

УДК 547.1.13

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ *анса*-КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ 3-ФЕНИЛ-6,7,8,9-ТЕТРАГИДРОЦИКЛОПЕНТА[*a*]- НАФТАЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

В.В. Измер, Д.С. Кононович, Д.В. Уборский, П.С. Кулябин, Н.Е. Шевченко,  
А.З. Воскобойников\*

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза; \*e-mail: voskoboy@med.chem.msu.ru)

Получены *рац*- и *мезо*-комплексы циркония *анса*-типа, содержащие 3-фенил-6,7,8,9-тетрагидроциклопента[*a*]нафталиновый фрагмент и диметилсилиленовый мостик. Синтезированные соединения охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии, а строение *рац*-комплекса изучено методом РСА, что позволило оценить стерическую доступность циркониевого центра в соответствующем катализаторе полимеризации олефинов.

**Ключевые слова:** металлоценовые катализаторы (сo)полимеризации олефинов, цирконоценовые комплексы, рациональный дизайн лигандов, *раце*мо-селективный синтез, рентгеноструктурный анализ, стерическая доступность активного центра.

Металлоцены представляют собой класс комплексных металлоорганических соединений, имеющих широкое применение в разнообразных каталитических превращениях [1]. Среди них в практическом плане наиболее важны хиральные бис-инденильные комплексы металлов 4-й группы, имеющие мостиковую группу в 1-м положении инденильного фрагмента, впервые изученные Бринтцингером [2, 3]. В частности, хиральные металлоцены применяются в асимметричном каталитическом гидрировании [4, 5]. Однако наибольшее практическое значение они имеют для полимеризации олефинов [6]. В многочисленных публикациях на эту тему показано, что металлоценовые комплексы после активации метилалюмоксаном (МАО) или борфторидными активаторами [7, 8] образуют высокоактивные катализаторы полимеризации олефинов, что позволяет получать высокостереорегулярный полипропилен (ПП), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), а также различные сополимеры этилена с другими альфа-олефинами [9]. Практический итог этих работ – внедрение в промышленность в 1991 г. компанией «Еххон» первых цирконоценовых катализаторов полимеризации олефинов [1], что послужило дополнительным стимулом к последующему интенсивному исследованию и практическому применению этого класса соединений.

В настоящее время выявлены многие взаимосвязи между строением *анса*-металлоцено-

вых комплексов (предкатализаторов) и производительностью соответствующих катализаторов полимеризации, а также свойствами и строением получающихся полиолефинов. В частности, установлена связь между симметрией *анса*-металлоцена и строением образующегося полипропилена [10]. Отмечено, что замена этиленового мостика в *анса*-металлоценах бринтцингеровского типа на диметилсилиленовый фрагмент увеличивает угол наклона сэндвичевой структуры с одновременным увеличением жесткости молекулярного остова, что приводит к увеличению молекулярной массы (сo)полимера и степени изотактичности полипропилена, связанной с уменьшением числа стерических ошибок в полимерной цепи [11, 12].

На свойства полиолефинов оказывают влияние природа и строение возможных заместителей в инденильных фрагментах *анса*-металлоценов. Однако накопленные к настоящему времени экспериментальные данные, а также выполненные квантово-химические расчеты не позволяют точно и количественно предсказать каталитические свойства комплексов с теми или иными заместителями в инденильных фрагментах [13]. Поэтому в данной области исследований основным направлением по-прежнему остается рациональный эмпирический дизайн металлоценовых комплексов, содержащих набор предпочтительных структурных элементов, с последующим экспериментальным исследованием

процесса полимеризации и изучением строения и свойств образующегося полимера<sup>1</sup> [14].

Цель настоящей работы – получение и исследование строения ранее неизвестного *рац*-цирконоцендихлорида **A** (рис. 1), содержащего диметилсилиленовый мостик в положении 1 и фенильную группу в положении 3 инденильного фрагмента, а также конденсированный циклогексановый фрагмент в положениях 6 и 7. Этот комплекс может быть перспективным для проведения дальнейших исследований по синтезу изотактического ПП, а также для получения сополимеров этилена с высшими олефинами при высоком содержании последних.

