

На правах рукописи



Панкратьев Евгений Юрьевич

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ АЛКИЛАЛАНАМИ В
ПРИСУТСТВИИ Cp_2ZrCl_2 : КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД**

02.00.15 – Кинетика и катализ

02.00.04 – Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Уфа – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте нефтехимии и катализа РАН.

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор
Хурсан Сергей Леонидович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Тюмкина Татьяна Викторовна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Герчиков Анатолий Яковлевич

доктор химических наук,
профессор
Кутепов Борис Иванович

Ведущая организация:


Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Южного федерального университета
(г. Ростов-на-Дону)

Защита состоится «28» сентября 2010 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.062.01 при Учреждении Российской академии наук Институте нефтехимии и катализа РАН по адресу 450075, Уфа, Проспект Октября, 141.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения Российской академии наук Института нефтехимии и катализа РАН, с авторефератом – на Интернет-сайте <http://ink.anrb.ru>

Автореферат разослан «20» августа 2010 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Г. Л. Шарипов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.* Применение металлокомплексных катализаторов в реакции гидроалюминирования алкенов, в отличие от термического гидроалюминирования, позволяет осуществить превращение в мягких условиях с высокой регио- и стереоселективностью. К числу наиболее эффективных и широко применяемых катализаторов, разработанных для проведения реакций синтеза алюминийорганических соединений (АОС), относятся комплексы титана и циркония. В литературе известно несколько работ, посвящённых исследованию механизма реакции каталитического гидроалюминирования алкенов, но предложенные механизмы до последнего времени носили в основном гипотетический характер. Значительный прогресс в исследовании механизма этой реакции достигнут в Институте нефтехимии и катализа РАН^{1,2}, где методом динамической ЯМР спектроскопии идентифицирован ряд интермедиатов и предложена схема реакции каталитического гидроалюминирования алкенов в системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{XAlBu}^i_2$, где $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Bu}^i$. Методами математического моделирования разработана обобщённая формальная кинетическая схема реакции³. В предложенной авторами¹ экспериментальной схеме гидроалюминирования ряд стадий реакции, например, образование предполагаемого ключевого каталитического комплекса, дезактивация каталитического центра, стадия гидрометаллирования алкенов сопровождаются значительной перестройкой структуры участвующих в них молекул, что свидетельствует в пользу того, что эти стадии не являются элементарными. Метод ЯМР накладывает ограничения, не позволяющие с достаточной степенью детализировать механизм химических реакций, установить структуру ряда лабильных Zr, Al -комплексов, а также выяснить строение переходных состояний, что может быть успешно осуществлено квантовохимическими методами. В этой связи, квантовохимическое изучение механизма реакции гидроалюминирования алкенов является актуальной задачей.

Цель диссертационной работы – установление детального постадийного механизма реакции каталитического гидроалюминирования алкенов алкилаланами с помощью квантовохимических методов на модельной системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{XAlBu}^i_2$ – пропен, где $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Bu}^i$.

* Автор выражает благодарность члену-корреспонденту РАН Усенну Меметовичу Джемилеву за помощь в выборе темы научного исследования и обсуждение результатов работы.

¹ Парфёнова Л. В., Печаткина С. В., Халилов Л. М., Джемилев У. М. Исследование механизма гидроалюминирования олефинов алкилаланами, катализируемого Cp_2ZrCl_2 // Изв. РАН, Сер. хим. – 2005. – Т. 2. – С. 311-322.

² Parfenova L. V., Vil'danova R. F., Pechatkina S. V., Khalilov L. M., Dzhemilev U. M. New effective reagent [$\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\text{-ClAlEt}_2$] for alkene hydrometallation // J. Organomet. Chem. – 2007. – V. 692. – № 16. – P. 3424-3429.

³ Parfenova L. V., Balaev A. V., Gubaidullin I. M., Abzalilova L. R., Pechatkina S. V., Khalilov L. M., Spivak S. I., Dzhemilev U. M. Kinetic model of olefin hydroalumination by HAlBu^i_2 and AlBu^i_3 in the presence of Cp_2ZrCl_2 catalyst // Int. J. Chem. Kin. – 2007. – V. 39. – № 6. – P. 333-339.

Поставленная цель включает решение следующих **задач**:

1. Раскрытие механизма образования и превращения Zr,Al-интермедиатов реакции каталитического гидроалюминирования алкенов.

2. Выявление каталитически активных центров гидроталлирования, а также факторов, определяющих реакционную способность каталитической системы по отношению к олефинам.

3. Изучение процессов самоассоциации алюминийорганических соединений и выявление их роли в механизме реакции гидроалюминирования алкенов.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института нефтехимии и катализа РАН «Механизмы металлорганических реакций с участием комплексов переходных металлов» (гос. рег. № 01.200.204383), «Механизмы действия комплексов циркония в реакциях металлорганических соединений с олефинами» (гос. рег. № 0120.0 85004), в соответствии с программой фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (ОХНМ-1), а также при поддержке Международного благотворительного научного фонда им. К.И. Замаева и частичной поддержке гранта РФФИ № 08-03-97010.

Научная новизна. Методом РВЕ/3 ζ впервые проведено подробное сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) основных реакций, протекающих при каталитическом гидроалюминировании олефинов алкилаланами. Предложена квантовохимическая модель процесса, включающая стадии лигандного обмена между Cr₂ZrCl₂ и АОС, приводящие к последовательному образованию интермедиатов Cr₂ZrHCl, Cr₂ZrH₂·ClAlBuⁱ₂ и Cr₂ZrH₂·HAlBuⁱ₂·ClAlBuⁱ₂ в каталитической системе, а также стадии взаимодействия этих комплексов с алкенами с получением высших алкилаланов.

Методом RI-MP2/Λ2 // РВЕ/3 ζ подробно изучена стадия самоассоциации алюминийорганических соединений – AlMe₃, AlEt₃, AlBuⁱ₃, HAlBuⁱ₂ и ClAlBuⁱ₂. Рассчитаны равновесные концентрации этих АОС в газовой фазе и в неполярном растворителе (толуол).

Научная и практическая значимость. Результаты работы создают теоретически обоснованную базу, позволяющую объяснить важнейшие закономерности реакции каталитического гидроалюминирования алкенов алкилаланами, как например, влияние природы алюминийорганического соединения, концентрации АОС на гидроалюминирующую активность системы.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на V Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование» (Москва, 2007 г.), III Международной конференции «Катализ: теория и практика» (Новосибирск, 2007 г.), Всероссийской школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых учёных «Фундаментальная математика и её приложения в естествознании» (Уфа, 2007 г.), V Республиканской студенческой научно-практической конференции «Научное и экологическое обеспечение современных технологий» (Уфа, 2008 г.), XV Всероссийской конференции

«Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2008 г.), Международной конференции «Магнитный резонанс для будущего» (Санкт-Петербург, 2008 г.), XX Симпозиуме «Современная химическая физика» (Тупапсе, 2008 г.), Всероссийской молодёжной конференции по математической и квантовой химии (Уфа, 2008 г.), III Международной научной конференции «Параллельные вычислительные технологии» (Нижний Новгород, 2009 г.), VI Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование» (Москва, 2009 г.), IV Школе-семинаре молодых учёных «Квантово-химические расчёты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2009 г.), VIII Международной конференции «Механизмы каталитических реакций» (Новосибирск, 2009 г.), XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2009 г.), Всероссийской конференции по органической химии, посвящённой 75-летию со дня основания ИОХ им. Н. Д. Зелинского, (Москва, 2009 г.).

Публикации. По материалам работы опубликовано 20 научных трудов, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, тезисы 15 докладов.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы (147 источников). Объём диссертации составляет 183 страницы, включая 35 рисунков, 20 таблиц, 10 схем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Механизм гидроалюминирования алкенов, катализируемого комплексами циркония (литературный обзор)

В литературном обзоре рассмотрены работы, посвящённые изучению механизмов термического и каталитического гидроалюминирования олефинов. Подробно проанализированы важнейшие этапы каталитической реакции: стадия самоассоциации алюминийорганического соединения, стадия образования гидридного комплекса циркония, стадия гидроцирконирования алкена и стадия переметаллирования алкила циркония АОС. Особое внимание уделено работам, посвящённым современным квантовохимическим методам расчёта и компьютерным программам для исследования механизмов реакций с участием металлорганических комплексов, в частности, с участием комплексов циркония и алюминия. Из обзора литературы следует:

1. Наиболее удобной для теоретического исследования механизма каталитической реакции гидроалюминирования олефинов является система $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{XAlBu}_2^1 - \text{алкен}$, где $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$, Bu^1 . В данной системе протекает преимущественно реакция гидроалюминирования, что упрощает сопоставление теоретических и экспериментальных данных, т.к. в разрабатываемой модели не нужно учитывать побочные процессы.

