

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. Садрtdинова, М. Е. Миняев, Т. И. Самурганова

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева 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 $[(1,2,3,4,5,6,7,8\text{-октагидроантрацен-9-ил})NCH_2CH_2)_2NH]ZrBn_2$ (**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 сополимер¹.

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-магниевого катализатора 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 каталитических систем зачастую носит эмпирический характер.

Одноцентровые катализаторы на основе комплексов металлов IV группы (Ti, Zr и Hf) — так называемые металлоценовые (содержащие η^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-

¹ 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 каталитические 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 $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{ZrBn}_2$ [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 α -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 $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_2]_2\text{NH}$, 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 $\{[\text{ArN}(\text{CH}_2)_2]_2\text{NH}\}\text{ZrBn}_2$ (рис. 1) на их каталитические 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-кетилем и перегоняли в атмосфере аргона. Диэтиловый эфир кипятили над NaOH, затем над Na/бензофенон-кетилем и перегоняли в атмосфере аргона. Диэтилентриамин перегоняли над CaH_2 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, ММАО-12 (7 мас.%-ный раствор в толуоле), триизобутилалюминий (1 М раствор в *n*-гексане), ZrCl_4 (Sigma-Aldrich, Германия), водород (99,9999%, «Линде Газ Россия», г. Балашиха, РФ), этилен марки 3,5 (99,95%, КНР) использовали без дополнительной очистки. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ [(трис(дибензилиденацетон)дипалладий(0))] был синтезирован по методике, описанной в [23], $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ — по методике из [24].

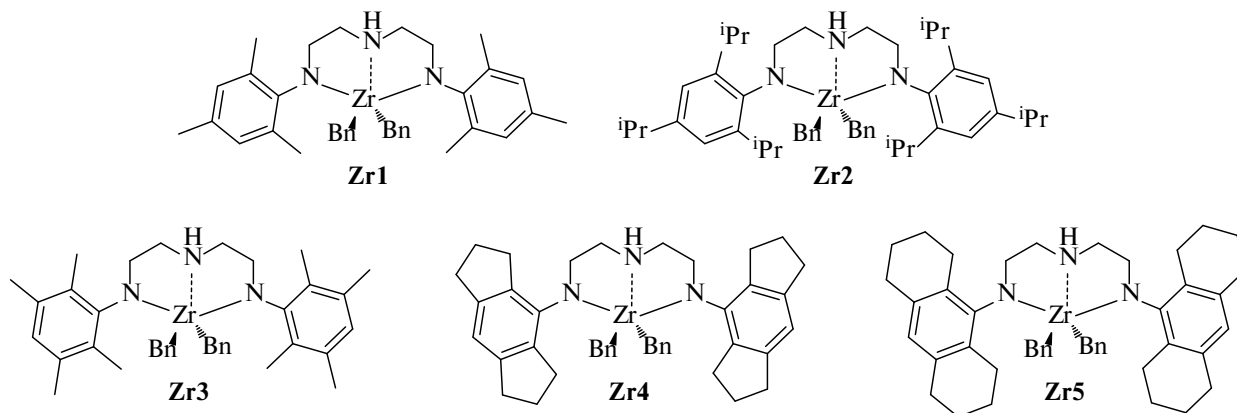


Рис. 1. Комплексы, изучаемые в данной работе.

Методы анализа

Все дейтерированные растворители были предоставлены компанией Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Тьюксбери, Массачусетс, США). CDCl_3 (D 99,8%) использовали без дополнительной очистки. C_6D_6 (D 99,5%) дегазировали, хранили над калий-натриевой эвтектикой и конденсировали в ампулы для регистрации спектров ЯМР. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}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 $50 \times 7,5$ мм и колонкой PLgel Olexis 300 $\times 7,5$ мм (2×10^3 – 1×10^7 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 AlCl_3 (71,1 г, 0,525 моль, 1,05 экв.) и 100 мл CH_2Cl_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 HCl со льдом, экстрагировали CH_2Cl_2 , промывали насыщенным водным раствором NaCl . Органический слой высушивали над безводным MgSO_4 , растворители удаляли на ротаторном испарителе. Полученный продукт использовали без очистки на следующей стадии.