Ключевой структурной особенностью мостикового лиганда в комплексе **A** по сравнению с известными подобными лигандами является аннелированный по положениям 6, 7 инденового остова циклогексановый цикл. Недавно было показано [15], что катализатор на основе комплекса циркония, включающего тетрагидроиндаценовые фрагменты, т.е. содержащего аннелированное циклопентановое кольцо в положениях 5, 6 инденового фрагмента, обладает чрезвычайно высокой каталитической активностью в сополимеризации этилена с пропиленом. Однако аналогичные структуры с циклоалкановым фрагментом, аннелированным по положениям 6, 7, не были прежде исследованы. Более того, на основании накопленного в нашей научной группе экспериментального опыта можно было ожидать, что пространственное взаимодействие циклогексановых фрагментов в комплексе **A** может привести в ходе его синтеза к предпочтительному образованию *рац*-продукта, который наиболее перспективен для применения в качестве предкатализатора полимеризации пропилена и других прохиральных альфа-олефинов, т.е. для достижения *раце*мо-селективности может не по-

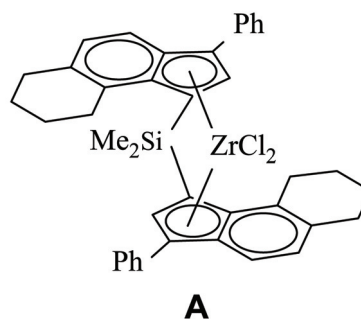


Рис. 1. Структура целевого *рац*-комплекса

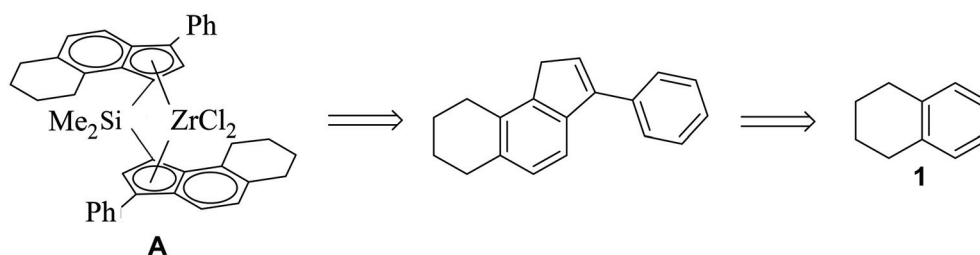
требоваться использования специальных синтетических процедур с участием так называемых «про-рацемических» циркониевых комплексов [16, 17].

На основании несложного ретросинтетического анализа (схема 1), в качестве доступного исходного соединения для получения комплекса **A** был выбран тетрагидронафталин **1** (тетралин).

