нагревании добавляли по каплям к  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 2 ч. Реакционной смеси дали остить до 20°C и выливали в холодную воду, поддерживая температуру ниже 30°C. Промывали 10%-ным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и экстрагировали диэтиловым эфиром. Органический слой высушивали над безводным  $\text{MgSO}_4$ , растворители удаляли при пониженном давлении. Получали желтоватый осадок (65,23 г, 0,38 моль, 75%), состоящий из двух структурных изомеров в соотношении 82% (2,3,6,7-тетрагидро-s-индацен-1(2H)-он) и 18% (1,2,7,8-тетрагидро-as-индацен-3(6H)-он). Изомеры разделяли многократной перекристаллизацией из MeOH. 2,3,6,7-Тетрагидро-s-индацен-1(2H)-он, содержащий 1% примеси второго изомера, был получен с выходом 24 г (29%). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C) δ: 7,55 (с, 1H); 7,28 (с, 1H); 3,09–3,02 (м, 2H); 2,92 (м, 4H); 2,71–2,63 (м, 2H); 2,11 (пент,  $^3J = 7,4$  Гц, 2H).

В двухгорлую колбу помещали 3,5,6,7-тетрагидро-s-индацен-1(2H)-он (14,3 г, 82,8 ммоль) и этиленгликоль; к полученной суспензии добавляли гидразин гидрат (20,8 мл, 415 ммоль, 5 экв.), наблюдали небольшое разогревание, перемешивали в течение 45 мин при 90–100°C. Реакционную смесь охлаждали до 60°C и одной порцией добавляли сухой измельченный KOH (23,3 г, 415 ммоль, 5 экв.); наблюдали резкий рост температуры. Затем отгоняли воду и избыток гидразина, начиная с температуры 135°C и постепенно повышая до 200°C в течение 3 ч. Продукт начал отгоняться с паром при температуре 130°C. Смесь экстрагировали толуолом, органический слой высушивали над безводным  $\text{MgSO}_4$ , растворители удаляли при пониженном давлении, получая желтые кристаллы. Продукт очищали многократной перекристаллизацией из MeOH. Выход 1,2,3,5,6,7-гексагидро-s-индацена 9,70 г (74%). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C) δ: 7,26 (с, 2H); 3,02 (т,  $^3J = 7,4$  Гц, 8H); 2,24 (пент,  $^3J = 7,3$  Гц, 4H).

**Синтез 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацена.** В трехгорлую колбу объемом 1 л помещали  $\text{AlCl}_3$  (141,2 г, 1,06 моль, 2 экв.) и 200 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . К суспензии в течение 30 мин по каплям добавляли янтарный ангидрид (55,6 г, 0,556 моль, 1,05 экв.) при 0–5°C. Поддерживая установленную температуру, по каплям добавляли тетралин (72,2 мл, 0,53 моль, 1 экв.), перемешивание продолжали в течение 6 ч при охлаждении до окончания вы-

деления газа. Реакционную смесь постепенно выливали в 1 л 10%-ной HCl со льдом, экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; органическую фазу промывали насыщенным водным раствором NaCl, высушивали над безводным MgSO<sub>4</sub> и упаривали при пониженном давлении. Полученное бесцветное кристаллическое вещество использовали на последующих стадиях без дополнительной очистки. Выход 4-оксо-4-(5,6,7,8-тетрагидрофталин-2-ил)бутановой кислоты 95% (118,31 г). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, 20°C) δ: 7,84–7,78 (м, 2H); 7,25 (д, <sup>3</sup>J = 8,4 Гц, 1H); 3,40 (т, <sup>3</sup>J = 6,7 Гц, 2H); 2,93 (м, 4H); 2,87 (т, <sup>3</sup>J = 6,7 Гц, 2H); 1,93 (м, 4H).

В двугорлую колбу, снабженную внутренним термометром, помещали 4-оксо-4-(5,6,7,8-тетрагидрофталин-2-ил)бутановую кислоту (118,31 г, 0,51 моль), полученную на предыдущей стадии, и прибавляли этиленгликоль (200 мл). К полученной суспензии прибавляли гидразин гидрат (127 мл, 2,55 моль). Реакционную смесь нагревали до 100°C при перемешивании в течение 45 мин. Суспензию охлаждали до 60°C и добавляли одной порцией измельченный сухой KOH (142,62 г, 2,55 моль); наблюдали резкий рост температуры. Обратный холодильник сменили на нисходящий и при ≈135°C отгоняли воду и избыток гидразина. Затем вновь устанавливали обратный холодильник и реакционную смесь нагревали при перемешивании в течение 3 ч при 200°C. К реакционной смеси добавляли воду, толуол, органический слой отделяли. К водному слою прибавляли HCl (конц.), экстрагировали толуолом; органическую фазу высушивали над безводным MgSO<sub>4</sub>, летучие соединения удаляли при пониженном давлении. Получали 106,86 г (0,49 моль, 96%) 4-(5,6,7,8-тетрагидрофталин-2-ил)бутановой кислоты в виде темно-красного масла.

В двугорлую колбу помещали полученную 4-(5,6,7,8-тетрагидрофталин-2-ил)бутановую кислоту (106,86 г, 0,49 моль), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 мл), ДМФА (20 мкл) и добавляли по каплям при нагревании (40°C) и перемешивании SOCl<sub>2</sub> (37,4 мл, 0,51 моль, 1,05 экв.) в течение 40 мин. Реакцию продолжали до окончания выделения HCl (4 ч).

В 350 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> суспендировали AlCl<sub>3</sub> (20,6 г, 0,155 моль, 1,5 экв.) и перемешивали в течение 30 мин при 0–5°C. К полученной суспензии добавляли по каплям при охлаждении и интенсивном перемешивании в течение 50 мин продукт

предыдущей стадии, давали смеси нагреться до комнатной температуры и оставляли перемешиваться на ночь. Реакционную смесь выливали в 10%-ный раствор HCl со льдом; органический слой отделяли, водную фазу промывали 200 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Органические фазы объединяли и высушивали над безв. MgSO<sub>4</sub>, летучие соединения удаляли на роторном испарителе. Продукт очищали перекристаллизацией из метанола в несколько стадий. Выход 3,4,5,6,7,8-гексагидроантрацен-1(2H)-она составил 26,5 г, 27%. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, 20°C) δ: (с, 1H); 6,94 (с, 1H); 2,87 (т, <sup>3</sup>J = 6,1 Гц, 2H); 2,78 (м, 4H); 2,64–2,57 (м, 2H); 2,09 (пент, <sup>3</sup>J = 6,4 Гц, 2H); 1,79 (м, 4H).

В колбу помещали 3,4,5,6,7,8-гексагидроантрацен-1(2H)-он (20 г, 0,1 моль), полученный на предыдущей стадии, и 200 мл этиленгликоля; к полученной суспензии одной порцией добавляли гидразин гидрат (80%) (31 мл, 0,5 моль, 5 экв.), наблюдали небольшое разогревание, перемешивали в течение 45 мин при 90–100°C. Затем реакционную смесь охлаждали до 60°C и одной порцией добавляли сухой измельченный KOH (28 г, 0,5 моль, 5 экв.), наблюдали резкий рост температуры. Обратный холодильник сменили на насадку Вюрца с нисходящим холодильником и начали (со 135°C) отгонять воду и избыток гидразина, постепенно повышая температуру до 200°C в течение 1,5 ч. Реакционную смесь кипятили в течение 3 ч. Смесь экстрагировали толуолом, органический слой высушивали над безводным MgSO<sub>4</sub>, растворители удаляли при пониженном давлении. Продукт очищали перекристаллизацией из смеси MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Получали желтые кристаллы. Выход 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацена 8,17 г (44%). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, 20°C) δ: 6,80 (с, 2H); 2,71 (м, 8H); 1,78 (м, 8H).

### Общая методика бромирования ароматических углеводородов

К раствору арена (50 ммоль) в CCl<sub>4</sub> добавляли 100 мг тонкоизмельченного железа и прибавляли по каплям Br<sub>2</sub> (2,5 мл, 50 ммоль, 1 экв.). После окончания добавления смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. После окончания реакции (мониторинг по ЯМР) реакционную смесь промывали раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10%-ным раствором NaOH (100 мл), водой (100 мл). Органическую фазу отделяли и сушили над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли на роторном испарителе.