В трехгорлую колбу объемом 2 л помещали конц. H_2SO_4 (480 мл, 9 моль) и нагревали

до 90°C. Продукт предыдущей стадии растворяли в 100 мл CH_2Cl_2 и при нагревании добавляли по каплям к H_2SO_4 в течение 2 ч. Реакционной смеси дали остыть до 20°C и выливали в холодную воду, поддерживая температуру ниже 30°C. Промывали 10%-ным раствором NaHCO_3 и экстрагировали диэтиловым эфиром. Органический слой высушивали над безводным 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(2*H*)-он) и 18% (1,2,7,8-тетрагидро-*as*-индацен-3(6*H*)-он). Изомеры разделяли многократной перекристаллизацией из MeOH . 2,3,6,7-Тетрагидро-*s*-индацен-1(2*H*)-он, содержащий 1% примеси второго изомера, был получен с выходом 24 г (29%). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, 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 двугорлую колбу помещали 3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2*H*)-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 КОН (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 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 ^1H ЯМР (400 МГц, 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 AlCl_3 (141,2 г, 1,06 моль, 2 экв.) и 200 мл CH_2Cl_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_2Cl_2 ; органическую фазу промывали насыщенным водным раствором NaCl, высушивали над безводным MgSO_4 и упаривали при пониженном давлении. Полученное бесцветное кристаллическое вещество использовали на последующих стадиях без дополнительной очистки. Выход 4-оксо-4-(5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ил)бутановой кислоты 95% (118,31 г). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C) δ : 7,84–7,78 (м, 2H); 7,25 (д, $^3J = 8,4$ Гц, 1H); 3,40 (т, $^3J = 6,7$ Гц, 2H); 2,93 (м, 4H); 2,87 (т, $^3J = 6,7$ Гц, 2H); 1,93 (м, 4H).

В двугорлую колбу, снабженную внутренним термометром, помещали 4-оксо-4-(5,6,7,8-тетрагидронафталин-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 КОН (142,62 г, 2,55 моль); наблюдали резкий рост температуры. Обратный холодильник сменили на нисходящий и при $\approx 135^\circ\text{C}$ 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_4 , летучие соединения удаляли при пониженном давлении. Получали 106,86 г (0,49 моль, 96%) 4-(5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ил)бутановой кислоты в виде темно-красного масла.

В двугорлую колбу помещали полученную 4-(5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ил)бутановую кислоту (106,86 г, 0,49 моль), CH_2Cl_2 (200 мл), ДМФА (20 мкл) и добавляли по каплям при нагревании (40°C) и перемешивании SOCl_2 (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_2Cl_2 суспендировали AlCl_3 (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_2Cl_2 . Органические фазы объединяли и высушивали над безв. MgSO_4 , 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 ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C) δ : (с, 1H); 6,94 (с, 1H); 2,87 (т, $^3J = 6,1$ Гц, 2H); 2,78 (м, 4H); 2,64–2,57 (м, 2H); 2,09 (пент, $^3J = 6,4$ 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 КОН (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_4 , растворители удаляли при пониженном давлении. Продукт очищали перекристаллизацией из смеси $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Получали желтые кристаллы. Выход 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацена 8,17 г (44%). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 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_4 добавляли 100 мг тонкоизмельченного железа и прибавляли по каплям Br_2 (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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 10%-ным раствором NaOH (100 мл), водой (100 мл). Органическую фазу отделяли и сушили над MgSO_4 . 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 ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C) δ : 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 ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C) δ : 6,89 (с, 1H); 4,06 (с, 6H); 2,36 (с, 6H); 2,28 (с, 6H).

4-Бromo-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 ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 20°C) δ : 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-Бromo-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 ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 20°C) δ : 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), диэтилен-триамин (6,65 ммоль), толуол (15 мл), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,06 ммоль, 0,5 мол.%), *рац*-BINAP (0,2 ммоль, 1,5 мол.%), *трет*-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 NaCl (50 мл) и высушивали над MgSO_4 . Летучие соединения удаляли на ротаторном испарителе. Продукты очищали перекристаллизацией из *n*-гексана и CH_3OH .