2. Имеющихся в литературе данных недостаточно для понимания механизма реакции гидроалюминирования, т.к. во всех предложенных схемах ряд стадий постулируется и не обоснован экспериментально наблюдаемыми

интермедиатами реакций. Предложенные механизмы включают стадии, которые не могут являться элементарными, т.к. в результате их протекания реализуется значительная перестройка структуры участвующих в них молекул.

3. Механизмы гидроалюминирования, предлагаемые в литературе, не учитывают стадию самоассоциации алюминийорганических соединений, либо постулируют, что первоначально ассоциаты АОС диссоциируют до мономеров. Это предположение не подтверждено экспериментальными и теоретическими данными об эффективной концентрации присутствующих в растворе мономерных форм АОС и скорости их образования.

4. В литературе отсутствуют данные о механизме гидроалюминирования неопределённых соединений биметаллическими Zr,Al-комплексами.

Таким образом, необходимость детального квантовохимического исследования реакции каталитического гидроалюминирования алкенов является очевидной.

Глава 2. Методическая часть

Выбор квантовохимической программы для проведения расчётов (ПРИРОДА 06) сделан на основе оценки двух факторов: возможности адекватного описания превращений Zr,Al-комплексов и требований к вычислительным ресурсам для проведения расчётов.

Оптимизацию геометрических параметров исследуемых соединений, решение колебательной задачи, поиск переходных состояний исследуемых процессов, сканирование по внутренней координате реакции, расчет энтропии и термодинамических поправок к полной энергии соединений выполняли в приближении PBE/3 ζ . При проведении оптимизации геометрических параметров не накладывали ограничения на симметрию соединений. Тип стационарной точки на ППЭ определяли с помощью расчёта матрицы Гесса. При расчёте энтропии учитывали число симметрии молекулы. Термодинамические параметры рассчитывали для температур $T = -70^\circ\text{C}$ и 25°C . Химические сдвиги ЯМР рассчитывали методом GIAO в приближении PBE/3 ζ .

При исследовании стадии самоассоциации алюминийорганических соединений, используя равновесные геометрические параметры, энтропию и термические поправки к термодинамическим параметрам, полученные методом PBE/3 ζ , проводили расчет полной энергии и термодинамических функций соединений методами RI-MP2/A1, RI-MP2/A2. Оценка влияния растворителя на энергию Гиббса в мономер-олигомерном равновесии АОС выполнена с помощью программы Gaussian 03 методом COSMO в приближении PBE/6-311+G(2d,p) с учётом влияния температуры на энергию кавитации.

Расчёт равновесных концентраций ассоциированных форм AlMe_3 , AlEt_3 , AlBu_3 , HAlBu_2 и ClAlBu_2 выполняли на основании решения уравнения материального баланса с учётом выражений для констант термодинамического равновесия. Константы равновесия рассчитывали из стандартных энергий

Гиббса $\Delta_R G^\circ$. Константы скоростей элементарных стадий рассчитаны по уравнению Эйринга на основе неравновесных энергий Гиббса $\Delta_R G^\ddagger$.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

В настоящей работе предпринята попытка построения детализированной теоретической модели механизма каталитического гидроалюминирования алкенов HAIBu_2^1 , ClAlBu_2^1 и AlBu_3^1 в присутствии Cr_2ZrCl_2 , с учётом разработанных ранее экспериментальной^{1,2} и кинетической³ моделей реакции.

Известно^{4,5,6}, что вышеперечисленные алюминийорганические соединения могут образовывать стабильные ассоциаты, поэтому первоначальной задачей было изучение процесса самоассоциации АОС, определение относительных концентраций ассоциированных форм и выбор из этих форм кинетически значимых в реакции гидроалюминирования.

3.1. Моделирование самоассоциации алюминийорганических соединений

Наиболее экспериментально и теоретически изученными алюминийорганическими соединениями являются триалкилаланы AlMe_3 и AlEt_3 , поэтому методика моделирования самоассоциации, способ учёта влияния сольватации на процессы ассоциации и алгоритм расчёта концентрации ассоциированных форм вначале отработаны на данных АОС. Далее методика расчёта была распространена на HAIBu_2^1 , ClAlBu_2^1 и AlBu_3^1 .

3.1.1. Самоассоциация AlMe_3 и AlEt_3

Используемое нами приближение PBE/3 ζ обеспечивает корректное воспроизведение геометрических параметров исследуемых соединений, однако данное приближение занижает энергию образования мостиковых связей в ассоциированных формах алюминийорганических соединений. Поэтому с целью выбора наиболее адекватного метода описания энергетических характеристик АОС проведён сравнительный расчёт энергетических параметров на примере мономера и димера триметилалюминия (ТМА) и триэтилалюминия (ТЭА) с использованием различных квантовохимических методов (табл. 1).

Различие в относительных величинах, полученных с использованием базисов Λ_3 и Λ_2 мало, поэтому для расчета полной энергии соединений нами был выбран базисный набор Λ_2 . Теория возмущений MP2 хорошо воспроиз-

* Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н., с.н.с. Парфёновой Л. В. и д.х.н. проф. Халилову Л. М. за предоставленные экспериментальные данные и обсуждение результатов работы.

⁴ Hoffmann E. G. Adiabatische Kryometrie und ihre Anwendung auf Organoaluminium-Verbindungen // Liebigs Ann. Chem. – 1960. – V. 629. – № 1. – P. 104-121.

⁵ Ziegler K., Kröll W.-R., Larbig W., Stedel O.-W. Metallorganische Verbindungen, XXXII Zerfalls- und Austauschreaktionen der Aluminiumtrialkyle // Liebigs Ann. Chem. – 1960. – V. 629. – № 1. – P. 53-89.

⁶ Smith M. B. The monomer-dimer equilibria of liquid aluminum alkyls: II. Triisobutylaluminum // J. Organomet. Chem. – 1970. – V. 22. – №. 2. – P. 273-281.

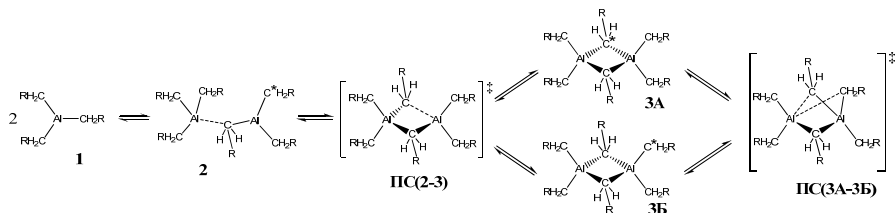
водит теплоту димеризации ТМА, причем усложнение метода до МР4 при использовании базисного набора $\Lambda 1$ не приводит к значимому отклонению в изменении полной энергии для реакции димеризации триалкилаланов. Таким образом, оптимальным методом для расчета полных энергий соединений является RI-MP2/ $\Lambda 2$.

Таблица 1. Термодинамические и активационные (указаны в скобках) параметры реакции диссоциации димера $AlMe_3$ в газовой фазе при $T = 25^\circ C$

Метод расчёта	ΔS° , ккал/моль·К	ΔH° , ккал/моль	ΔG° , ккал/моль
газовая фаза (эксп.)	43.1	20.4	–
PBE/3 ζ	49.8	14.5	–0.3
RI-MP2/ $\Lambda 1$ // PBE/3 ζ	49.8*	16.6	1.8*
RI-MP2/ $\Lambda 1$	33.4	14.4	4.5
RI-MP2/ $\Lambda 2$ // PBE/3 ζ	49.8*	20.6	5.9*
RI-MP2/ $\Lambda 2$	29.9	18.5	9.6
RI-MP2/ $\Lambda 3$ // PBE/3 ζ	49.8*	21.5	6.7*
MP4(SDQ)/ $\Lambda 1$ // PBE/3 ζ	49.8*	13.7	–1.1*
MP4/ $\Lambda 1$ // PBE/3 ζ	49.8*	15.9	1.1*

* Энтропия и термические поправки к термодинамическим и активационным параметрам рассчитаны методом PBE/3 ζ .