**1-Бром-2,4,6-триизопропилбензол.** Продукт очищали перегонкой в вакууме (т. кип. 116°C при 2 мм рт.ст.). Выход 78%, желтое масло. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$ : 7,01 (с, 2H); 3,51 (пент,  $^3J = 6,8$  Гц, 2H); 2,90 (пент,  $^3J = 6,9$  Гц, 1H); 1,27 (д,  $^3J = 6,9$  Гц, 18H).

**1-Бром-2,3,5,6-тетраметилбензол.** Получали аналогично, исходя из 1,2,4,5-тетраметилбензола. Продукт (бесцветные кристаллы) очищали перекристаллизацией из ацетона, выход 61%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$ : 6,89 (с, 1H); 4,06 (с, 6H); 2,36 (с, 6H); 2,28 (с, 6H).

**4-Бромо-1,2,3,5,6,7-гексагидро-s-индацен.** Получали аналогично, исходя из 1,2,3,5,6,7-гексагидро-s-индацена, синтезированного на предыдущей стадии. Продукт очищали перегонкой в вакууме (т. кип. 115°C, 1 мм рт.ст.). Выход 70%, желтое масло. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C)  $\delta$ : 6,75 (с, 1H); 2,83 (т,  $^3J = 7,5$  Гц, 4H); 2,70 (т,  $^3J = 7,6$  Гц, 4H); 1,77 (пент,  $^3J = 7,5$  Гц, 4H).

**9-Бромо-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацен.** Получали аналогично, исходя из 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацена, синтезированного на предыдущей стадии. Продукт очищали перекристаллизацией из *n*-гексана. Выход 78%, светло-желтый порошок. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C)  $\delta$ : 6,58 (с, 1H); 2,75 (т,  $^3J = 6,4$  Гц, 4H); 2,50 (т,  $^3J = 6,3$  Гц, 4H); 1,60–1,40 (м, 8H).

### Синтез триаминов

Сосуд Шленка вакуумировали и заполняли аргоном (3 раза), в него последовательно помещали арилбромид (13,31 ммоль), диэтилентриамин (6,65 ммоль), толуол (15 мл),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0,06 ммоль, 0,5 мол.%), *rac*-BINAP (0,2 ммоль, 1,5 мол.%), *triet*-бутилат натрия (20 ммоль, 1,5 экв) и дегазировали. Реакционную смесь нагревали на масляной бане при 100°C и перемешивали в течение четырех суток. После этого реакционную смесь остужали на воздухе до 20°C. К остатку добавляли 50 мл эфира и 50 мл воды. Органическую фазу отделяли, промывали водой ( $3 \times 50$  мл), насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (50 мл) и высушивали над  $\text{MgSO}_4$ . Летучие соединения удаляли на роторном испарителе. Продукты очищали перекристаллизацией из *n*-гексана и  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

**[ $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{J}_2\text{NH}$  (L1).** Выход 73%. Оранжевый порошок. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР

(400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$ : 6,83 (с, 4H); 2,86 (м, 4H); 2,51 (м, 4H); 2,27 (с, 12H); 2,21 (с, 6H).

**[ $(2,4,6\text{-iso-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{J}_2\text{NH}$  (L2).** Выход 51%. Бежевый порошок. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$ : 6,96 (с, 4H); 3,34 (гепт,  $^3J = 6,9$  Гц, 4H); 3,00 (м, 4H); 2,3 (м, 4H); 2,86 (м, 2H); 1,25 (д,  $^3J = 6,8$  Гц, 3H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$ : 143,90; 142,55; 141,04; 121,58; 51,69; 50,30; 34,07; 27,80; 24,56; 24,28.

**[ $(2,3,5,6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{J}_2\text{NH}$  (L3).** Выход 51%. Бежевый порошок. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$ : 6,73 (с, 2H); 3,03 (м, 4H); 2,91 (м, 4H); 2,24 (ущ с, 24H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$ : 146,20; 134,39; 126,66; 126,26; 50,26; 49,22; 20,51, 14,24.

**[ $(1,2,3,5,6,7\text{-гексагидроиндацен-4-ил})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{J}_2\text{NH}$  (L4).** Выход 50%. Бежевый порошок. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C)  $\delta$ : 6,77 (с, 2H); 3,16 (т,  $^3J = 5,6$  Гц, 4H); 2,82 (м, 16H); 2,45 (т,  $^3J = 5,6$  Гц, 4H); 1,97 (пент,  $^3J = 7,3$  Гц, 8H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$ : 144,22; 141,32; 128,33; 111,75; 77,17; 76,85; 76,53; 49,51; 46,26; 32,76; 30,58; 25,58.

**[ $(1,2,3,4,5,6,7,8\text{-октагидроантрацен-9-ил})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{J}_2\text{NH}$  (L5).** Выход 51%. Светло-желтый порошок. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C)  $\delta$ : 6,61 (с, 2H); 2,91 (м, 4H); 2,73 (ущ с, 12H); 2,59 (м, 4H); 1,84–1,56 (м, 18H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C)  $\delta$ : 146,14; 134,91; 126,72; 124,55; 50,45; 48,38; 30,12; 25,80; 24,26; 23,72.

### Синтез комплексов

Синтезы диамидоаминовых комплексов проводили в аргоновом боксе.

**[ $((2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{J}_2\text{NH})\text{ZrBn}_2$  (Zr1).** Получен согласно оптимизированной методике [20]. К раствору  $\text{ZrBn}_4$  (1,078 г, 2,365 ммоль) в толуоле добавляли раствор лиганда [ $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{J}_2\text{NH}$  (L1) (803 мг, 2,365 ммоль) в толуоле. Реакционную смесь оставляли на ночь. Толуол удаляли при пониженном давлении, осадок переместили в цельнopalную ампулу Шленка и выделили перекристаллизацией из смеси толуол : гексан = 1 : 1. Выход 37% (350 мг), желтые кристаллы. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C)  $\delta$ : 7,21–7,17 (м, 2H); 7,11–7,05 (м, 2H); 6,95–6,89 (м, 6H); 6,87–6,81 (м, 2H); 5,93–5,87 (д,  $^3J = 7,5$  Гц, 2H); 3,40 (м, 2H); 3,13–3,06 (м, 2H);

3,02 (ущ с, 1H); 2,59–2,51 (м, 2H); 2,50–2,43 (м, 2H); 2,41 (с, 6H); 2,40 (с, 6H); 2,16 (с, 6H); 1,87 (с, 2H); 0,97 (с, 2H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C) δ: 148,03; 134,82; 134,47; 134,14; 134,13; 132,61; 130,50; 129,18; 128,87; 127,49; 124,92; 124,36; 120,11; 64,43; 57,21; 54,12; 49,77; 21,00; 19,81; 19, 11.

**[((2,4,6-изо- $\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{ZrBn}_2$**  (**Zr2**). Синтез проводили аналогично, исходя из  $[(2,4,6\text{-изо-}\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}$  (**L2**) (500 мг, 1 ммоль). Выход 220 мг (29%), бежевый порошок. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C) δ: 7,20 (т,  $^3J = 7,5$  Гц, 2H); 7,11 (с, 1H), 7,06 (т,  $J = 8,2$  Гц, 3H); 6,90–6,71 (группа м, 4H); 5,73 (д,  $^3J = 7,5$  Гц, 2H); 3,85 (гепт,  $^3J = 6,8$  Гц, 2H); 3,72 (гепт,  $^3J = 6,7$  Гц, 2H); 3,60 (м, 2H); 3,23 (м, 2H); 2,83 (м, 3H); 2,62–2,51 (м, 2H); 2,39 (м, 2H); 1,92 (с, 2H); 1,44 (м, 12H); 1,28–1,20 (группа м, 28H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C) δ: 155,07; 146,84; 145,97; 145,09; 139,48; 131,78; 129,03; 124,57; 124,17; 122,53; 121,49; 120,26; 66,21; 60,13; 53,95; 49,64; 34,61; 29,01; 28,04; 27,96; 27,85; 24,63; 24,48; 24,22; 23,36.