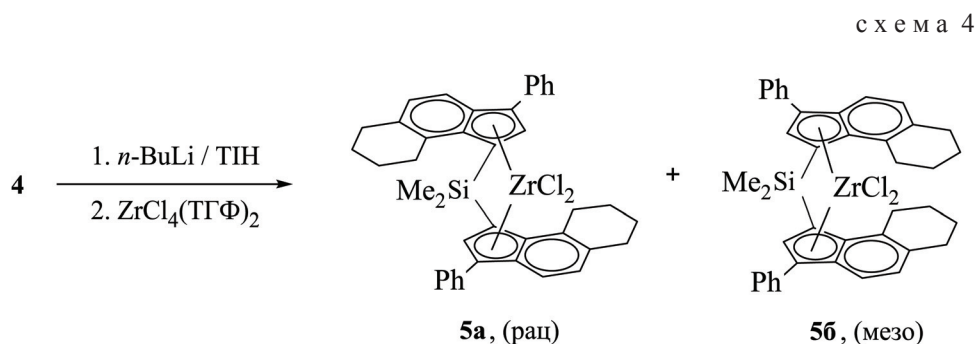
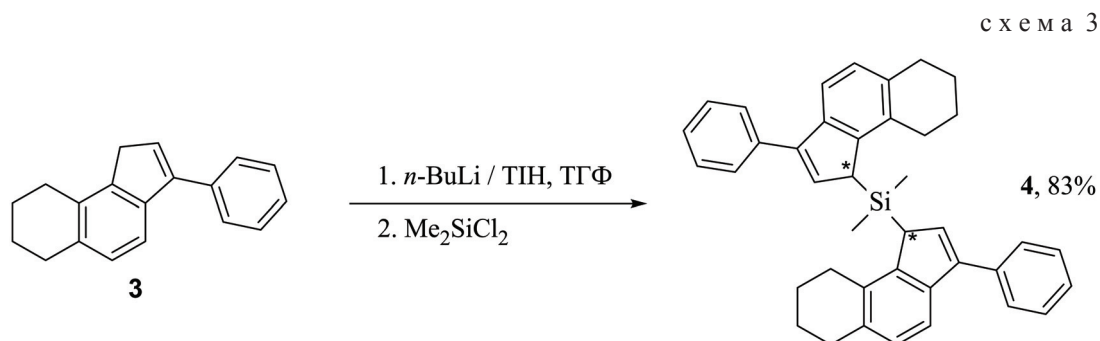
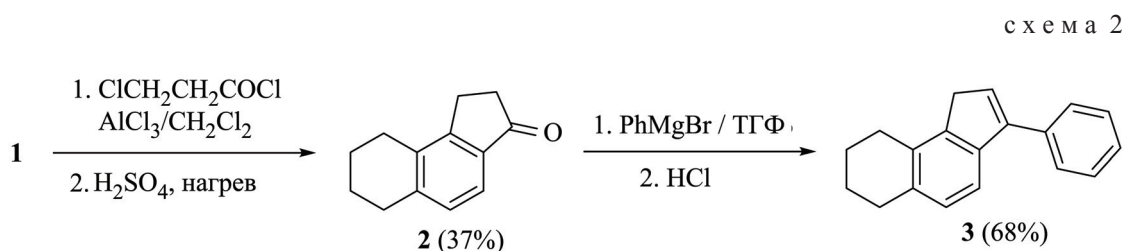
Для создания C<sub>5</sub>-цикла в положениях 5, 6 тетрагидронафталина использовали 3-хлорпропионилхлорид (схема 2) [18]. На первой стадии ацилирование тетралина 3-хлорпропионилхлоридом в присутствии AlCl<sub>3</sub> протекало региоселективно, а последующая циклизация под действием серной кислоты приводила к образованию смеси двух изомерных инданов – 1,2,6,7,8,9-гексагидро-3*H*-циклопента[*a*]нафталин-3-она (**2**) и 2,3,5,6,7,8-гексагидро-1*H*-циклопента[*b*]нафталин-1-она (в соотношении ~10:9 соответственно, с общим выходом 71%). Целевой инданон **2** был выделен из смеси с выходом 37% методом колоночной хроматографии.

В результате взаимодействия инданона **2** с фенилмагнийбромидом в смеси диэтилового эфира и ТГФ получали соответствующий бензгидриловый спирт, дегидратация которого протекала *in situ* при обработке реакционной смеси разбавленной соля-

схема 1



<sup>1</sup>В качестве иллюстрирующего примера следует упомянуть широко известную беспрецедентную активность в полимеризации пропилена циркониевого *ansa*-комплекса, содержащего 2-метил-4-фенилинденильные фрагменты, которая, согласно квантово-механическим расчетам, должна находиться на уровне незамещенного аналога, так как значения энергии образования каталитически активных частиц (катионов Джордона) в обоих случаях близки. Согласно предложенному механизму, 2-метильная группа подавляет β-гидридный сдвиг, а 4-фенильный фрагмент уменьшает число ошибочных 2,1-присоединений мономера, что приводит к увеличению полимеризационной активности данной структуры.



ной кислотой. После очистки перекристаллизацией инден **3** был выделен с выходом 68%.

В результате депротонирования индена **3** *n*-BuLi в смеси толуол–ТГФ и его последующего силилирования диметилдихлорсиланом получали соответствующий *бис*(инденил)диметилсилан **4** в виде смеси *d/l* и *мезо*-изомеров с хорошим выходом (схема 3).

Наконец, смесь *рац*- и *мезо*-циркониевых комплексов получали переметаллированием дилитиевого производного соединения **4** тетрагидрофуранатом тетрахлорида циркония. Следует отметить, что промежуточная дилитиевая соль содержит плоский циклопентадиенильный анион и не имеет хиральных атомов углерода. Таким образом, соотношение *d/l* и *мезо*-форм в **4** не может повлиять на соотношение *рацемата* (**5a**) и *мезо*-формы (**5b**) в финальной смеси продуктов (схема 4).