[(2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) NHCH_2CH_2] $_2\text{NH}$ (L1). Выход 73%. Оранжевый порошок. Спектр ^1H ЯМР

(400 МГц, CDCl_3 , 20°C) δ : 6,83 (с, 4H); 2,86 (м, 4H); 2,51 (м, 4H); 2,27 (с, 12H); 2,21 (с, 6H).

[(2,4,6-*изо*- $\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) NHCH_2CH_2] $_2\text{NH}$ (L2). Выход 51%. Бежевый порошок. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C) δ : 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, 36H). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 20°C) δ : 143,90; 142,55; 141,04; 121,58; 51,69; 50,30; 34,07; 27,80; 24,56; 24,28.

[(2,3,5,6- $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}$) NHCH_2CH_2] $_2\text{NH}$ (L3). Выход 51%. Бежевый порошок. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C) δ : 6,73 (с, 2H); 3,03 (м, 4H); 2,91 (м, 4H); 2,24 (уш с, 24H). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 20°C) δ : 146,20; 134,39; 126,66; 126,26; 50,26; 49,22; 20,51, 14,24.

[(1,2,3,5,6,7-гексагидроиндацен-4-ил) NHCH_2CH_2] $_2\text{NH}$ (L4). Выход 50%. Бежевый порошок. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 20°C) δ : 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}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 20°C) δ : 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-октагидроантрацен-9-ил) NHCH_2CH_2] $_2\text{NH}$ (L5). Выход 51%. Светло-желтый порошок. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 20°C) δ : 6,61 (с, 2H); 2,91 (м, 4H); 2,73 (уш с, 12H); 2,59 (м, 4H); 1,84–1,56 (м, 18H). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , 20°C) δ : 146,14; 134,91; 126,72; 124,55; 50,45; 48,38, 30,12; 25,80; 24,26; 23,72.

Синтез комплексов

Синтезы диамидаминоновых комплексов проводили в аргоновом боксе.

[(2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) NCH_2CH_2] $_2\text{NH}$]ZrBn $_2$ (Zr1). Получен согласно оптимизированной методике [20]. К раствору ZrBn $_4$ (1,078 г, 2,365 ммоль) в толуоле добавляли раствор лиганда [(2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) NHCH_2CH_2] $_2\text{NH}$ (L1) (803 мг, 2,365 ммоль) в толуоле. Реакционную смесь оставляли на ночь. Толуол удаляли при пониженном давлении, осадок переместили в цельнопайную ампулу Шленка и выделили перекристаллизацией из смеси толуол : гексан = 1 : 1. Выход 37% (350 мг), желтые кристаллы. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 20°C) δ : 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 (уш 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}C ЯМР (101 МГц, C_6D_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.

$[(2,4,6\text{-изо-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{ZrBn}_2$ (Zr2). Синтез проводили аналогично, исходя из $[(2,4,6\text{-изо-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (L2) (500 мг, 1 ммоль). Выход 220 мг (29%), бежевый порошок. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_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}C ЯМР (101 МГц, C_6D_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.

$[(2,3,5,6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H})\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{ZrBn}_2$ (Zr3). Синтез проводили аналогично, исходя из $[(2,3,5,6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H})\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (L3). Выход 28% (500 мг), бежевый порошок. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6) δ 7,23 (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}C ЯМР (101 МГц, C_6D_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.

$[(1,2,3,5,6,7\text{-гексагидроиндацен-4-ил})\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{ZrBn}_2$ (Zr4). Синтез проводили аналогично, исходя из L4 (5,51 г, 20 ммоль). Выход 19% (250 мг), бежевый порошок. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_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}C ЯМР (101 МГц, C_6D_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.