Найдено, что рельефы поверхностей потенциальной энергии процессов самоассоциации $AlMe_3$ и $AlEt_3$ (**1**)⁷ очень похожи. Оба АОС могут существовать в виде мономера, димера и тримера. Сканирование ППЭ реакции показало, что димеризация АОС безбарьерно приводит сначала к открытой димерной структуре **2**, которая далее через переходное состояние ПС(2–3) трансформируется в симметричный циклический димер **3**. Присоединение мономера АОС к **2** приводит к образованию тримера. Изменение энергии Гиббса при образовании ассоциата из мономерной формы в расчете на одну молекулу мономера с учётом сольватации составляет: -5.0 и -5.8 ккал/моль для димера ТМА и ТЭА соответственно, 0.4 и -1.4 ккал/моль для тримера.



При исследовании возможности обмена алкильными группами нами обнаружено переходное состояние ПС(3А–3Б), строение которого принципиально отличается от деформационной структуры, предложенной в литерату-

⁷ Нумерация соединений в автореферате отличается от нумерации, используемой в диссертации

ре. Так, в **ПС(3А–3Б)** переходящая алкильная группа сближена с атомом алюминия – акцептором переходящей группы, уходящий мостиковый алкил напротив, смещен в сторону Al – донора переходящей группы. Следует отметить, что ни переходных, ни устойчивых состояний с четырьмя связями Al...CH₂R...Al, как это предполагали другие исследователи, нами не обнаружено.

Величина энергии Гиббса активации алкильного обмена через **ПС(3А–3Б)** на 3 ккал/моль превышает значение для механизма, включающего неполную диссоциацию комплекса **2** через **ПС(2–3)**, последующий конформационный поворот и образование новой связи Al...C...Al. В ходе релаксированного сканирования установлено, что энергетический барьер конформационного поворота пренебрежимо мал, переходное состояние поворота локализовать не удалось. Активационный барьер реакции обмена для триметилалюминия составляет $\Delta G^\ddagger(3A-3B) = 15.6$ ккал/моль, а $\Delta G^\ddagger(2-3) = 12.6$ ккал/моль. В случае полной диссоциации димера триалкила алюминия также возможен обмен алкильными группами, $\Delta G^\circ(1-3) = 12.5$ ккал/моль. Следовательно, механизм обмена алкильными группами через диссоциацию комплекса более вероятен, чем внутримолекулярный обмен.

Для количественной оценки содержания в системе разных ассоциированных форм АОС произведено решение уравнения материального баланса с учётом констант термодинамического равновесия для стадий самоассоциации. Константы равновесия рассчитаны по уравнению $K = \exp(-\Delta_R G^\circ / RT)$.

Показано преобладание димерной формы AlMe₃ и AlEt₃ при T = -70°C, 25°C и суммарных концентрациях АОС по мономеру 0.1 моль/л и 2.0 моль/л. Наблюдается хорошее соответствие проведенных расчетов экспериментальным данным^{8,9}, что подтверждает корректность используемой модели и надежность получаемых результатов.

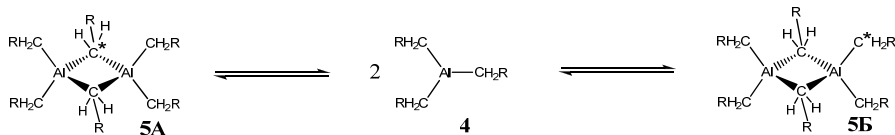
3.1.2. Самоассоциация AlBuⁱ₃

Триизобутилалюминий (ТИБА) существует в виде мономерной (**4**) и димерной (**5**) формы. В отличие от линейных триалкилалюминиев, для ТИБА не локализована тримерная форма. Очевидно, это связано со стерическими факторами, создаваемыми разветвлёнными алкильными группами. Энтальпия димеризации ТИБА близка к соответствующим значениям для триметилалюминия и триэтилалюминия и для температуры 25°C составляет -22.1 ккал/моль. Таким образом, строение алкильной группы слабо влияет на энергетические характеристики мостиковой связи Al...C...Al.

⁸ Smith M. B. The monomer-dimer equilibria of liquid aluminum alkyls: III. Trimethylaluminum: the monomer-dimer equilibria of liquid and gaseous trimethylaluminum and triethylaluminum // J. Organomet. Chem. – 1972. – V. 46. – №. 1. – P. 31-49.

⁹ Smith M. B. The monomer-dimer equilibria of liquid aluminum alkyls. I. Triethylaluminum // J. Phys. Chem. – 1967. – V. 71. – №. 2. – P. 364-370.

В результате релаксированного сканирования для AlBu_3^i переходного состояния внутримолекулярной реакции обмена терминальными и мостиковыми алкильными группами, аналогичного ПС(3А-3Б) для ТМА и ТЭА, не обнаружено. Таким образом, обмен алкильными группами между молекулами AlBu_3^i происходит только по пути полной диссоциации димеров.



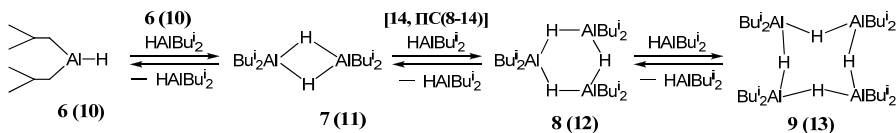
Для количественной оценки содержания в системе разных ассоциированных форм АОС произведено решение уравнения материального баланса с учётом констант термодинамического равновесия для стадий самоассоциации. Установлено, что при суммарной концентрации по мономеру более 10^{-5} моль/л и температуре менее 70°C ТИБА находится преимущественно в димерной форме, что отличается от имеющихся в литературе представлений. Так, основным экспериментальным фактом, свидетельствующим о преобладании мономерной формы в растворах разветвлённых триалкилаланов, является криоскопическое измерение молекулярного веса АОС. Однако криоскопическое определение молекулярной массы мало пригодно для слабых алюминийорганических комплексов, в которых равновесия между ассоциированными формами в жидкой и газовой фазе различны, т.к. происходит отклонение поведения системы от закона Рауля.

3.1.3. Самоассоциация HAIBu_2^i и ClAlBu_2^i

Самоассоциацию АОС рассматривали как последовательное присоединение молекул мономера к олигомерному остову. Так, для обоих АОС локализованы мономерная (6, 10), димерная (7, 11), тримерная (8, 12) и тетрамерная (9, 13) формы. В растворе возможно образование и более ассоциированных форм АОС, однако *a priori* очевидно, что с ростом степени ассоциации понижается термодинамическая стабильность комплексов, преимущественно из-за убыли энтропии системы, и как следствие, уменьшается содержание соответствующих форм в системе. В связи с этим, а также с учётом литературных данных о средних степенях ассоциации АОС, для моделирования процессов самоассоциации ограничились рассмотрением взаимопревращений мономерной, димерной, тримерной и тетрамерной форм АОС.

Найдено, что рельефы поверхностей потенциальной энергии процессов самоассоциации HAIBu_2^i и ClAlBu_2^i похожи, поэтому обсуждение ППЭ приведено на примере диизобутилалюминийгидрида (ДИБАГ). Сканирование ППЭ реакции показало, что димеризация HAIBu_2^i безбарьерно приводит к структуре 7. Рассчитанная величина энтальпии димеризации при $T = 25^\circ\text{C}$ без учёта сольватации составляет -34.5 ккал/моль, что близко к энтальпии диме-

ризации диметилалюминийгидрида. Последующее присоединение молекулы мономера АОС к **7** протекает через координацию атома алюминия мономера на мостиковом атоме водорода с образованием структуры **14**, которая далее через переходное состояние ПС(**8-14**) превращается в тример ДИБАГ **8**. Присоединение молекулы мономера к **8** приводит к тетрамеру **9**. Переходное состояние этого процесса локализовать не удалось.



Изменение энергии Гиббса при образовании ассоциата из мономерной формы в расчёте на одну молекулу мономера равно -12.4 ккал/моль и -9.8 ккал/моль для ДИБАГ и ДИБАХ соответственно при образовании димера, -13.4 ккал/моль и -9.1 ккал/моль при образовании тримера, -12.6 ккал/моль и -8.2 ккал/моль при образовании тетрамера. Анализ изменения термодинамических параметров в ходе ассоциативных превращений свидетельствует, что наиболее термодинамически выгодной для HAiBu_2 является тримерная, а ClAlBu_2 димерная форма.

Произведено решение уравнения материального баланса с учётом констант термодинамического равновесия для стадий самоассоциации. Показано, что в газовой фазе и в неполярных растворителях в зависимости от условий (суммарной концентрации по мономеру и температуры) преобладает либо тримерная, либо димерная форма рассмотренных АОС.