*Рац*-комплекс **5a** был выделен в аналитически чистом виде с выходом 17,2% в результате

кристаллизации методом медленного смешивания толуольного раствора продукта реакции с гексаном. Низкая растворимость в толуоле *мезо*-формы **5b** позволила выделить ее с выходом 1,7% после фильтрования исходной реакционной смеси, причем аналитически чистое вещество получено в результате дополнительной перекристаллизации неочищенного продукта из дихлорметана. Таким образом, селективность образования *рац*-формы по результатам выделения изомерных комплексов **5a** и **5b** составила ~10/1, что подтвердило наше исходное предположение о возможном влиянии аннелированного циклогексанового цикла на селективность образования цирконоценовых комплексов. Более корректное определение соотношения *рацемата* и *мезо*-формы непосредственно в реакционной смеси оказалось невозможным из-за сложности интерпретации полученных <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектров. Напротив, для индивидуально выделенных образцов **5a** и **5b** использование данных

$^1\text{H}$  ЯМР позволяет легко различить *рацемат* и *мезо*-форму по характеристичным сигналам диметилсилиленового фрагмента: в *мезо*-форме две метильные группы неэквивалентны и проявляются в виде отдельных резонансных сигналов при 1,17 и 1,32 м.д., в то время как магнитно эквивалентные метильные группы *рацемата* проявляются одним сигналом при 1,16 м.д.

*Рац*-комплекс **5a** был охарактеризован данными рентгеноструктурного анализа (РСА). Его молекулярная структура представлена на рис. 2, а выборочные значения длины связей и углы приведены в таб. 1.

Значения длины связей  $\text{Zr}-\text{Cl}$  и угол между ними  $\text{Cl}-\text{Zr}-\text{Cl}$  в фрагменте  $\text{ZrCl}_2$  (2,412; 2,413 Å и  $96,59^\circ$ ) лежат в диапазонах, характерных для ранее описанных *бис*-инденильных *анса*-цирконоценов с диметилсилиленовой мостиковой группой [20]. Расстояния между атомом циркония и плоскостями двух циклопентадиенильных колец (Cp) составляют 2,228 и 2,226 Å. Найденные расстояния типичны для цирконоценовых комплексов: анализ результатов РСА для аналогичных *анса*-комплексов, по материалам Кембриджской структурной базы данных, показывает, что они слабо зависят от наличия заместителей в инденильном лиганде и для

всех описанных случаев находятся в интервале 2,22–2,25 Å [21].

Согласно механизму координационной полимеризации Арлмана–Косси [22, 23], каталитически активной частицей в полимеризации олефинов является металлоцентрированный катион, именуемый в случае цирконоценов катионом Джордона [24], а полимеризационная активность таких катализаторов определяется энергией образования катиона и пространственной доступностью центрального атома металла. Легкость образования циркониевого катиона можно теоретически оценить на основе сложных квантово-механических расчетов, а пространственная доступность атома Zr может быть экспериментально оценена сравнительным анализом данных РСА. Для такого анализа используют структурные характеристики сэндвичевого фрагмента  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zr}$ : 1) диэдральный угол между плоскостями циклопентадиенильных колец, 2) угол  $\text{Cp}(\text{центроид})-\text{Zr}-\text{Cp}'(\text{центроид})$ . Причем пространственная доступность тем выше, чем выше значение первого показателя и ниже – второго [25]. Согласно данным РСА комплекса **5a**, двугранный угол между циклопентадиенильными циклами составляет  $62,5^\circ$ , а угол  $\text{Cp}(\text{центроид})-\text{Zr}-\text{Cp}'(\text{центроид})$  равен  $126,8^\circ$ ,