$[(1,2,3,4,5,6,7,8\text{-октагидроантрацен-9-ил})\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{ZrBn}_2$ (Zr5). Синтез проводили

аналогично, исходя из L5 (560 мг, 1,2 ммоль). Выход 25% (200 мг), бежевый порошок. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_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}C ЯМР (101 МГц, C_6D_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 PCA были получены при 100 К на четырехкружном Rigaku XtaLAB Synergy-S дифрактометре, оснащенный HyPix6000HE детектором (к-геометрия, беззатворный метод ω -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 аминокрупп обнаружены из карт разностной электронной плотности. Положения других атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении модели твердого тела. Полные таблицы межatomных 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 ММАО-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 H₂. Реактор нагревали до 105°C и повышали давление этилена до 11 атм, установив скорость перемешивания 1000 об./мин⁻¹. Через 30 мин по-

дачу газа прекращали, реактор охлаждали до 20°C. Полученные образцы полимера собрали 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).

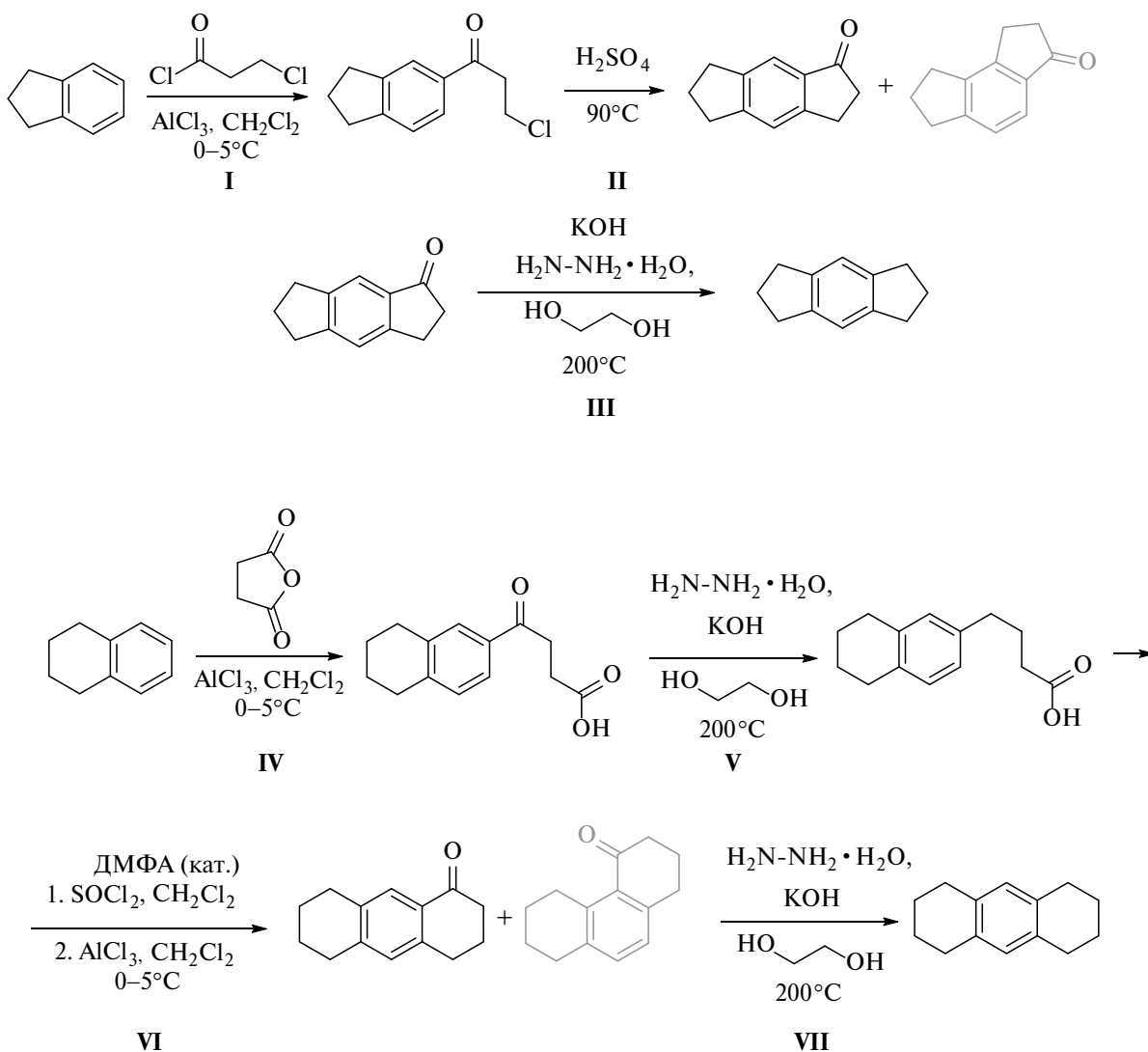


Рис. 2. Синтез ароматических углеводородов.