**[((2,3,5,6-Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH]ZrBn<sub>2</sub>** (**Zr3**). Синтез проводили аналогично, исходя из  $[(2,3,5,6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H})\text{NHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}$  (**L3**). Выход 28% (500 мг), бежевый порошок. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) δ 723 (с, 2H); 6,93–6,80 (м, 4H); 6,78 (с, 2H); 5,68 (д,  $^3J = 8,1$  Гц, 2H); 3,41 (м, 2H); 3,10 (м, 3H); 2,62 (м, 2H); 2,50 (м, 2H); 2,36 (с, 6H); 2,31 (с, 6H); 2,23 (с, 6H); 2,17 (с, 6H); 1,71 (с, 2H); 0,95 (с, 2H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C) δ: 155,62; 149,90; 134,99; 133,87; 132,40; 130,78; 130,68; 128,89; 127,41; 124,82; 124,02; 120,08; 64,47; 57,70; 54,30; 49,58; 20,72; 20,57; 16,16; 15,63.

**[((1,2,3,5,6,7-гексагидроиндацен-4-ил)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH]ZrBn<sub>2</sub>** (**Zr4**). Синтез проводили аналогично, исходя из **L4** (5,51 г, 20 ммоль). Выход 19% (250 мг), бежевый порошок. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C) δ: 7,19 (т,  $^3J = 7,5$  Гц, 2H); 6,92 (м, 5H); 6,86–6,80 (м, 1H); 5,89 (д,  $^3J = 7,2$  Гц, 2H); 3,52 (м, 2H); 3,33–3,22 (м, 2H); 3,17 (м, 4H); 2,86 (группа м, 15H); 2,55 (группа м, 4H); 2,19–1,95 (группа м, 9H); 1,82 (с, 2H); 1,13 (с, 2H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C) δ: 145,76; 144,65; 143,67; 139,02; 138,85; 132,13; 128,86; 127,50; 125,48; 123,99; 120,00; 117,60; 63,48; 57,27; 50,38; 33,84; 33,81; 31,92; 31,49; 26,29; 26,25.

**[((1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацен-9-ил)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH]ZrBn<sub>2</sub>** (**Zr5**). Синтез проводили

аналогично, исходя из **L5** (560 мг, 1,2 ммоль). Выход 25% (200 мг), бежевый порошок. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C) δ: 7,22 (т,  $^3J = 7,5$  Гц, 2H); 7,14–7,04 (м, 3H); 7,01–6,82 (м, 4H); 6,67 (с, 2H); 5,91 (д,  $^3J = 7,4$  Гц, 2H); 3,41 (м, 4H); 3,17–2,98 (группа м, 5H); 2,71 (м, 10H); 2,61 (м, 2H); 2,56–2,41 (группа м, 3H); 1,97–1,62 (группа м, 18H); 0,98 (с, 2H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C) δ: 149,55; 135,78; 134,68; 132,47; 131,34; 131,18; 128,85; 127,24; 125,71; 124,84; 124,31; 120,05; 65,03; 56,28; 54,29; 49,98; 30,20; 29,99; 27,08; 26,38; 24,39; 24,26; 24,05; 24,00.

### Рентгеноструктурный анализ

Монокристаллы комплекса **Zr2** получали низкотемпературной кристаллизацией из раствора в *n*-гексане, **Zr4** — из раствора в толуоле. Для получения монокристаллов **Zr1**, **Zr3** и **Zr5** использовали смесь *n*-гексан/толуол ( $\approx 3 : 1$ ).

Данные РСА были получены при 100 К на четырехкружном Rigaku XtaLAB Synergy-S дифрактометре, оснащенном HyPix6000HE детектором (κ-геометрия, беззатворный метод  $\omega$ -сканирование), с использованием монохроматического  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучения (зеркальный монохроматор,  $\lambda = 1,54184$  Å). Интегрирование интенсивностей собранных отражений и их коррекцию для учета поглощения излучения кристаллом проводили в программе CrysAlisPro [25]. Структуры расшифрованы прямыми методами с помощью программы SHELXT [26] и уточнены по  $F^2$  с использованием программы SHELXL-2018 [27] в составе пакета программ OLEX2 [28]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Положения водородных атомов аминогрупп обнаружены из карт разностной электронной плотности. Положения других атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении модели твердого тела. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений для структур **Zr1**, **Zr2**, **Zr3**, **Zr4**, **Zr5** депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2400830, 2400832, 2400831, 2400833, 2400834 соответственно, и могут быть востребованы по ссылке: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

### Полимеризация этилена и сополимеризация с гексеном-1

Для полимеризационных экспериментов использовали стальной реактор автоклавного типа

объемом 0,5 л, снабженный механической мешалкой с перемешивающим устройством пропеллерного типа, термостатом, объемным датчиком расхода газа, съемной верхней крышкой и подводами этилена, вакуума и водорода. Тщательно очищенный автоклав выдерживали под вакуумом до 100°C в течение 2 ч, затем заполняли этиленом. В типичном эксперименте в реактор загружали *n*-гептан (200 мл), раствор прекатализатора (2,5 мкмоль) и MMAO-12 в толуоле (50 экв.). Для сополимеризации в реактор вводили гексен-1 (2 мл). Для экспериментов в присутствии водорода дополнительно перед подачей этилена в реактор вводили 20 мл H<sub>2</sub>. Реактор нагревали до 105°C и повышали давление этилена до 11 атм, установив скорость перемешивания 1000 об./мин<sup>-1</sup>. Через 30 мин по-

дачу газа прекращали, реактор охлаждали до 20°C. Полученные образцы полимера собирали и выдерживали 5 ч в 300 мл метанола с добавлением 2 мл соляной кислоты для удаления остатков катализатора и алюминийорганических соединений, фильтровали, дважды промывали метанолом и высушивали при 80°C до постоянной массы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез лигандов и комплексов

Синтетически доступные 1,2,3,5,6,7-гексагидро-*s*-индацен и 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацен были получены из индана (по реакциям I–III) и тетралина (по реакциям IV–VI) соответственно (рис. 2).