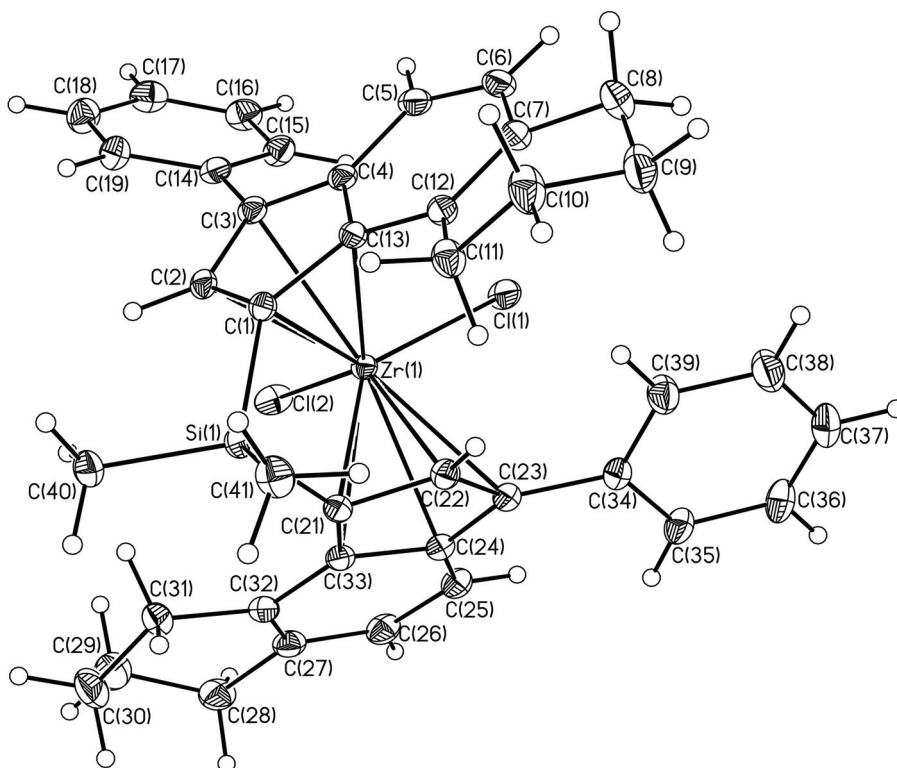


Рис. 2. Строение комплекса **5a** согласно данным РСА (термические эллипсоиды показаны для 50%-й вероятности нахождения атомов)

Т а б л и ц а 1

Отдельные длины связей и углы комплекса **5a**

Связь	Длина, Å	Угол	Величина угла, град.
Zr(1)–Cl(2)	2,4127(3)	Cl(2)–Zr(1)–Cl(1)	96,587(12)
Zr(1)–Cl(1)	2,4135(3)	Cl(1)–Zr(1)–C(22)	103,35(3)
Zr(1)–C(21)	2,4403(11)	C(21)–Zr(1)–C(22)	34,17(4)
Zr(1)–C(22)	2,4588(11)	C(40)–Si(1)–C(41)	104,53(6)
Zr(1)–C(1)	2,4825(11)	C(40)–Si(1)–C(21)	122,17(6)
Zr(1)–C(2)	2,4849(11)	C(21)–Si(1)–C(1)	95,08(5)
Zr(1)–C(13)	2,5649(11)	C(2)–C(1)–C(13)	104,99(10)
Zr(1)–C(3)	2,5682(11)	C(3)–C(2)–C(1)	111,43(10)
Zr(1)–C(33)	2,5841(11)	C(2)–C(3)–C(4)	106,56(10)
Zr(1)–C(23)	2,6176(11)	C(5)–C(4)–C(3)	130,65(11)
Zr(1)–C(4)	2,6246(11)	C(6)–C(5)–C(4)	118,16(12)
Zr(1)–C(24)	2,6530(11)	C(5)–C(6)–C(7)	122,65(11)
Si(1)–C(40)	1,8667(13)	C(12)–C(7)–C(6)	121,04(12)
Si(1)–C(41)	1,8671(13)	C(7)–C(8)–C(9)	113,62(11)
Si(1)–C(21)	1,8889(12)	C(7)–C(8)–C(9)	113,62(11)
Si(1)–C(1)	1,8944(12)	C(8)–C(9)–C(10)	109,89(12)

что очень близко к оптимальным значениям [25] и указывает на высокую потенциальную активность катализаторов на основе этого комплекса в полимеризации олефинов.

Таким образом, впервые были получены *анса*-цирконоцены, содержащие диметилсилиленовый мостик и 3-фенил-6,7,8,9-тетрагидроциклопента[*a*]нафталиновые фрагменты, которые включают аннелированный циклогексановый цикл в положениях 6, 7 инденового остова. Такие структурные особенности дают возможность селективного получения рацемического комплекса при синтезе из дилитиевой соли соответствующего лиганда и тетрахлорида циркония. Выполненный на основе данных РСА анализ пространственной доступности циркониевого атома в *рац*-комплексе **5a** позволил предположить высокую активность катализаторов на основе этого соединения в (со)полимеризации олефинов.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре «Bruker DPX-400» в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CDCl}_3$ , химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  указаны относительно сигнала ТМС. Элементный анализ проводили на приборе «Necacus A analyzer CHN-O-Rapid». Синтезы индена **3** и мостикового лиганда **4** осуществляли в атмосфере аргона. Синтез циркониевого комплекса