Бромированием вышеуказанных ароматических углеводородов, а также коммерчески доступных дуrolа и 1,3,5-триизопропилбензола с использованием Br_2 в CCl_4 в присутствии железа (в отсутствие света) получили соответствующие арилбромиды.

Ранее известный лиганд **L1** синтезирован по описанной методике, исходя из бромомезитилена. Ряд новых триаминов **L2–L5** получен по методике, предложенной Широком и др. [17], кросс-сочетанием двух эквивалентов соответствующих арилбромидов с диэтилентриамином с использованием в качестве каталитической 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 ^1H 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 *орто*-заместителей в арилбромиде.

Полученные триамины представляли собой кристаллические вещества. Для очистки **L1** была использована флеш-хроматография на силикагеле (элюент CHCl_3 – MeOH 1 : 0 \rightarrow 10 : 1), для **L2–L5** — двухстадийная перекристаллизация из *n*-гексана и CH_3OH . 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 (C_6D_6 , 20°C). В ^1H 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}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 *орто*-положе-

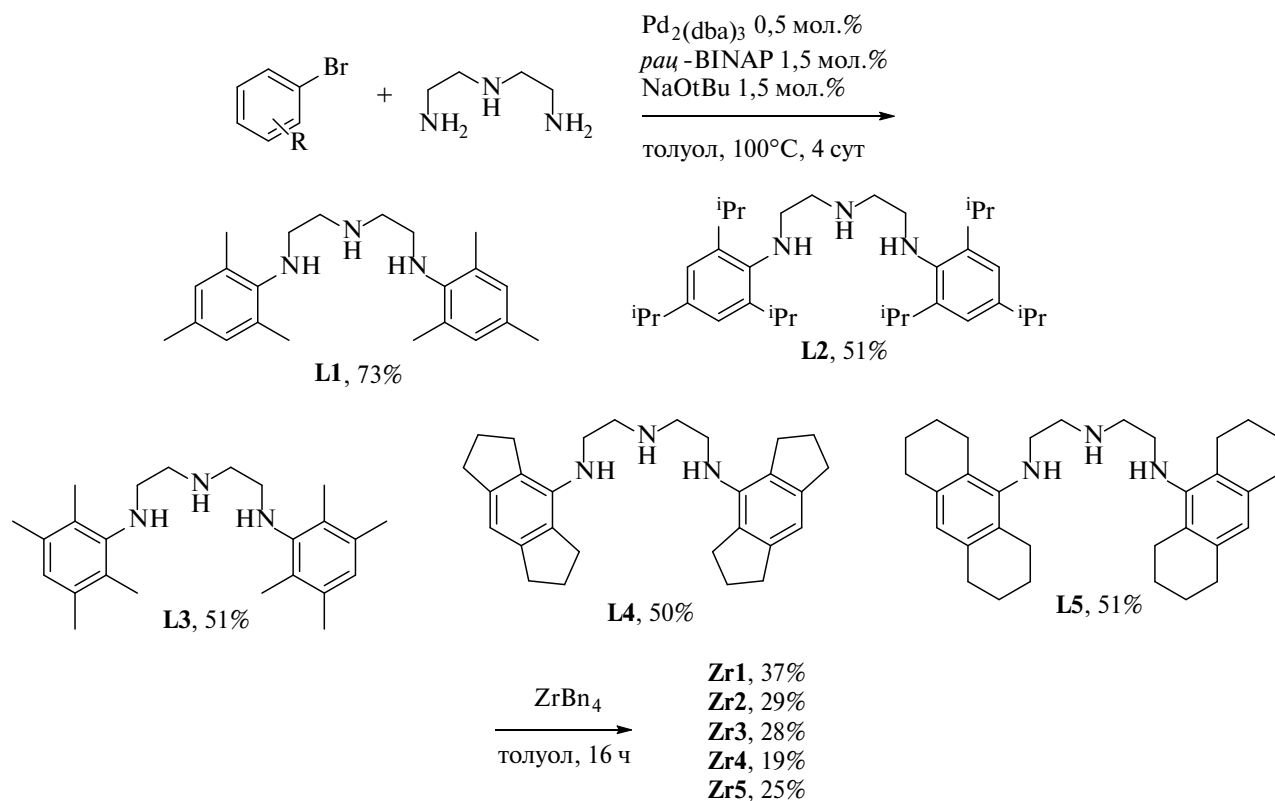


Рис. 3. Синтез лигандов и комплексов.

ниях к бензильной группе, связанной по η^2 -типу, наблюдается отдельный дублет в диапазоне 5,67–5,92 м.д. для каждого комплекса. В ^1H 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}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

Zr равно 5. Различий в геометрии комплексов не наблюдается. Во всех полученных комплексах одна бензильная группа связана с Zr по типу η^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 η^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 η^2 -координированной бензильной группы. Длины связей N–Zr подтверждают предполагаемый тип координации лиганда, а именно: лиганд напрямую связывается с цирконием двумя атомами азота (амидные атомы азота, Zr–N расстояния составляют 2,0782(11)–2,0997(11)), центральный атом азота координируется за счет неподеленной

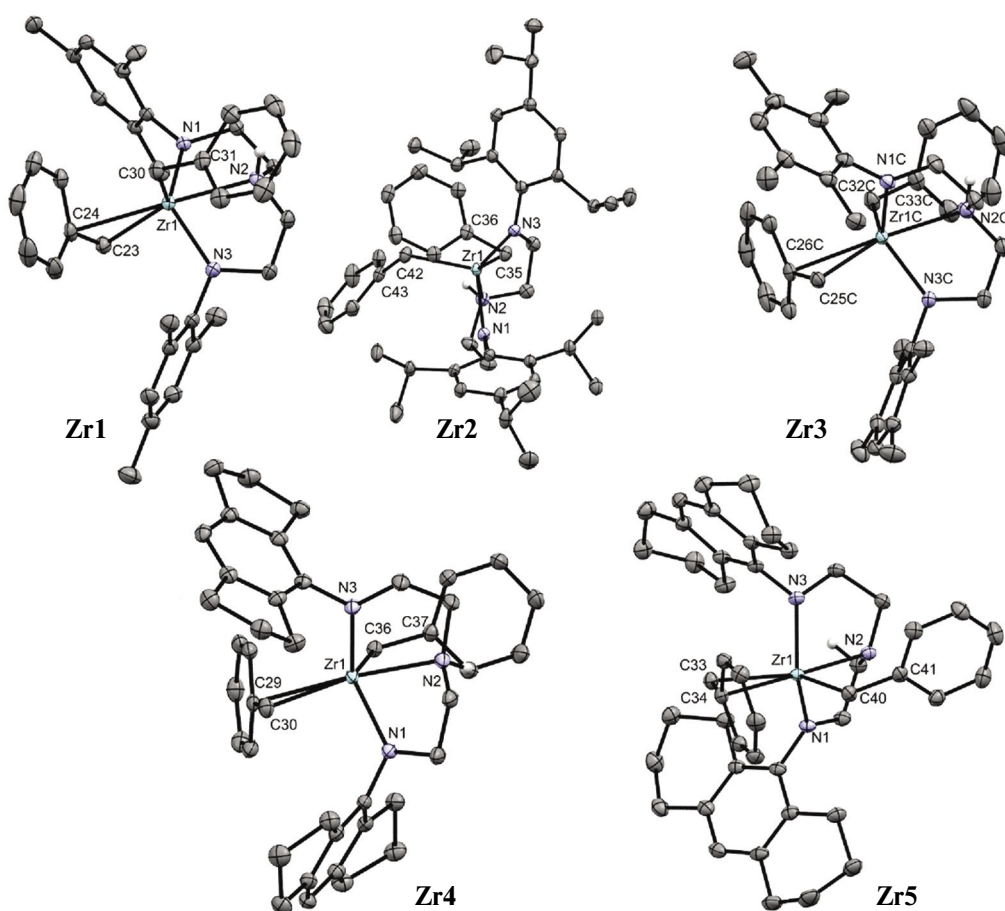


Рис. 4. Молекулярные структуры комплексов **Zr1–Zr5**.