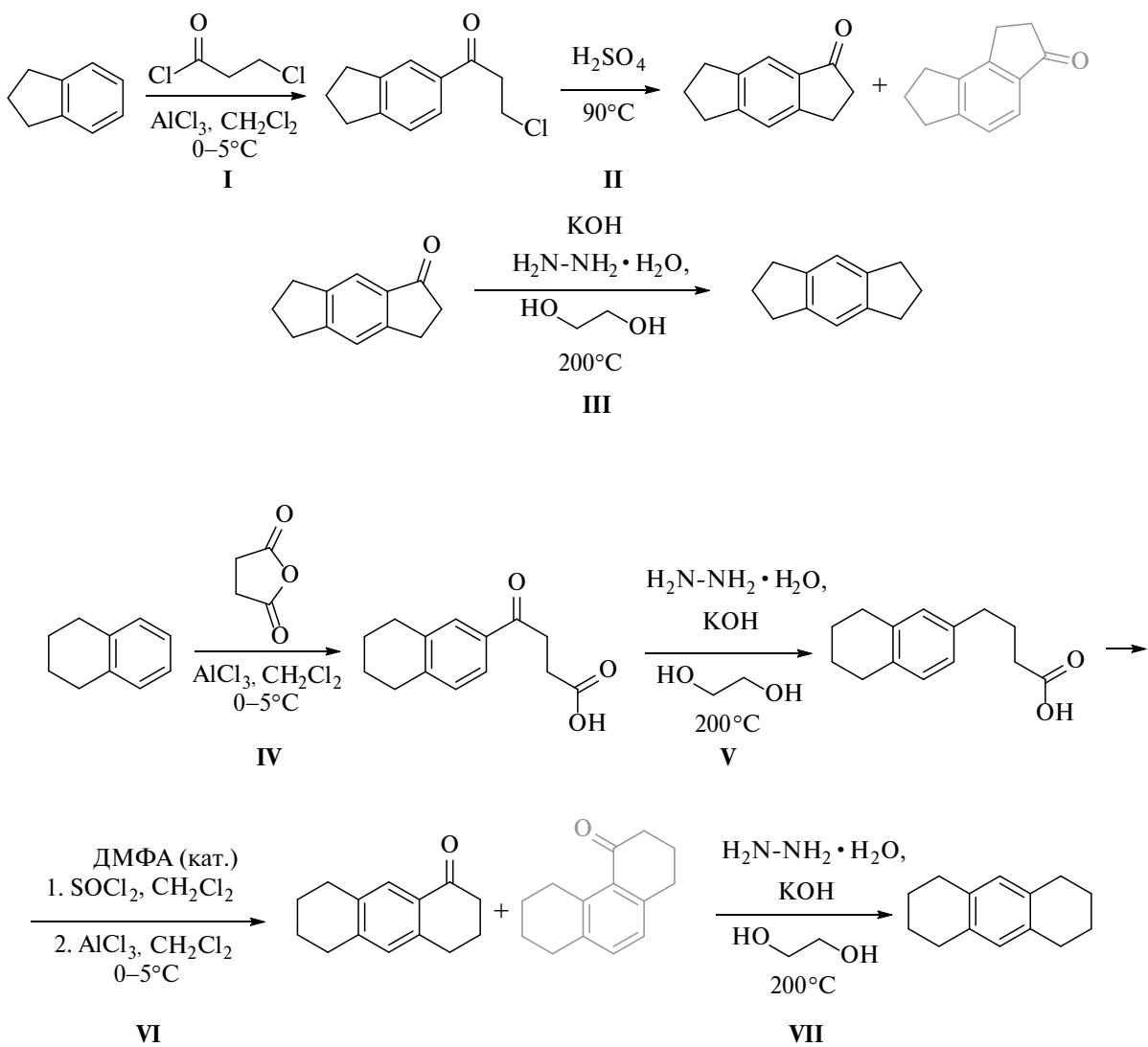


Рис. 2. Синтез ароматических углеводородов.

Бромированием вышеуказанных ароматических углеводородов, а также коммерчески доступных дурола и 1,3,5-триизопропилбензола с использованием  $\text{Br}_2$  в  $\text{CCl}_4$  в присутствии железа (в отсутствие света) получили соответствующие арилбромиды.

Ранее известный лиганд **L1** синтезирован по описанной методике, исходя из бромомезитиlena. Ряд новых триаминов **L2–L5** получен по методике, предложенной Шроком и др. [17], кросс-сочетанием двух эквивалентов соответствующих арилбромидов с диэтилентриамином с использованием в качестве катализитической системы  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  и *rac*-BINAP. При синтезе **L1** были протестированы каталитические системы на основе  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  со следующими фосфинами: XantPhos, SPhos и *rac*-BINAP, мониторинг реакций проводили с помощью спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР. При использовании XantPhos не наблюдалось протекания реакции спустя двое суток, при использовании SPhos образование триамина протекало крайне медленно. Вероятно, протекание реакций кросс-сочетания осложнено стерическими затруднениями, которые обусловлены

наличием объемных *ортого*-заместителей в арилбромидах.

Полученные триамины представляли собой кристаллические вещества. Для очистки **L1** была использована фреш-хроматография на силикагеле (элюент  $\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$  1 : 0 → 10 : 1), для **L2–L5** — двухстадийная перекристаллизация из *n*-гексана и  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Синтез комплексов циркония **Zr1–Zr5** осуществляли прибавлением толуольного раствора одного эквивалента соответствующего лиганда к раствору тетрабензилциркония (рис. 3).

### Строение комплексов

Строение комплексов охарактеризовано с помощью спектроскопии ЯМР ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C). В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах для всех комплексов наблюдается по два синглета в диапазонах 0,98–1,21 м.д. и 1,71–1,92 м.д., соответствующие  $-\text{CH}_2-$  протонам бензильных групп; в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах сигналы атомов углерода бензильных групп ( $-\text{CH}_2-$ ) наблюдаются в диапазонах 53,95–54,30 и 63,48–66,21 м.д. Для протонов в *ортого*-положе-

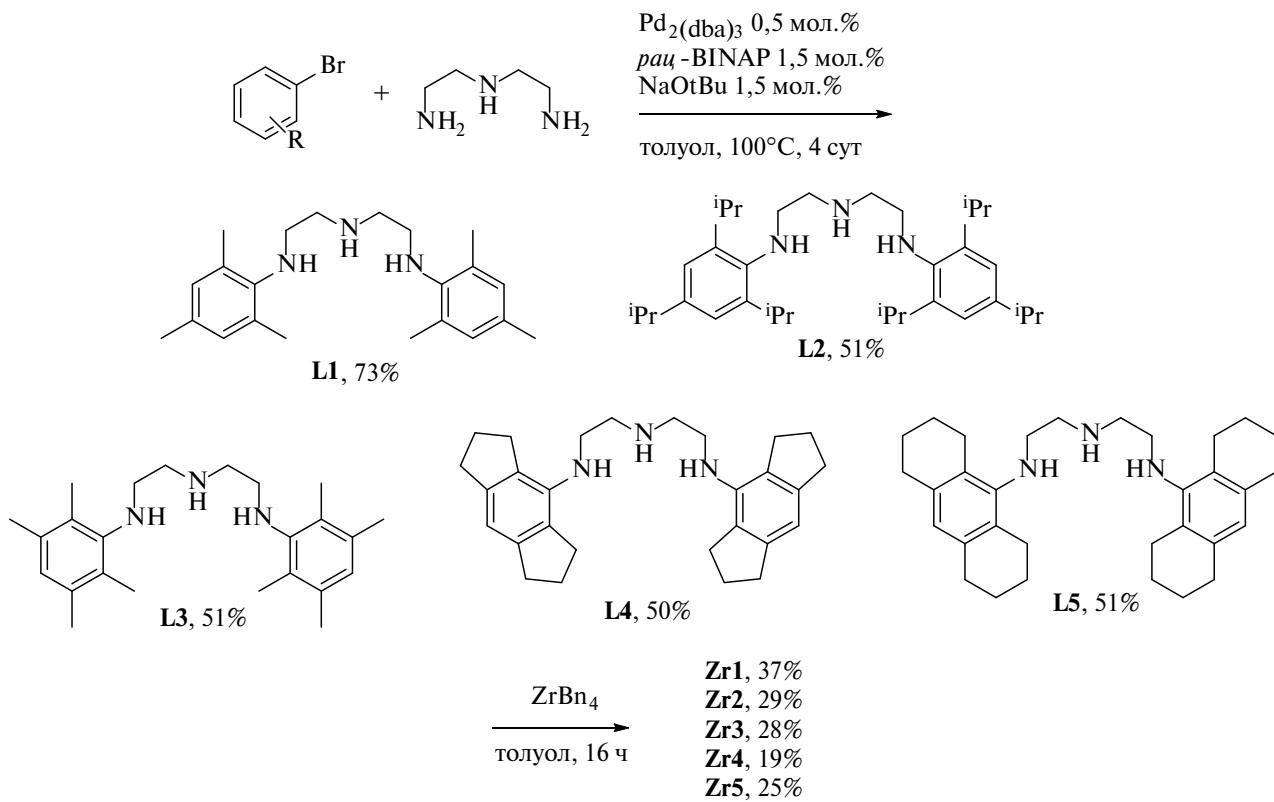


Рис. 3. Синтез лигандов и комплексов.

ниях к бензильной группе, связанный по  $\eta^2$ -типу, наблюдается отдельный дублет в диапазоне 5,67–5,92 м.д. для каждого комплекса. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах также имеют место сигналы протонов этиленовых мостиков между атомами азота ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) в виде четырех мультиплетов в диапазоне 2,37–3,54 м.д.; в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах наблюдаются сигналы атомов углерода ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) в диапазонах 49,58–50,38 и 57,21–60,13 м.д. соответственно.

Молекулярные структуры комплексов представлены на рис. 4. Избранные углы и расстояния представлены в табл. 1.