3.2. Моделирование взаимодействия Cp_2ZrCl_2 с АОС

На первом этапе моделирования взаимодействия Cp_2ZrCl_2 (**15**) и алюминийорганического соединения XAlBu_2 оптимизирована структура исходного цирконоцендихлорида и найдены его возможные конфигурации.

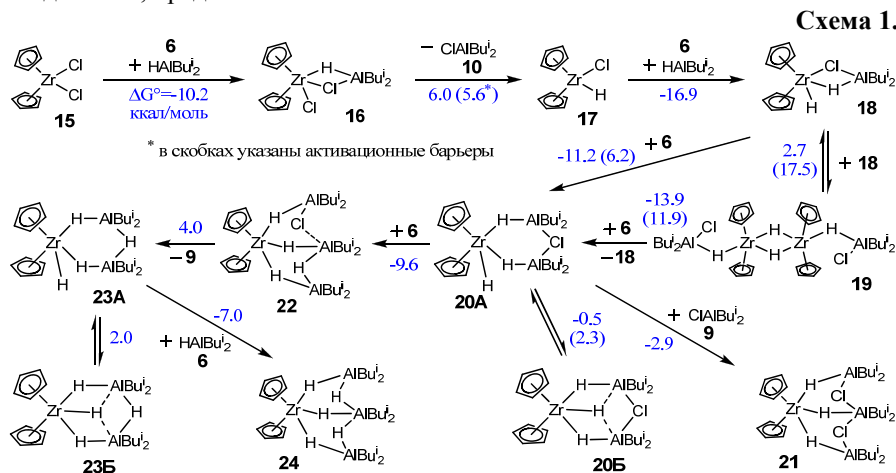
3.2.1. Выбор модели каталитической системы

В разделах **3.1.1** и **3.2** диссертационной работы показано, что приближение РВЕ/3 ζ корректно воспроизводит геометрические параметры алюминий- и цирконийорганических комплексов. Полученные расчётные значения геометрических параметров Cp_2ZrCl_2 хорошо согласуются с экспериментальными данными РСА, что позволяет использовать метод РВЕ/3 ζ для исследования более сложных циркониевых комплексов. Также в гл. **3.1.3** показано, что данный метод удовлетворительно воспроизводит энергетические параметры превращений с участием мостиковых комплексов АОС (с ростом прочности мостиковых связей качество описания улучшается). Поэтому, а также с учётом разумного использования вычислительных ресурсов, для моделирования системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{АОС} - \text{олефин}$ было использовано приближение РВЕ/3 ζ .

В настоящем разделе описаны основные допущения, используемые при построении теоретической модели процесса гидроалюминирования алкенов, и обоснована возможность их применения. Используются следующие допущения: 1. представление об участии АОС в реакциях в виде мономера; 2. пренебрежение сольватационными эффектами на ход реакции; 3. пренебрежение участием конечного продукта реакции гидроалюминирования в каталитическом процессе, а также превращениями АОС.

3.2.2. Моделирование взаимодействия Cr_2ZrCl_2 с мономерной формой HAIBu_2^i

В результате квантовохимического моделирования возможных направлений реакций взаимодействия HAIBu_2^i с Cr_2ZrCl_2 найдены термодинамически вероятные пути образования ключевых интермедиатов (схема 1), идентифицированных методом ЯМР спектроскопии (**19**, **20**). Термодинамически вероятный путь включает образование мостикового комплекса **16** и его диссоциацию до гидрохлорида цирконоцена **17**. Последующая координация молекулы HAIBu_2^i приводит к образованию соединения $\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i$ (**18**), в результате димеризации которого образуется комплекс $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$ (**19**). Взаимодействие **18** или **19** с молекулой АОС приводит, в конечном счете, к образованию малоактивных в реакции гидроалюминирования олефинов соединений, предположительно – комплексов **20** – **24**.



3.2.3. Моделирование взаимодействия Cr_2ZrCl_2 с ассоциированными формами HAIBu_2^i

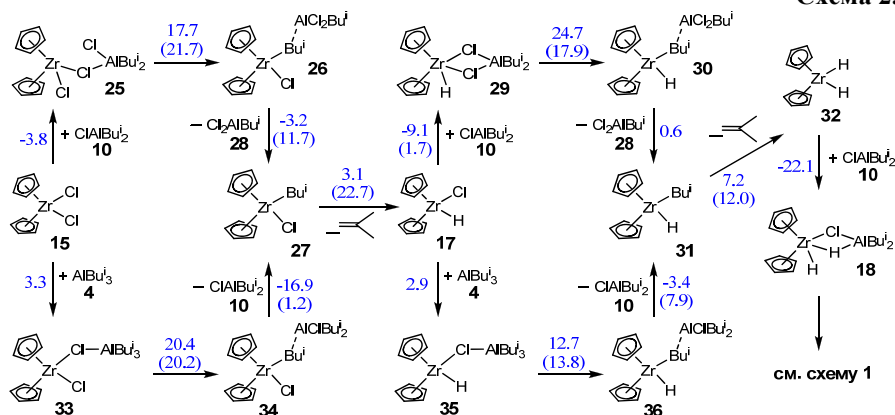
В данной главе показана принципиальная возможность непосредственного взаимодействия ассоциированных форм АОС с металлоорганическими комплексами на примере реакции Cr_2ZrCl_2 с димером и тримером HAIBu_2^i ,

приводящей к образованию Cp_2ZrHCl . Также показано, что учёт ассоциированных форм HAIBu_2^1 в реакции гидроалюминирования не приводит к существенному изменению химизма процесса, приближённо описываемого моделью реакции, в которой учтена лишь мономерная форма АОС.

3.2.4. Моделирование взаимодействия Cp_2ZrCl_2 с ClAlBu_2^1 и AlBu_3^1

В ходе взаимодействия Cp_2ZrCl_2 и ClAlBu_2^1 (или AlBu_3^1), а также последующего лигандного обмена в образующемся комплексе и β -гидридного отщепления изобутилена первоначально образуется комплекс реagens Шварца (17). Взаимодействие следующей молекулы АОС с реагентом Шварца, очередной лигандный обмен в образующемся комплексе и β -гидридное отщепление изобутилена приводит к цирконоцендигриду (32), который в результате взаимодействия с молекулой ClAlBu_2^1 образует бициркониевый комплекс 18. Соединения 18, в свою очередь, находится в мономер-димерном равновесии с бициркониевым комплексом 19, наблюдаемым экспериментально¹ и в присутствии которого интенсивно протекает процесс гидроалюминирования.

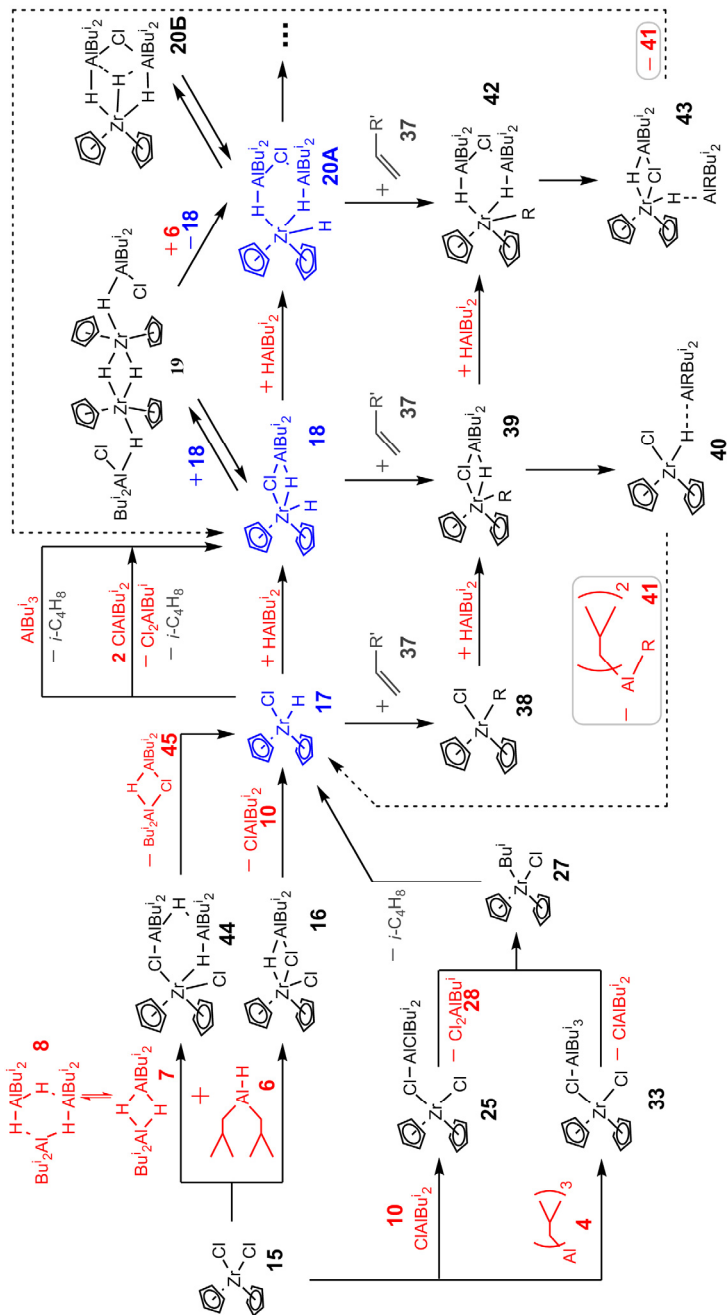
Схема 2.