Таблица 1. Избранные расстояния (Å) и углы (°) для комплексов **Zr1–Zr5**

Комплекс	Zr1	Zr2	Zr3	Zr4	Zr5
Расстояния, Å					
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 _{бензил(2)}	2,3420(13)	2,3176(14)	2,3313(16)	2,3335(14)	2,3502(15)
Zr–C _{ипсо(2)}	2,6324(14)	2,7374(13)	2,6313(16)	2,6316(13)	2,5860(15)
Zr–C _{бензил(1)}	2,3345(14)	2,3169(14)	2,3362(17)	2,3383(15)	2,3484(14)
Zr–C _{ипсо(1)}	3,330(1)	3,386(1)	3,327(2)	3,390(1)	3,303(1)

Углы, град					
N2–Zr–C _{бензил(2)}	148,90(5)	150,35(5)	145,93(6)	144,77(5)	148,95(5)
N1–Zr–C _{бензил(1)}	112,00(5)	108,18(5)	110,03(6)	110,60(5)	109,22(4)
N3–Zr–C _{бензил(1)}	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 _{бензил(1)} –C _{ипсо(1)}	119,8(1)	124,3(1)	119,4(1)	123,0(1)	117,45(9)
Zr–C _{бензил(2)} –C _{ипсо(2)}	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 ¹H и ¹³C 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 прекатализато-

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 однокцентровых катализаторов молекулярно-массовым распределением ($\bar{D}_M = 16,9$), 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 (со-)полимеризация с помощью полученных диамидоаминовых комплексов и характеристики полученных полимеров