Кристаллы **Zr3** содержат три независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами. В кристаллах **Zr2** включены молекулы *n*-гексана в соотношении 2 : 1. Все комплексы имеют схожую геометрию — искаженная тригональная бипирамида; координационное число атома

$\text{Zr}$  равно 5. Различий в геометрии комплексов не наблюдается. Во всех полученных комплексах одна бензильная группа связана с  $\text{Zr}$  по типу  $\eta^1$  (угол  $\text{Zr}-\text{C}_{\text{бензил}}-\text{C}_{\text{ипсо}}$  в пределах 117,45(9)–124,3(1), расстояние  $\text{Zr}-\text{C}_{\text{ипсо}}$  3,303(1)–3,390(1)); для второй бензильной группы наблюдается  $\eta^2$ -координация: угол  $\text{Zr}-\text{C}_{\text{бензил}}-\text{C}_{\text{ипсо}}$  в пределах 82,04(8)–89,79(9), расстояния  $\text{Zr}-\text{C}_{\text{ипсо}}$  2,5860(15)–2,7374(13) сильно сокращены. Аксиальные положения занимают атом азота, координированный неподеленной электронной парой, и атом углерода в *ipso*-положении одной из бензильных групп. Экваториальные позиции занимают амидные атомы азота и атом углерода  $\eta^2$ -координированной бензильной группы. Длины связей  $\text{N}-\text{Zr}$  подтверждают предполагаемый тип координации лиганда, а именно: лиганд напрямую связывается с цирконием двумя атомами азота (амидные атомы азота,  $\text{Zr}-\text{N}$  расстояния составляют 2,0782(11)–2,0997(11)), центральный атом азота координируется за счет неподеленной

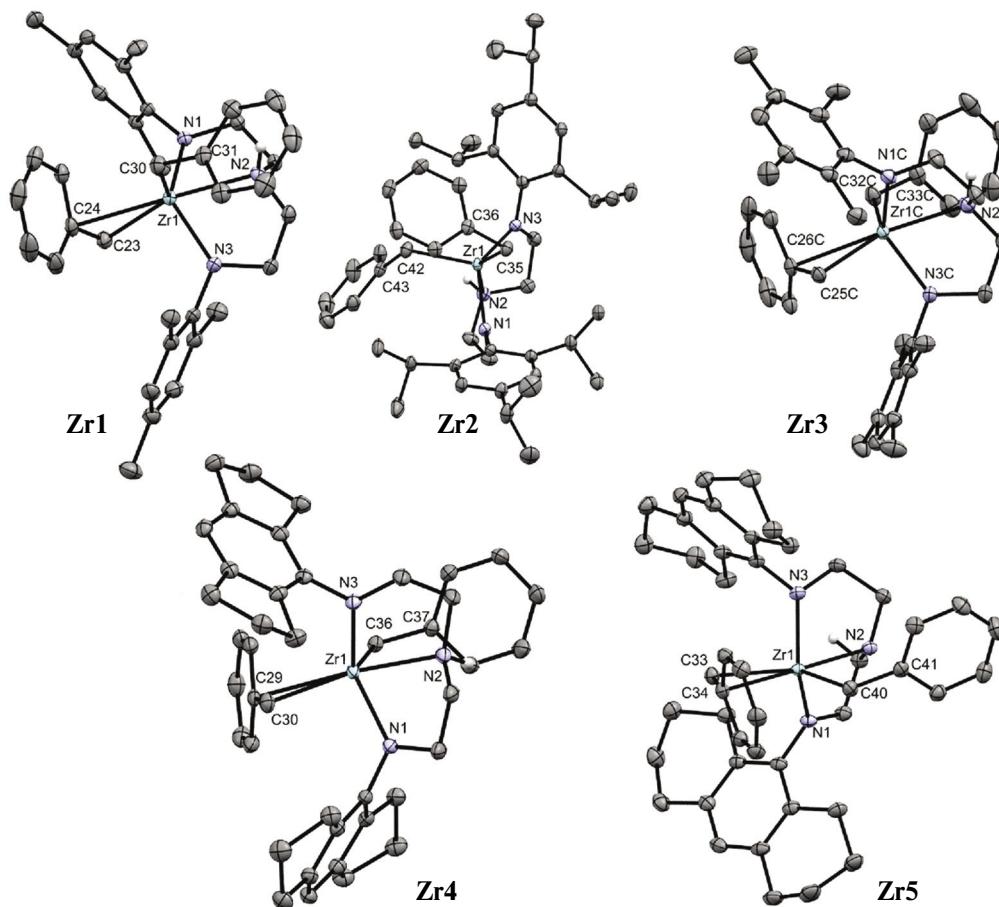


Рис. 4. Молекулярные структуры комплексов **Zr1**–**Zr5**.

**Таблица 1.** Избранные расстояния ( $\text{\AA}$ ) и углы ( $^\circ$ ) для комплексов **Zr1–Zr5**

Комплекс	<b>Zr1</b>	<b>Zr2</b>	<b>Zr3</b>	<b>Zr4</b>	<b>Zr5</b>
Расстояния, $\text{\AA}$					
Zr–N1	2,0997(11)	2,0885(11)	2,0825(15)	2,0905(12)	2,0902(11)
Zr–N2	2,3670(11)	2,3817(12)	2,3772(15)	2,3568(12)	2,3644(13)
Zr–N3	2,0782(11)	2,0917(11)	2,0927(14)	2,0877(12)	2,0895(11)
Zr–C <sub>бензил(2)</sub>	2,3420(13)	2,3176(14)	2,3313(16)	2,3335(14)	2,3502(15)
Zr–C <sub>ипсо(2)</sub>	2,6324(14)	2,7374(13)	2,6313(16)	2,6316(13)	2,5860(15)
Zr–C <sub>бензил(1)</sub>	2,3345(14)	2,3169(14)	2,3362(17)	2,3383(15)	2,3484(14)
Zr–C <sub>ипсо(1)</sub>	3,330(1)	3,386(1)	3,327(2)	3,390(1)	3,303(1)
-----					
Углы, град					
N2–Zr–C <sub>бензил(2)</sub>	148,90(5)	150,35(5)	145,93(6)	144,77(5)	148,95(5)
N1–Zr–C <sub>бензил(1)</sub>	112,00(5)	108,18(5)	110,03(6)	110,60(5)	109,22(4)
N3–Zr–C <sub>бензил(1)</sub>	107,13(5)	111,63(5)	108,88(6)	107,83(5)	109,38(5)
N1–Zr–N3	123,72(4)	124,59(4)	125,44(6)	125,60(5)	123,65(5)
Zr–C <sub>бензил(1)</sub> –C <sub>ипсо(1)</sub>	119,8(1)	124,3(1)	119,4(1)	123,0(1)	117,45(9)
Zr–C <sub>бензил(2)</sub> –C <sub>ипсо(2)</sub>	84,39(9)	89,79(9)	84,8(1)	84,75(9)	82,04(8)

электронной пары (расстояния Zr–N лежат в интервале 2,3568(12)–2,3817(12)). Ориентация плоскости арильных колец перпендикулярна плоскости, в которой лежат амидные атомы азота, предпочтительна по стерическим причинам и была первоначально отмечена МакКонвиллом в аналогичных комплексах циркония [11].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  новых соединений, таблица основных кристаллографических данных доступны в «Дополнительных материалах».

### Полимеризация этилена и сополимеризация этилена с гексеном-1

Все полученные комплексы были исследованы в гомогенной полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1. Результаты экспериментов и характеристики полученных полимеров приведены в табл. 2.

Условия сравнительной полимеризации: стальной реактор 500 мл, загрузка прекатализатор-

ра: 2,5 мкмоль, 200 мл гептана, 0,2 мл ТИБА 1М (скевенджер), перемешивание 1000 об./мин $^{-1}$ , 103°C, 11 атм этилена. Активация прекатализатора: 50 экв. ММАО-12, время 0,5 ч.

В гомополимеризации этилена комплексы **Zr2**, **Zr3**, **Zr5** показали значительно более высокую активность (табл. 2, эксп. 4, 8, 13) по сравнению с **Zr1**, который был использован в качестве прекатализатора сравнения. При этом молекулярные массы образующихся полимеров также оказались выше. При использовании **Zr4** был получен полиэтилен с аномально широким для одноцентровых катализаторов молекулярно-массовым распределением ( $D_M = 16,9$ ), активность этого катализатора незначительно превышала активность **Zr1**. Таким образом, полученные комплексы можно расположить в следующий ряд по активности в гомополимеризации этилена: **Zr1 < Zr4 < Zr5 < Zr2 < Zr3**.