3.2.5. Моделирование реакции гидроцирконирования алкенов на Zr, Al-комплексах

Непосредственно гидроцирконировать алкены могут лишь те соединения, которые содержат ковалентную Zr-H связь (17, 18, 20А и 23А в случае HAIBu_2^1 , схема 3). Димерный комплекс 19, наблюдаемый в шкале времени ЯМР, не должен проявлять гидроталлирующую активность, т.к. не содержит ковалентную Zr-H связь. Однако экспериментально было обнаружено, что в присутствии данного комплекса активно протекает процесс гидроалюминирования алкенов^{1,2}. По-видимому, действующей в данном случае является мономерная форма 18, с которой комплекс 19 находится в динамическом равновесии. Сканирование ППЭ исследуемых превращений свидетельствует,

Схема 4. Обобщённый механизм реакции гидроалуминирования алкенов XAlBu_2 ($\text{X} = \text{H, Cl, Bu}^i$) в присутствии каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 .



процесса корректно описывает исследуемую систему. Отметим ряд особенностей выбранной модели и наиболее существенные результаты квантовохимического моделирования.

1. Самоассоциация ДИБАГ и образование реагента Шварца. Как видно из схемы 4, в случае каталитической системы $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{HAlBu}_2^i$ первоначальной стадией реакции гидроалюминирования олефинов является стадия диссоциации тримера диизобутилалюминийгидрида (**8**) на димер (**7**) и мономер (**6**). Концентрации димера и тримера HAlBu_2^i преобладают в растворе и кинетически значимы, концентрация же мономера крайне низка (при температуре -70°C не превышает 10^{-14} моль/л), и для протекания реакции с Cr_2ZrCl_2 должна пополняться за счёт диссоциации димера или тримера. Реакция диссоциации димера HAlBu_2^i имеет высокое значение энергии Гиббса (23.4 ккал/моль с учётом сольватации) и поэтому преимущественным каналом образования мономера можно рассматривать диссоциацию тримера, $\Delta G^\circ = 12.6$ ккал/моль.

Мономер, а также димер и тример диизобутилалюминийгидрида способны вступать в реакцию с Cr_2ZrCl_2 , однако реакция с тримером HAlBu_2^i характеризуется высоким активационным барьером ($\Delta G^\ddagger = 26.9$ ккал/моль) и поэтому может быть исключена из вероятного пути протекания реакции гидроалюминирования алкенов. Реакции Cr_2ZrCl_2 с HAlBu_2^i и $(\text{HAlBu}_2^i)_2$ являются конкурирующими. Взаимодействие Cr_2ZrCl_2 с HAlBu_2^i протекает с чрезвычайно низким активационным барьером и приводит к образованию мостикового комплекса $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^i$ (**16**), в результате диссоциация последнего образуется гидрохлорид цирконоцена Cr_2ZrHCl (**17**). Реакция Cr_2ZrCl_2 с $(\text{HAlBu}_2^i)_2$ характеризуется активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 20.3$ ккал/моль и вследствие высокого активационного барьера на начальном этапе процесса вносит малый вклад в общую скорость расходования Cr_2ZrCl_2 . Взаимодействие Cr_2ZrCl_2 с $(\text{HAlBu}_2^i)_2$ приводит к образованию шестичленного циклического комплекса $\text{Cr}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{HAlBu}_2^i \cdot \text{ClAlBu}_2^i$ (**44**), диссоциация которого, как и в случае мономера HAlBu_2^i , приводит к образованию гидрохлорида цирконоцена Cr_2ZrHCl (**17**). Реакцию циркониевых комплексов с димером диизобутилалюминийгидрида можно рассматривать, как последовательное присоединение двух молекул мономера HAlBu_2^i . Поэтому, а также с учётом высокого активационного барьера непосредственной реакции циркониевых комплексов с $(\text{HAlBu}_2^i)_2$, обусловленного необходимостью диссоциации мостиковой связи H-Al в алюминийорганическом соединении, участие димера HAlBu_2^i в последующих превращениях не рассмотрено. Для более точной оценки вклада $(\text{HAlBu}_2^i)_2$ в суммарный процесс гидроалюминирования алкенов необходимо провести более детальное исследование реакций циркониевых комплексов с димерной формой HAlBu_2^i и выполнить кинетический анализ механизма, что выходит за рамки настоящей работы.

2. Образование биметаллического активного центра **18** и его димерной формы **19**. Образующийся в результате лигандного обмена между Cr_2ZrCl_2 и

HAIBuⁱ₂ цирконоценгидрохлорид (**17**) обладает высокой реакционной способностью и может димеризоваться в [Cr₂ZrHCl]₂ ($\Delta G^\ddagger = 8.6$ ккал/моль). Последующая безактивационная координация двух молекул ДИБАГ приводит к [Cr₂ZrH₂·ClAlBuⁱ₂]₂. В результате ступенчатой изомеризации последнего ($\Delta G^\ddagger = 6.5$ ккал/моль) образуется экспериментально идентифицированное соединение **19**, в котором циркониевый остов связан с алюминийорганическими фрагментами через мостики Zr...H...Al. Конкурирующими путями расходования Cr₂ZrHCl являются реакция реагента Шварца с HAIBuⁱ₂ ($\Delta G^\ddagger = 4.8$ ккал/моль) и реакция гидроталлирования олефина ($\Delta G^\ddagger = 16.6$ ккал/моль). Таким образом, в условиях избытка диизобутилалюминийгидрида, а также принимая во внимание активационные барьеры реакций, более вероятно протекание реакции Cr₂ZrHCl со следующей молекулой HAIBuⁱ₂, что приводит к генерации мостикового соединения Cr₂ZrH₂·ClAlBuⁱ₂ (**18**).

3. Образование тригидридного комплекса **20**. Энергетические затраты на отщепление молекулы ClAlBuⁱ₂ от комплекса **18**, в отличие от аналогичной реакции диссоциации **16**, велики ($\Delta G^\circ = 22.1$ ккал/моль). Поэтому возможными каналами превращения **18** являются реакция димеризации ($\Delta G^\ddagger = 17.5$ ккал/моль), взаимодействие с очередной молекулой ДИБАГ ($\Delta G^\ddagger = 6.2$ ккал/моль) и реакция гидроцирконирования алкена ($\Delta G^\ddagger = 18.6$ ккал/моль). Таким образом, в условиях избытка ДИБАГ наиболее вероятно взаимодействие Cr₂ZrH₂·ClAlBuⁱ₂ (**18**) с молекулой HAIBuⁱ₂, что приводит к образованию экспериментально идентифицированного тригидридного комплекса Cr₂ZrH₂·HAIBuⁱ₂·ClAlBuⁱ₂ (**20**). Однако в стехиометрических условиях, например, при соотношении концентраций Cr₂ZrCl₂ и HAIBuⁱ₂ как 1:2, более вероятно димеризация комплекса **18**, в результате чего образуется соединение [Cr₂ZrH₂·ClAlBuⁱ₂]₂ (**19**), также обнаруженное экспериментально. При добавлении очередной порции ДИБАГ соединение **19**, в свою очередь, элиминирует молекулу **18** и также образует тригидридный комплекс Cr₂ZrH₂·HAIBuⁱ₂·ClAlBuⁱ₂ (**20**). В условиях избытка ДИБАГ комплекс **20A** может и далее вступать в реакцию с HAIBuⁱ₂, что приводит в конечном итоге к полной замене атомов Cl в циркониевом комплексе на H.