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

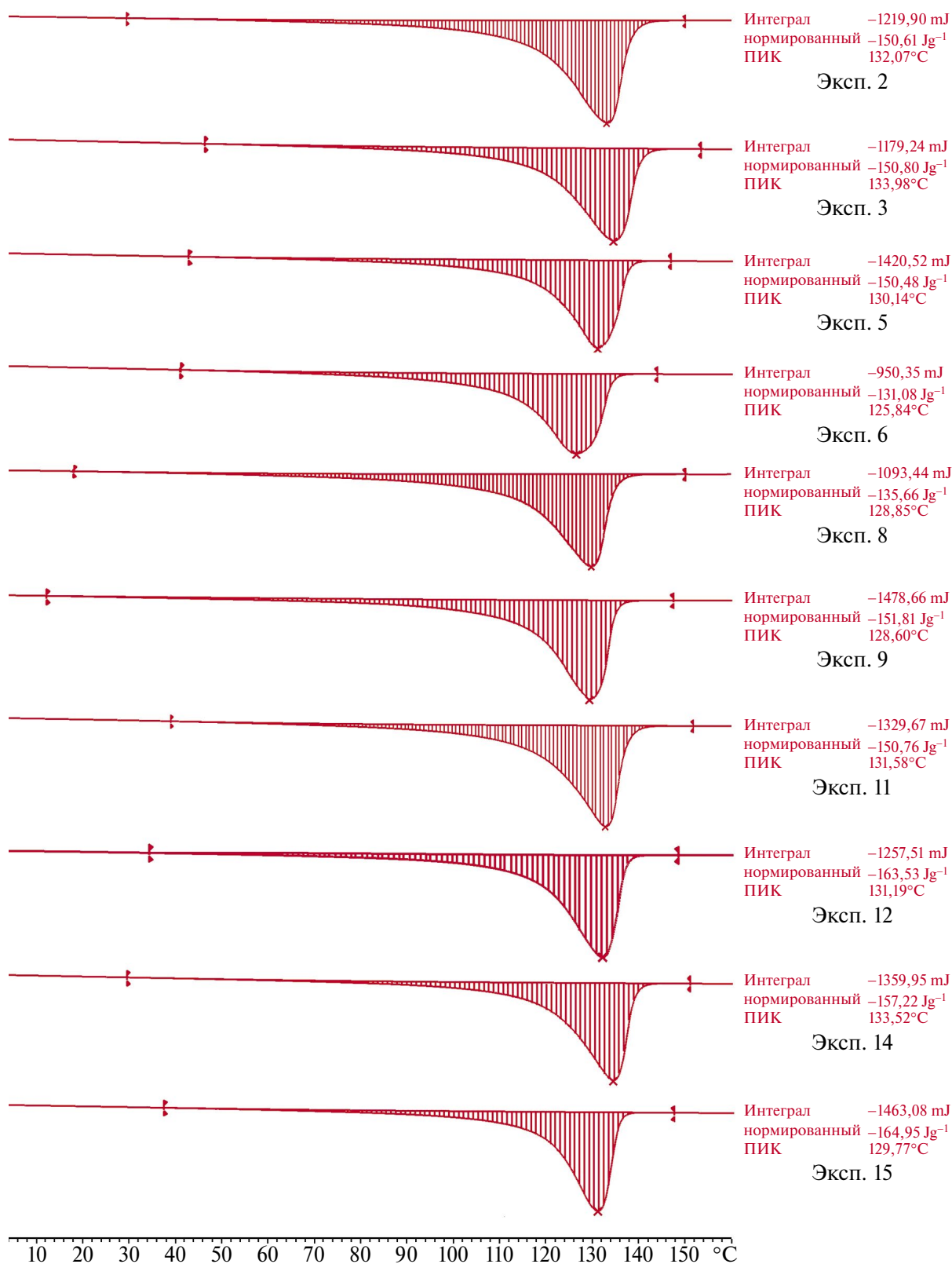


Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (второе плавление) образцов сополимеров этилена с гексеном-1.

в активации каталитических 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 каталитических частиц в результате β -гидридного элиминирования, которое протекает легче после внедрения молекулы α -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 каталитической 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**/ММАО-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-тетраметил- (**Zr5**) замещенными комплексами, бис-триметил-замещенный лиганд (**Zr4**) является более донорным [40], что может снижать способность каталитического центра к координации и внедрению (со)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 β -гидридного элиминирования, так и по механизму β -гидридного переноса на мономер. Переходное состояние β -гидридного переноса на мономер более чувствительно к стерическим затруднениям у каталитического центра и легче достигается для менее стерически нагруженных комплексов **Zr1** и **Zr3** в гомополимеризации этилена. Введение сомономера создает дополнительные стерические 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 возрастали 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 ММАО-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 ММАО-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** превосходили катализатор сравнения на основе полученного ранее комплекса **Zr1** по каталитической активности и показателю молекулярной массы образующихся полимеров. В сополимеризации с гексеном-1 комплексы типа $[(ArNCH_2CH_2)_2NH]ZrBn_2$, 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-(μ -Cl)-aluminum bonding in α -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., Sadrtidinova 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., Zuideveld 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 $[\text{NON}]\text{ZrMe}_2$ ($[\text{NON}]^{2-} = [(t\text{-Bu-d}_6\text{-N-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]^{2-}$) 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 $[(\text{ArNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]^{2-}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-Me}_2\text{-}2,6$ 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, $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}]^{2-}$ ($[\text{Mes}_2\text{N}_2\text{NR}]^{2-}$; $\text{R} = \text{H}$ or CH_3), and polymerization of 1-hexene by activated $[\text{Mes}_2\text{N}_2\text{NR}]\text{ZrMe}_2$ 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 $[(\text{mesityl})\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NX}]\text{ZrMe}_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}$) with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ or $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ // *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.rm01555>
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 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ 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 α -olefins using $\text{C}_2\text{H}_4[\text{ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{methylaluminumoxane}$ 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 -methylaluminumoxane 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-Peñas A., Barranco-García R., Cerrada 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., Ustynyuk 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>