Для линейных полиэтиленов низкой плотности, продуктов сополимеризации этилена с гексеном-1

**Таблица 2.** Сравнительная (ко-)полимеризация с помощью полученных диамидоаминовых комплексов и характеристики полученных полимеров

Эксперимент	Zr кат.	C <sub>6</sub> , мл	H <sub>2</sub> , мл	Выход ПЭ, г	Активность, тонн ПЭ/(моль Zr ч)	T <sub>пл</sub> , °C	X <sub>c</sub> , %	M <sub>n</sub> , кДа	M <sub>w</sub> , кДа	D <sub>M</sub>
1	<b>Zr1</b>	0	0	13,4	10,7	141,7	75	48,6	231,2	4,8
2	<b>Zr1</b>	2	0	18,8	15,0	132,0	55	144,2	552,4	3,8
3	<b>Zr1</b>	2	20	41,6	33,3	134,0	55	174,0	524,3	3,0
4	<b>Zr2</b>	0	0	22,4	17,9	140,9	64	377,9	908,2	2,4
5	<b>Zr2</b>	2	0	21,9	17,5	130,1	55	193,0	464,5	2,4
6	<b>Zr2</b>	2	20	22,9	18,3	125,8	48	146,5	446,2	2,8
7	<b>Zr3</b>	0	0	30,7	24,6	138,9	78	72,7	258,0	3,6
8	<b>Zr3</b>	2	0	36,7	29,4	128,8	50	214,9	923,8	4,3
9	<b>Zr3</b>	2	20	39,8	31,8	128,6	56	105,4	338,0	3,2
10	<b>Zr4</b>	0	0	14,4	11,5	139,3	67	79,4	1344,1	16,9
11	<b>Zr4</b>	2	0	11,1	8,8	131,6	55	97,8	1258,8	12,8
12	<b>Zr4</b>	2	20	11,8	9,4	131,2	60	181,6	748,0	4,1
13	<b>Zr5</b>	0	0	19,9	15,9	138,6	68	173,5	489,9	2,8
14	<b>Zr5</b>	2	0	37,1	29,7	133,5	58	186,0	622,2	3,3
15	<b>Zr5</b>	2	20	31,9	25,5	129,8	61	126,3	368,9	2,9

и другими олефинами при увеличении степени внедрения сомономера, как правило, наблюдается снижение T<sub>пл</sub> полимеров [29, 30]. По результатам экспериментов по сополимеризации этилена с гексеном-1 полученные полимеры характеризовались пониженной температурой плавления (кривые ДСК образцов сополимеров этилена с гексеном-1 для второго плавления представлены на рис. 5), а также более низкой степенью кристалличности (табл. 2).

Таким образом, все исследованные комплексы катализировали образование сополимеров этилена с гексеном-1. В отсутствие молекулярного водорода способность к внедрению, оцененная на основании анализа T<sub>пл</sub> полученных полиэтиленов, снижалась в ряду: **Zr2 > Zr3 > Zr1 > Zr4 > Zr5**. В этих экспериментах при использовании **Zr4** вновь был получен полимер с широким молекулярно-массовым распределением (D<sub>M</sub> = 12,8); катализатор на основе **Zr4** уступал по активности катализатору на основе **Zr1**. Комплекс **Zr2** не показал значительных изменений в актив-

ности, **Zr3** и **Zr5** (содержащие 2,3,5,6-замещенные арильные фрагменты) продемонстрировали существенное увеличение активности при введении α-олефина.

Это явление, названное «сомономерным эффектом», — увеличение активности катализатора при введении небольших количеств α-олефина — наблюдалось ранее для гетерогенных ЦНК [31, 32, 33] и для некоторых одноцентровых катализаторов [34, 35]. Причины возникновения сомономерного эффекта до конца не ясны. Ранее было предложено несколько механистических концепций, объясняющих увеличение скорости полимеризации одноцентровых катализаторов в присутствии высших α-олефинов. Предложенное ранее объяснение сомономерного эффекта с позиций макрокинетики процесса было основано на предположении о том, что внедрение α-олефина в полимерную цепь снижает кристалличность и плотность полимерных частиц, облегчая диффузию этилена к активным центрам [36]. Также предполагалось, что сомономер участвует

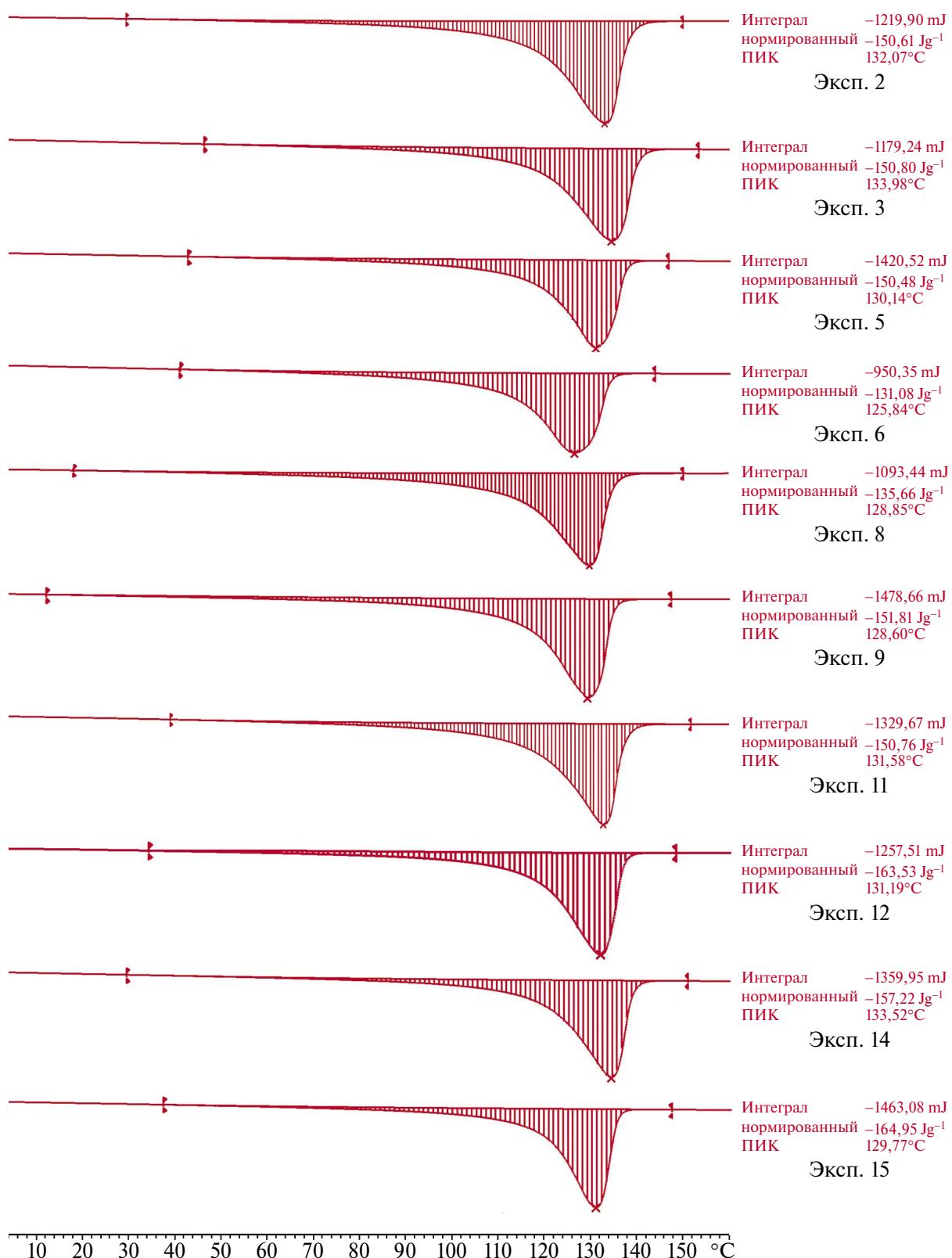


Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (второе плавление) образцов сополимеров этилена с гексеном-1.

в активации катализитических центров: внедрение сомономера снижает активационный барьер для последующих внедрений молекул олефина [37]. Предложенная еще в 1998 г. [38] механистическая концепция объясняет сомономерный эффект образованием более активных катализитических частиц в результате  $\beta$ -гидридного элиминирования, которое протекает легче после внедрения молекулы  $\alpha$ -олефина. Недавно эта концепция получила экспериментальное подтверждение, основанное на анализе концевых групп линейных полиэтиленов низкой плотности (ЛПНП) [39]. Результаты гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1 с использованием **Zr1–Zr5** в качестве прекатализаторов представляют несомненный интерес: однотипные комплексы продемонстрировали слабо выраженный сомономерный эффект (**Zr1, Zr3**), а также отсутствие сомономерного эффекта (**Zr2**), заметное снижение активности в присутствии сомономера (**Zr4**) и двухкратное увеличение катализической активности в сополимеризации (**Zr5**).