4. Строение экспериментально наблюдаемых комплексов **19** и **20**. Следует отметить, что в предложенной ранее¹ структуре комплекса [Cr₂ZrH₂·ClAlBuⁱ₂]₂ (**19**) предполагаются две мостиковые связи Zr...H...Al и Zr...Cl...Al с каждым атомом алюминия. Однако оптимизация строения данного соединения показала, что в данном комплексе реализуется образование единственной мостиковой связи Zr...H...Al между атомом циркония димерного циркониевого остова H-Zr(μ-H)₂Zr-H с атомом алюминия молекулы диизобутилалюминийгидрида. Уточнено строение предложенной ранее¹⁰

¹⁰ Shoer L. I., Gell K. I., Schwartz J. Mixed-metal hydride complexes containing Zr-H-Al bridges. Synthesis and relation to transition-metal-catalyzed reactions of aluminum hydrides // J. Organomet. Chem. – 1977. – V. 136. – № 2. – P. C19-C22.

структуры тригидридного циркониевого комплекса **20**. Показано, что возможны две изомерные формы соединения – несимметричная, содержащая ковалентную связь Zr-H (**20A**) и с симметричным остовом Zr(μ -H)₃Al₂(μ -Cl) (**20B**), содержащая четыре мостиковые связи Zr...H...Al.

5. Каталитически активные центры гидрометаллирования. Принимая во внимание активационные параметры реакций, в системе Cr₂ZrCl₂ – HAlBu_i¹₂ первоначально происходят быстрые превращения **17** → **18** → **20A**. При избытке АОС в растворе вероятнее всего образование смеси комплексов с преобладанием **20A**. Установлено, что все рассмотренные выше комплексы, содержащие ковалентную связь Zr-H (**17**, **18** и **20A**), могут являться активными центрами гидроалюминирования алкенов.

Комплекс **20A** обладает наименьшей гидрометаллирующей активностью, поскольку активационный барьер его реакции с алкеном значительно выше ($\Delta G^\ddagger = 24.4$ ккал/моль), относительно **17** ($\Delta G^\ddagger = 16.6$ ккал/моль) и **18** ($\Delta G^\ddagger = 18.6$ ккал/моль). Этот вывод согласуется с экспериментальными данными¹. Так, при изучении реакционной способности тригидридного комплекса **20A** по отношению к алкенам (на примере гексена) было обнаружено, что в течение 45 минут реакция не протекает. В результате авторами¹ был сделан вывод о неактивности комплекса **20A** в реакциях с олефинами, несмотря на то, что данный комплекс активен по отношению к ацетиленам¹⁰. Тем не менее, в результате превращений **20A** → **42** → **43** → **18** в реакционной системе должен появиться биметаллический комплекс **18**, обладающий большей гидрометаллирующей активностью. Если на первых этапах образуется комплекс **20A**, то реакция гидроалюминирования должна иметь период индукции, в течение которого происходит изъятие из реакционной среды избытка HAlBu_i¹₂ посредством его перевода в продукт гидроалюминирования, а также накопление активной формы катализатора. Образование комплекса **20A** может сильно замедлять реакцию гидроцирконирования, но не дезактивировать процесс. Проведённые предварительные эксперименты¹¹ подтвердили нашу гипотезу. Пониженная активность комплекса **20A** в реакции гидрометаллирования связана с прочностью мостиковой связи Zr-H, которая должна предварительно продиссоциировать, образовав вакантное координационное место на атоме циркония.

При условии соотношения концентрации Cr₂ZrCl₂ и HAlBu_i¹₂ как 1:2, вероятнее преимущественное образование в растворе соединения **18**. Комплекс **18** также может появиться в системе на третьей стадии взаимодействия **20A** с алкеном и представляет собой продукт присоединения одной молекулы HAlBu_i¹₂ к реагенту Шварца, а также является мономерной формой соединения **19**. Ранее было показано¹, что в присутствии комплекса **19** активно про-

¹¹ Проведённые Парфёновой Л. В. предварительные эксперименты подтвердили нашу гипотезу. Мы убедились, что по истечении одного-двух часов реакция алкена с комплексом **20**, полагаемого ранее каталитически неактивным, проходит быстро и в полной мере.

текает процесс гидроалюминирования олефинов, очевидно, что действующей формой **19** является комплекс **18**. Лимитирующей стадией гидрометаллирования алкенов соединением **18**, является стадия разрыва мостиковой связи Zr-Cl. Благодаря меньшему активационному барьеру диссоциации мостиковой связи Zr-Cl (18.6 ккал/моль), по сравнению с мостиковой Zr-H (24.4 ккал/моль), в конкурирующих реакциях алкена с **18** и **20А** комплекс **18** является более активной формой циркониевого катализатора.

В реакционной системе *in situ* может образовываться реагент Шварца **17**, который при взаимодействии с алкеном приводит к алкилхлориду цирконоцена **38**. Соединение **38** в своей структуре не имеет алюминийорганического фрагмента, поэтому для протекания реакции переметаллирования требуется присутствие в растворе АОС, в его отсутствие реакция должна останавливаться на **38**. Эта ситуация реализуется в конце реакции гидроалюминирования при полном расходе АОС, так наряду с ожидаемыми алкилаланами, методом ЯМР ^1H и ^{13}C идентифицированы также продукты гидроцирконирования (**38**). Поскольку единственным каналом его образования является реакция взаимодействия реагента Шварца с алкеном, можно однозначно утверждать, что Cp_2ZrHCl образуется в реакции в значительном количестве. При добавлении дополнительной порции АОС реакция возобновляется и происходит дальнейшая реализация маршрута гидроалюминирования.

6. Переметаллирование алкилов циркония АОС. Завершающей стадией реакции каталитического гидроалюминирования является стадия перехода алкильного фрагмента с атома циркония на атом алюминия под действием АОС, что приводит к образованию алкилалана и регенерации каталитического центра гидрометаллирования. Найдено, что процесс переметаллирования в Zr,Al-комплексах **39** и **42** протекает как внутримолекулярная реакция, активационный барьер перехода алкильной группы в шестичленном циклическом комплексе **42** ($\Delta G^\ddagger = 10.4$ ккал/моль) ниже барьера аналогичной реакции для мостикового комплекса **39** ($\Delta G^\ddagger = 22.1$ ккал/моль). Для Cp_2ZrRCl возможен путь переметаллирования под действием молекулы HAlBu_2^1 , через четырёхцентровое переходное состояние, $\Delta G^\ddagger = 12.8$ ккал/моль.

7. Влияние концентрации АОС на каталитическую активность системы. Показано, что гидрометаллирующая активность комплексов уменьшается в ряду **17** > **18** > **20А**. Следовательно, в каталитическом процессе скорость будут определять эффективная концентрация и взаимное отношение комплексов **17**, **18**, **20А**. Соотношение ключевых интермедиатов в свою очередь определяется концентрацией HAlBu_2^1 в системе, причём увеличение концентрации АОС должно приводить к увеличению доли малоактивных форм, образование которых проходит с небольшими активационными барьерами и практически необратимо. Как следствие, это приводит к уменьшению скорости гидроалюминирования, что подтверждено экспериментально¹.

8. Образование активных центров из негидридных АОС. В каталитических системах $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{ClAlBu}_2^1$ и $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{AlBu}_3^1$ используются

негидридные алюминийорганические соединения, в связи с этим маршрут образования активных центров гидрометаллирования помимо стадий ассоциации и лигандного обмена между цирконий- и алюминийорганическими соединениями, включает также и стадию β -гидридного отщепления изобутилена в алкильном заместителе циркония. Термодинамически вероятный путь образования каталитически активных центров гидрометаллирования включает первоначальное взаимодействие Cr_2ZrCl_2 с молекулой ClAlBu_2 (AlBu_3) и последующий лигандный обмен атома хлора цирконоцентдихлорида на изобутильную группу с образованием $\text{Cr}_2\text{ZrBu}^i\text{Cl}$ (**27**). В случае диизобутилалюминийхлорида активационный барьер реакции лигандного обмена составляет $\Delta G^\ddagger = 21.7$ ккал/моль, в случае же триизобутилалюминия $\Delta G^\ddagger = 20.2$ ккал/моль. Таким образом, принимая во внимание активационные барьеры лигандного обмена, а также эффективные концентрации мономерных форм ДИБАХ ($6.4 \cdot 10^{-11}$ моль/л при суммарной концентрации по мономеру 1 моль/л и $T = 70^\circ\text{C}$) и ТИБА ($3.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) реакция в случае AlBu_3 должна протекать со значительно большей скоростью. Далее в результате отщепления изобутилена в комплексе $\text{Cr}_2\text{ZrBu}^i\text{Cl}$ ($\Delta G^\ddagger = 22.7$ ккал/моль) образуется реагент Шварца (**17**). Реакция взаимодействия Cr_2ZrHCl со следующей молекулой алюминийорганического соединения и лигандного обмена ($\Delta G^\ddagger = 17.9$ ккал/моль для ДИБАХ и 13.8 ккал/моль для ТИБА), приводит к образованию изобутилгидрида цирконоцена $\text{Cr}_2\text{ZrHBu}^i$ (**31**), который в свою очередь элиминирует изобутилен и превращается в Cr_2ZrH_2 (**32**, $\Delta G^\ddagger = 12.0$ ккал/моль). Так, в отличие от каталитической системы $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{HAlBu}_2$, в случае $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{ClAlBu}_2$ и $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{AlBu}_3$, лигандный обмен протекает до цирконоцентдигидрида **32**. В результате взаимодействия комплекса **32** с молекулой ClAlBu_2 (при использовании AlBu_3 диизобутилалюминийхлорид является продуктом лигандного обмена Cr_2ZrCl_2 и AlBu_3) образует мостиковый комплекс $\text{Cr}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{HAlBu}_2$ (**18**). Соединение **18** в свою очередь находится в мономер-димерном равновесии с бициркониевым комплексом **19**. В условиях избытка АОС в случае AlBu_3 вероятно также образование не рассмотренного в данной работе комплекса $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{AlBu}_3]_2$.

Таким образом, показано, что в каталитических системах $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{ClAlBu}_2$ и $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{AlBu}_3$ образуются те же интермедиаты, способные гидрометаллировать олефины, $\mathbf{17} \rightarrow \mathbf{18} \rightarrow \mathbf{20A}$, как и в случае $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{HAlBu}_2$. В данной работе не рассмотрена возможность гидрометаллирования алкенов комплексами $\text{Cr}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{ClAlBu}_2$ (**29**), $\text{Cr}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{AlBu}_3$ (**35**), $\text{Cr}_2\text{ZrHBu}^i$ (**31**), Cr_2ZrH_2 (**32**), которые также содержат ковалентные связи Zr-H. Глубина протекания обменных реакций в каталитических системах определяется концентрацией алюминийорганического соединения и при использовании высоких концентраций АОС циркониевые комплексы в системах $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{ClAlBu}_2$ и $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{AlBu}_3$, несомненно, должны трансформироваться в **18** и **20A**. Однако реакционная способность не учтённых комплексов также должна подчиняться установленным выше закономерностям, а

именно, для протекания реакции гидрометаллирования циркониевый комплекс должен содержать ковалентную Zr-H связь. Помимо этого на атоме циркония должно быть вакантное координационное место, образование которого в случае Zr,Al-соединений возможно путём диссоциации одной из мостиковых связей Zr...Cl...Al или Zr...H...Al, из которых гидридные мостики являются наиболее прочными. На барьер непосредственного внедрения олефина в «открытую структуру» циркониевых комплексов влияют электронные факторы, замена лигандов циркония на менее электроотрицательные (например, атомов Cl на H) понижает барьер непосредственной реакции с алкеном.

9. Относительная активность АОС в реакции гидроалюминирования.

Исследованная в работе¹ относительная активность АОС (рис. 1) находит своё объяснение в рамках предложенной схемы. Низкая эффективность гидроалюминирования алкенов под действием ДИБАГ (несмотря на высокую скорость генерации активных центров) обусловлена его высокой способностью к образованию ассоциированных форм с катализатором (19–24, см. схему 1), которые малоактивны в реакции олефина с ковалентной связью Zr-H.

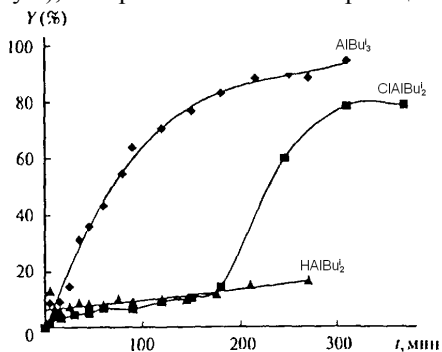


Рис. 1. Относительная активность АОС в реакции гидроалюминирования окт-1-ена при 20 °С и начальных концентрациях реагентов $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - 3.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, АОС – 2.0 моль/л, алкен – 1.7 моль/л, по данным работы¹.

Из сравнения активационных барьеров реакций образования Zr,Al-интермедиатов под действием негидридных АОС видно, что наибольшими активационными барьерами обладают первая стадия лигандного обмена и процесс элиминирования изобутилена в комплексе $\text{Cr}_2\text{ZrBu}^i\text{Cl}$. Скорость обмена в системе $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{AlBu}^i_3$ ($\Delta G^\ddagger = 20.2$ ккал/моль для первой стадии обмена и 13.8 ккал/моль для второй) превышает скорость обмена в системе $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{ClAlBu}^i_2$ (21.7 ккал/моль и 17.9 ккал/моль соответственно), чем можно объяснить более высокую гидрометаллирующую активность системы в случае ТИБА¹. Другим фактором большей активности системы с ТИБА является более высокая концентрация мономерной формы AlBu^i_3 , по сравнению с ClAlBu^i_2 . Следует также отметить, что при использовании ДИБАХ образование ковалентной связи Zr-H могут тормозить нерассмотренные в данной работе реакции ассоциации АОС с алкильными комплексами циркония 27 и 31, приводящие к биметаллическим Zr,Al-комплексам $\text{Cr}_2\text{ZrBu}^i\text{Cl} - \text{ClAlBu}^i_2$ и $\text{Cr}_2\text{ZrBu}^i\text{H} - \text{ClAlBu}^i_2$. Образование этих комплексов замедляет реакцию β-гид-

ридного отщепления изобутилена вследствие необходимости предварительной диссоциации мостиковой связи Zr-Cl. По-видимому, вышеперечисленными причинами можно объяснить возникновение индукционного периода¹ в каталитической системе $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{ClAlBu}_2^1$ (рис. 1).

Таким образом, в диссертационной работе раскрыты механизмы влияния природы алюминийорганического соединения, концентрации АОС, структуры образующихся Zr,Al-интермедиатов на гидроалюминирующую активность каталитической системы $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{XAlBu}_2^1$ (X = H, Cl, Buⁱ) по отношению к непредельным соединениям.

ВЫВОДЫ

1. Построена теоретическая модель реакции каталитического гидроалюминирования алкенов алкилаланами (HAlBu_2^1 , ClAlBu_2^1 , AlBu_3^1) в присутствии Cr_2ZrCl_2 , существенными особенностями которой являются:

а) Учёт стадии самоассоциации алюминийорганических соединений. Впервые показано участие ассоциированных форм алюминийорганических соединений в образовании каталитически активных форм циркониевого катализатора. Методом RI-MP2/Λ2 // PBE/3ζ подробно изучена стадия самоассоциации AlMe_3 , AlEt_3 , AlBu_3^1 , HAlBu_2^1 и ClAlBu_2^1 и показано, что для перечисленных алюминийорганических соединений наиболее термодинамически стабильной является димерная форма, за исключением HAlBu_2^1 , для которого наиболее термодинамически выгодной является тримерная форма.

б) Представление о многоцентровой природе каталитической системы. Сканированием поверхности потенциальной энергии системы Cr_2ZrCl_2 с HAlBu_2^1 в приближении PBE/3ζ предложен механизм образования ключевых интермедиатов, включающий образование на первом этапе мостикового комплекса $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^1$ и его диссоциацию до гидрохлорида цирконоцена Cr_2ZrHCl . Координация молекул HAlBu_2^1 последовательно приводит к образованию соединений $\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^1$ и $\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^1 \cdot \text{ClAlBu}_2^1$, проявляющих активность в реакции гидрометаллирования.

2. Уточнено строение бициркониевого комплекса $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^1]_2$, образующегося в результате димеризации $\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^1$. Показано, что комплекс содержит мостиковые связи Zr...H...Al между атомами циркония и атомами алюминия диизобутилалюминийгидрида. Для тригидридного комплекса $\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^1 \cdot \text{ClAlBu}_2^1$ возможны две изомерные формы соединения, находящиеся в динамическом равновесии ($\Delta G^\ddagger = 2.3$ ккал/моль, $\Delta G^\circ = -0.5$ ккал/моль) – несимметричная, содержащая ковалентную связь Zr-H и с симметричным остовом $\text{Zr}(\mu\text{-H})_3\text{Al}_2(\mu\text{-Cl})$, содержащая четыре мостиковые связи Zr...H...Al.