Сополимеры, полученные с использованием **Zr3** и **Zr5**, характеризовались также более высокими молекулярными массами при сравнении с полиэтиленами, полученными при катализе **Zr1/MMAO-12** (табл. 2, эксп. 2, 8, 14). Активность в сополимеризации этилена с гексеном-1 в отсутствие водорода увеличивалась в ряду **Zr4 < Zr1 < Zr2 < Zr3 < Zr5**. Комплекс **Zr4**, содержащий гексагидроиндаценовые фрагменты, продемонстрировал наименьшую активность. Помимо стерических факторов, наблюдаемое снижение активности может быть обусловлено и электронными эффектами: в сравнении с бис-диалкил- (**Zr3**) и бис-тетраметилен- (**Zr5**) замещенными комплексами, бис-триметилен-замещенный лиганд (**Zr4**) является более донорным [40], что может снижать способность катализитического центра к координации и внедрению (ко)мономеров.

Отдельного упоминания заслуживает сопоставление величин молекулярных масс сополимеров и гомополимеров этилена, полученных с использованием **Zr1–Zr5**. Для наименее стерически нагруженных комплексов **Zr1** и **Zr3** при гомополимеризации образуется ПЭ с наименьшими величинами  $M_n$  и заметно уширенным ММР по сравнению с **Zr2** и **Zr5**. При введении гексена-1 для комплексов **Zr1** и **Zr3** наблюдается кратное увеличение молекулярной массы образующегося сополимера. Можно предположить, что

для менее нагруженных комплексов обрыв цепи может протекать как по механизму  $\beta$ -гидридного элиминирования, так и по механизму  $\beta$ -гидридного переноса на мономер. Переходное состояние  $\beta$ -гидридного переноса на мономер более чувствительно к стерическим затруднениям у катализитического центра и легче достигается для менее стерически нагруженных комплексов **Zr1** и **Zr3** в гомополимеризации этилена. Введение сомономера создает дополнительные стericеские затруднения, что приводит к «сохранению» цепи при катализе сополимеризации комплексами **Zr1** и **Zr3**.

В сополимеризации с гексеном-1 в присутствии  $H_2$  активности исследуемых комплексов возрастили в ряду **Zr4 < Zr2 < Zr5 < Zr3 < Zr1**; наиболее активным оказался катализатор **Zr1**, инициирующий образование сополимера с наиболее высокой молекулярной массой. В присутствии водорода для **Zr4** наблюдалось сужение молекулярно-массового распределения. Для **Zr2** и **Zr3** добавление водорода положительно сказалось на активности, рост активности сопровождался снижением  $M_n$ , для **Zr5** в присутствии  $H_2$  наблюдалось снижение активности и  $M_n$ .

С точки зрения потенциала использования в производстве ПЭ весьма перспективным представляется комплекс **Zr5**, продемонстрировавший в экспериментах по сополимеризации этилена с гексеном-1 выраженный сомономерный эффект. Сомономерный эффект не наблюдался для комплекса **Zr2**, вместе с тем этот комплекс при активации MMAO-12 обеспечивал максимальную степень внедрения гексена-1 в образующийся сополимер.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из коммерчески и синтетически доступных ароматических углеводородов синтезирован ряд новых триаминов **L2–L5** и диамидоаминовые комплексы циркония **Zr2–Zr5** на их основе, строение полученных лигандов и комплексов доказано с использованием  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии, молекулярная структура комплексов **Zr1–Zr5** подтверждена с использованием рентгеноструктурного анализа. Все полученные комплексы при активации MMAO-12 продемонстрировали высокую активность в гомогенной полимеризации этилена, а также в сополимеризации этилена с гексеном-1 в отсутствие и в присутствии водорода.

В гомополимеризации этилена катализаторы на основе **Zr2**, **Zr3**, **Zr5** превзошли катализатор сравнения на основе полученного ранее комплекса **Zr1** по каталитической активности и показателю молекулярной массы образующихся полимеров. В сополимеризации с гексеном-1 комплексы типа  $[(\text{ArNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{ZrBn}_2$ , содержащие 2,3,5,6-замещенные арильные фрагменты, продемонстрировали выраженный сомономерный эффект и более высокую активность в сравнении с 2,4,6-замещенными комплексами. Комплекс **Zr4** в обоих случаях продемонстрировал меньшую активность и катализировал образование ПЭ с аномально широким молекулярно-массовым распределением. Представляющими наибольший интерес в перспективе использования в производстве ПЭ являются комплекс **Zr5**, продемонстрировавший наиболее выраженный сомономерный эффект, а также комплекс **Zr2**, показавший наибольшую степень внедрения сомономера в сополимеризации этилена с гексеном-1 в присутствии водорода.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.Н. Тавторкину за определение молекулярно-массовых характеристик полиэтиленов и сополимеров с гексеном-1, а также Г.А. Шандрюку за помощь в регистрации термограмм. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

И.Э. Нифантьев является членом редакционной коллегии журнала «Нефтехимия»; в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Поляков Андрей Михайлович*, ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-9464-8197>

*Виноградов Александр Андреевич*, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7113-4183>

*Нифантьев Илья Эдуардович*, д.х.н., зав. лаб., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9151-1890>

*Ивченко Павел Васильевич*, д.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0181-5952>

*Комаров Павел Денисович*, н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4181-5022>

*Садртдинова Гузелия Ильясовна*, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7528-5360>

*Миняев Михаил Евгеньевич*, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4089-3697>

*Самурганова Татьяна Игоревна*, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1918-0059>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sauter D.W., Taoufik M., Boisson C. Polyolefins, a Success Story // Polymers. 2017. V. 9. № 6. ID 185. <https://doi.org/10.3390/polym9060185>
2. Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzoganakis C., Mekonnen T. A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications // Sustain. Mater. Technol. 2020. V. 25. ID e00188. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00188>
3. Qiao J.L., Guo M.F., Wang L.S., Liu D.B., Zhang X.F., Yu L.Q., Song W.B., Liu Y.Q. Recent advances in polyolefin technology // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 1611–1623. <https://doi.org/10.1039/C5RA09052K>
4. Nifant'ev I.E., Salakhov I.I., Ivchenko P.V. Transition metal-( $\mu$ -Cl)-aluminum bonding in  $\alpha$ -olefin and diene chemistry // Molecules. 2022. V. 27. № 21. ID 7164. <https://doi.org/10.3390/molecules27217164>
5. Nifant'ev I.E., Komarov P.D., Sadrtdinova G.I., Safronov V., Kolosov N.A., Ivchenko P.V. Mechanistic insights of ethylene polymerization on phillips chromium catalysts // Polymers. 2024. V. 16. № 5. ID 681. <https://doi.org/10.3390/polym16050681>
6. Chum P.S., Swogger K.W. Olefin polymer technologies—History and recent progress at the Dow Chemical company // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. Is. 8. P. 797–819. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.003>
7. Baier M.C., Zuiderveld M.A., Mecking S. Post-Metallocenes in the industrial production of polyolefins // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 9722–9744. <https://doi.org/10.1002/anie.201400799>