3. Показано, что гидроцирконизирующая активность комплексов снижается в ряду $\text{Cr}_2\text{ZrHCl} > \text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^1 > \text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^1 \cdot \text{ClAlBu}_2^1$, что связано с необходимостью образования вакантного координационного места

на атоме Zr в комплексах $Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu^i_2$ и $Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu^i_2 \cdot ClAlBu^i_2$ посредством предварительной диссоциации мостиковой связи $Zr \dots Cl$ и $Zr \dots H$ соответственно.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Pankratyev E. Yu., Tyumkina T. V., Parfenova L. V., Khalilov L. M., Khursan S. L., Dzhemilev U. M. DFT Study on Mechanism of Olefin Hydroalumination by $XAlBu^i_2$, in the Presence Cp_2ZrCl_2 Catalyst. I. Simulation of Intermediate Formation in the Reaction $HAlBu^i_2$ with Cp_2ZrCl_2 // *Organometallics*. – 2009. – V. 28. – № 4. – P. 968–977.
2. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Хурсан С. Л., Парфёнова Л. В., Халилов Л. М., Джемилев У. М. Квантовохимическое исследование самоассоциации в триалкилаланах AlR_3 ($R = Me, Et$) // *Вестник Башкирского университета*. – 2008. – Т. 13. – № 3(1). – С. 802–809.
3. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Хурсан С. Л., Халилов Л. М. Исследование самоассоциации $AlBu^i_3$ квантово-химическими методами. // *Башкирский химический журнал*, 2010, Т. 17, № 1, стр. 28 – 35.
4. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Халилов Л. М., Парфёнова Л. В., Хурсан С. Л., Джемилев У. М. DFT моделирование образования Al, Zr -комплекса как ключевого интермедиата в реакции каталитического гидроалюминирования олефинов // *Сборник тезисов V всероссийской конференции «Молекулярное моделирование»*, Москва, 18–22 апреля 2007. – С. 84.
5. Pankratyev E. Yu., Tyumkina T. V., Khalilov L. M., Parfenova L. V., Khursan S. L., Dzhemilev U. M. DFT simulation of process of key intermediate formation upon catalytic olefin hydroalumination // *Сборник тезисов III международной конференции «Катализ: теория и практика»*, Новосибирск, 4–8 июля 2007. – Т. II, – С. 139–140.
6. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Парфёнова Л. В., Хурсан С. Л. DFT исследование механизма гидроалюминирования олефинов $HAlBu^i_2$ на каталитическом центре Cp_2ZrHCl // *Труды всероссийской школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых учёных «Фундаментальная математика и её приложения в естествознании»*. – Т. 4. – Химия. – Уфа: РИО БашГУ, 2008. – С. 60–63.
7. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Хурсан С. Л. Теоретическое изучение процессов самоассоциации в растворах $(XAlBu^i_2)_n$ // *Сборник тезисов V Республиканской студенческой научно-практической конференции «Научное и экологическое обеспечение современных технологий»*. – Уфа: УГАЭС, 16 мая 2008. – С. 25–26.
8. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Халилов Л. М., Хурсан С. Л. DFT моделирование образования Al, Zr -интермедиатов в реакции гидроалюминирования олефинов $ClAlBu^i_2$ при участии каталитических количеств

- Cr_2ZrCl_2 // Сборник тезисов докладов и сообщений XV всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Йошкар-Ола: МарГТУ, 30 июня–4 июля 2008. – С. 169.
9. Pankratyev E. Yu., Tyumkina T. V., Parfenova L. V., Khalilov L. M., Khursan S. L. DFT Study of Olefin Hydroalumination by HAlBu_2^1 in presence of Cr_2ZrCl_2 Catalyst // Сборник тезисов международной конференции «Магнитный резонанс для будущего», Санкт-Петербург, 6–11 июля 2008. – С. 115.
 10. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Парфёнова Л. В., Халилов Л. М., Хурсан С. Л., Джемилев У. М. Квантовохимическое моделирование образования Al_iZr -интермедиатов в реакции Cr_2ZrCl_2 и $(\text{HAlBu}_2^1)_2$ // Сборник тезисов XX симпозиума «Современная химическая физика», Туапсе, 15–26 сентября 2008. – С. 306–307.
 11. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Парфёнова Л. В., Халилов Л. М., Хурсан С. Л., Джемилев У. М. Теоретическое и экспериментальное изучение процесса самоассоциации молекул в растворе XAlR_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, i\text{-Bu}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Bu}$) // Сборник тезисов всероссийской молодёжной конференции по математической и квантовой химии, Уфа, 6–9 октября 2008. – С. 66–68.
 12. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Хурсан С. Л., Губайдуллин И. М. Применение суперкомпьютеров в исследовании механизмов реакций металлокомплексного катализа // Труды III международной научной конференции «Параллельные вычислительные технологии». – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2009. – С. 631–638.
 13. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Парфёнова Л. В., Габдрахманов В. З., Юлдашбаев А. Т., Халилов Л. М., Хурсан С. Л. Исследование реакции межлигандного обмена в системе $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{AlR}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) квантовохимическими методами // Сборник тезисов VI всероссийской конференции «Молекулярное моделирование», Москва, 8–10 апреля 2009. – С. 97.
 14. Тюмкина Т. В., Панкратьев Е. Ю., Парфёнова Л. В., Берестова Т. В., Юлдашбаев А. Т., Халилов Л. М., Хурсан С. Л. Стереоспецифичность межлигандного обмена в системе $\text{Cr}'\text{CrZrCl}_2 - \text{AlEt}_3$: исследование методом DFT // Сборник тезисов VI всероссийской конференции «Молекулярное моделирование», Москва, 8–10 апреля 2009. – С. 126.
 15. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Хурсан С. Л. Дезактивация каталитического центра гидроалюминирования олефинов $\text{Cr}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^1$ под действием димера HAlBu_2^1 и смешанного ассоциата $\text{HAlBu}_2^1 \cdot \text{ClAlBu}_2^1$: исследование методом DFT // Сборник тезисов IV школы-семинара молодых учёных «Квантово-химические расчёты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», Иваново, 20–22 мая 2009 г. – С. 146–148.
 16. Pankratyev E. Yu., Tyumkina T. V., Parfenova L. V., Khalilov L. M., Khursan S. L., Dzhemilev U. M. DFT Simulation of Al_iZr -Intermediates Forma-

- tion in the Alkene Hydroalumination by dimeric form of ClAlBu^i_2 , Catalyzed with Cp_2ZrCl_2 // Сборник тезисов VIII международной конференции «Механизмы каталитических реакций», Новосибирск, 29 июня–2 июля 2009 г., – С. 219–220.
17. Pankratyev E. Yu., Tyumkina T. V., Parfenova L. V., Khalilov L. M., Khursan S. L., Dzhemilev U. M. Kinetic model of transformations in the $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{AlMe}_3$ system // Сборник тезисов VIII международной конференции «Механизмы каталитических реакций», Новосибирск, 29 июня–2 июля 2009 г. – С. 221–222.
 18. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Парфёнова Л. В., Халилов Л. М., Хурсан С. Л., Джемилев У. М. β -гидридный перенос в $\text{Cp}_2\text{ZrBu}^i\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Bu}^i$) // Сборник тезисов докладов и сообщений XVI всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Йошкар-Ола: МарГТУ, 29 июня–4 июля 2009 г. – С. 172.
 19. Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Парфёнова Л. В., Халилов Л. М., Хурсан С. Л., Джемилев У. М. DFT-исследование гидроалюминирования олефинов на каталитическом центре $\text{Cp}_2\text{ZrH}_3(\text{AlBu}^i_2)_2\text{Cl}$ // Сборник тезисов докладов и сообщений XVI всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Йошкар-Ола: МарГТУ, 29 июня–4 июля 2009 г. – С. 173.
 20. Тюмкина Т. В., Парфёнова Л. В., Халилов Л. М., Габдрахманов В. З., Панкратьев Е. Ю., Берестова Т. В., Джемилев У. М. Структурные особенности новых классов алюминийорганических соединений // Сборник тезисов Всероссийской конференции по органической химии, посвящённой 75-летию со дня основания Института органической химии им. Н. Д. Зелинского. – Москва, 25–30 октября 2009 г. – С. 69.