8. Shamiri A., Chakrabarti M.H., Jahan S., Hussain M.A., Kaminsky W., Aravind P.V., Yehye W.A. The Influence of ziegler-natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability // Materials. 2014. V. 7. P. 5069–5108.  
<https://doi.org/10.3390/ma7075069>
9. Bochmann M. The Chemistry of catalyst activation: the case of group 4 polymerization catalysts // Organometallics. 2010. V. 29. № 21. P. 4711–4740.  
<https://doi.org/10.1021/om1004447>
10. Zaccaria F., Zuccaccia C., Cipullo R., Budzelaar P.H.M., Vittoria A., Macchioni A., Busico V., Ehm C. Methylaluminoxane's molecular cousin: a well-defined and «complete» al-activator for molecular olefin polymerization catalysts // ACS Catal. 2021. V. 11. № 8. P. 4464–4475.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05696>
11. Scollard J.D., McConville D.H., Vittal J.J. Sterically demanding diamide ligands: synthesis and structure of d0 zirconium alkyl derivatives // Organometallics. 1995. V. 14. P. 5478–5480.  
<https://doi.org/10.1021/om00012a009>
12. Baumann R., Schrock R.R. NMR-detection of living intermediates prepared from activated  $[N\text{ON}]Zr\text{Me}_2$  ( $\text{[N\text{ON}]}^{2-} = [(t\text{-Bu}-d_6\text{-N}-o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]^{2-}$ ) and olefins // J. Organomet. Chem. 1998. V. 557. P. 69–75.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(97\)00734-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(97)00734-1)
13. Schrock R.R., Schattenmann F., Aizenberg M., Davis W.M. Synthesis of group 4 complexes that contain the tridentate diamido ligands  $[(Ar\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]^{2-}$  ( $Ar = \text{C}_6\text{H}_3\text{-Me}_2\text{-2,6}$  or  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}^i\text{-2,6}$ ) // Chem. Commun. 1998. V. 2. P. 199–200.  
<https://doi.org/10.1039/A706452G>
14. Graf D.D., Schrock R.R., Davis W.M., Stumpf R. Synthesis of zirconium complexes containing the tridentate diamido ligands  $[(t\text{-Bu}-d_6\text{-N}-o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{S}]^{2-}$  and  $[(i\text{-PrN}-o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{S}]^{2-}$  // Organometallics. 1999. V. 18. P. 843–852.  
<https://doi.org/10.1021/om980934k>
15. Mehrkhodavandi P., Bonitatebus P.J., Schrock R.R. A comparison of cationic zirconium methyl and isobutyl initiators that contain an arylated diamido-pyridine ligand for polymerization of 1-hexene. Elucidation of a dramatic «initiator effect» // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 7841–7842.  
<https://doi.org/10.1021/ja000772v>
16. Liang L.C., Schrock R.R., Davis W.M., McConville D.H. Synthesis of group 4 complexes that contain the diamidoamine ligands,  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}]^{2-}$  ( $[\text{Mes}_2\text{N}_2\text{NR}]^{2-}$ ;  $R = H$  or  $\text{CH}_3$ ), and polymerization of 1-hexene by activated  $[\text{Mes}_2\text{N}_2\text{NR}]Zr\text{Me}_2$  Complexes // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 5797–5798.  
<https://doi.org/10.1021/ja983636n>
17. Schrock R.R., Casado A.L., Goodman J.T., Liang L.C., Bonitatebus P.J., Davis W.M. Preparation and Activation of Complexes of the Type  $[(\text{mesityl})\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NX}]Zr\text{Me}_2$  ( $X = H, \text{Me}$ ) with  $[\text{Ph}_3\text{C}] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  or  $[\text{PhNM}\text{e}_2\text{H}] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  // Organometallics. 2000. V. 19. P. 5325–5341.  
<https://doi.org/10.1021/om0004996>
18. Schrock R.R., Bonitatebus P.J., Schrodi Y. CH Bond activation in cations of the type  $\{(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}\}[\text{ZrR}]^+$  and a simple solution that yields a catalyst for the living polymerization of 1-hexene // Organometallics. 2000. V. 20. P. 1056–1058.  
<https://doi.org/10.1021/om000972f>
19. Oskam J.H., Lynn T.R., Morrison V.P. Polymerization catalyst compositions // Patent USA № US6656868B2 (A1). 2003.
20. Yang Q., McDaniel M.P., Martin J.L., Ding E., Rohlfing D.C., Crain T.R. Novel Catalyst Systems and Methods of Making and Using Same // Patent USA № US2012059134A1 (B2). 2012.
21. Faler C.A., Whalley M.T. Non-Aromatic Hydrocarbon Soluble Olefin Polymerization Catalysts and Use Thereof // Patent USA № US2023406967A1. 2023.
22. Kuhlman R.L., Neilson B.M., Szul J.F., Munro I.M. Method of olefin polymerization using alkane-soluble non-metallocene precatalyst // Patent USA № US2021403615A1. 2021.
23. Zalesskiy S.S., Ananikov V.P.  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  as a Precursor of Soluble Metal Complexes and Nanoparticles: Determination of Palladium Active Species for Catalysis and Synthesis // Organometallics. 2012. V. 31. P. 2302–2309.  
<https://doi.org/10.1021/om201217>
24. Mashima K., Tsurugi H. Tetrabenzylzirconium // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. 2013.  
<https://doi.org/10.1002/047084289X.rn01555>
25. CrysAlisPro. Version 1.171.42 // Rigaku Oxford Diffraction. 2022.
26. Sheldrick G.M. SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. A. 2015. V. 71(1). P. 3–8.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
27. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. C. 2015. V. 71(1). P. 3–8.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42(2). P. 339–341.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
29. Liu T.M., Harrison I.R. A DSC method of measuring short-chain branching distribution in linear low den-

- sity polyethylene // *Thermochim. Acta*. 1994. V. 233. № 1. P. 167–171.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)80015-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)80015-X)
30. *Quijada, R., Scipioni, R.B., Mauler, R.S.* Synthesis and characterization of ethylene-1-hexene copolymers using homogeneous Ziegler-Natta catalysts // *Polym. Bull.* 1995. V. 35. P. 299–306.  
<https://doi.org/10.1007/BF00963127>
31. *Karol F.J., Kao S.-C., Cann K.J.* Comonomer effects with high-activity titanium- and vanadium-based catalysts for ethylene polymerization // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1993. V. 31. P. 2541–2553.  
<https://doi.org/10.1002/pola.1993.080311015>
32. *Jiang B., Liu X., Weng Y., Fu Z., He A., Fan Z.* Mechanistic study on comonomer effect in ethylene/1-hexene copolymerization with  $TiCl_4/MgCl_2$  model Ziegler-Natta catalysts // *J. Catal.* 2019. V. 369. P. 324–334.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.034>
33. *Chien J.C.W., Nozaki T.* Ethylene–hexene copolymerization by heterogeneous and homogeneous Ziegler–Natta catalysts and the «comonomer» effect // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1993. V. 31. P. 227–237.  
<https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310127>
34. *Quijada R., Galland G.B., Mauler R.S.* The influence of the comonomer in the copolymerization of ethylene with  $\alpha$ -olefins using  $C_2H_4[ind]_2ZrCl_2$ /methylaluminoxane as catalyst system // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. P. 3091–3098.  
<https://doi.org/10.1002/macp.1996.021971003>
35. *Irwin L.J., Reibenspies J.H., Miller S.A.* A Sterically expanded “Constrained Geometry Catalyst” for highly active olefin polymerization and copolymerization: an unyielding comonomer effect // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126, № 51. P. 16716–16717.  
<https://doi.org/10.1021/ja044678g>
36. *Soga K., Yanagihara H., Lee D.-h.* Effect of monomer diffusion in the polymerization of olefins over Ziegler–Natta catalysts // *Makromol. Chem.* 1989. V. 190. P. 995–1006.  
<https://doi.org/10.1002/macp.1989.021900508>
37. *Seppälä J.V., Koivumäki J., Liu X.* Co- and terpolymerization of ethylene with 1-butene and 1-decene by using  $Cp_2ZrCl_2$ -methylaluminoxane catalyst // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* V. 31. P. 3447–3452.  
<https://doi.org/10.1002/pola.1993.080311334>
38. *Cruz V.L., Muñoz-Escalona A., Martínez-Salazar J.* A theoretical study of the comonomer effect in the ethylene polymerization with zirconocene catalytic systems // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1998. V. 36. P. 1157–1167.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199805\)36:7<1157::AID-POLA13>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199805)36:7<1157::AID-POLA13>3.0.CO;2-6)
39. *Wu Q., García-Peña A., Barranco-García R., Cerarada M.L., Benavente R., Pérez E., Gómez-Elvira J.M.* A New insight into the comonomer effect through NMR analysis in metallocene catalysed propene-co-1-nonene copolymers // *Polymers.* 2019. № 11. ID 1266.  
<https://doi.org/10.3390/polym11081266>
40. *Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., Ustyynyuk L.Y., Ezer-skii V.A.* Regioselectivity of acid-catalyzed cyclization of 1-(3,4-dialkylaryl)-3-chloropropan-1-ones to indanones. Comparison of experimental data and results of computer simulation // *Russ. Chem. Bull.* 2009. V. 58. P. 929–935.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-009-0117-0>