**5** проводили в боксе с контролируемой азотной атмосферой. Применяемые растворители подготавливали согласно стандартным протоколам: диэтиловый эфир и ТГФ хранили над NaOH и перегоняли над натрием в присутствии бензофенона, толуол и хлористый метилен сушили над  $\text{CaH}_2$  и перегоняли. Тетралин и диметилдихлорсилан перед применением очищали перегонкой; ТГФ–сольват тетрахлорида циркония, растворы *n*-бутиллития в гексане (2,5 М) и фенилмагнибромид в ТГФ (1 М) использовали без дополнительной подготовки. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silica gel 60 F<sub>254</sub> («Merck KGaA»).

**2,3,5,6,7,8-Гексагидро-1H-циклопента[*a*]нафталин-1-он (2)** был получен согласно двухстадийной литературной методике [18] из тетралина (75 г) и 2-хлорпропионилхлорида (80 г), при этом образующийся 3-хлор-1-(5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтил)-пропан-1-он без дополнительной очистки вводили в реакцию циклизации в присутствии серной кислоты. Полученную на этой стадии смесь изомерных инданонов (75,1 г, 71%) разделяли с помощью колоночной хроматографии, используя в качестве элюента смесь гексана и хлористого метилена (10:1). Выделено 39,3 г (37%) инданона **1** в виде бесцветного кристаллического вещества,  $T_{\text{пл}} = 64\text{ }^\circ\text{C}$  (по лит. данным,  $T_{\text{пл}} = 63\text{--}64\text{ }^\circ\text{C}$  [26]).

**3-Фенил-5,6,7,8-тетрагидро-1*H*-циклопента[а]нафталин (3).** К раствору 35,0 г (0,188 моль) инданона **2** в 300 мл диэтилового эфира при интенсивном перемешивании прибавляли раствор фенилмагнийбромида в ТГФ (200 мл, 1 М) с такой скоростью, чтобы эфир кипел не слишком интенсивно. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем разлагали 1 М раствором соляной кислоты, водную фазу дополнительно экстрагировали эфиром (100 мл). Объединенный экстракт сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси гексан/толуол (20/1). Выделено 31,5 г (68%) индена **2** в виде слегка желтоватого кристаллического вещества,  $T_{\text{пл}} = 82$  °С (по лит. данным,  $T_{\text{пл}} = 77$  °С [27]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7,52 (д, 2H,  $J = 7,1$  Гц); 7,33–7,37 (м, 2H); 7,27–7,30 (м, 2H); 7,00 (д, 1H,  $J = 7,8$  Гц); 6,43 (уш. с, 1H,  $\text{CH}_2$ -2); 3,24 (уш. с, 2H,  $\text{CH}_2$ -1); 2,78 (т, 2H,  $J = 5,7$  Гц,  $\text{CH}_2$ -5 или  $\text{CH}_2$ -8); 2,71 (т, 2H,  $J = 5,7$  Гц,  $\text{CH}_2$ -5 или  $\text{CH}_2$ -8); 1,73–1,84 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ -6 и  $\text{CH}_2$ -7). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 145,3; 143,4; 141,0; 136,4; 134,0; 132,6; 129,6 (CH); 128,5 (2CH); 127,7 (2CH); 127,3 (CH); 117,8 (CH); 36,6 ( $\text{CH}_2$ ); 29,5 ( $\text{CH}_2$ ); 26,5 ( $\text{CH}_2$ ); 23,5 ( $\text{CH}_2$ ); 23,1 ( $\text{CH}_2$ ).

**Диметил[бис(3-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-1*H*-циклопента[а]нафталин-1-ил)]силан (4),** в виде смеси *рац*- и *мезо*-форм (61 и 39% соответственно). К перемешиваемому при комнатной температуре раствору 24,6 г (0,1 моль) индена **2** в 220 мл смеси толуол/ТГФ (10/1) прибавляли раствор *n*-бутиллития в гексане (40 мл, 2,5 М) и полученную реакционную смесь кипятили в течение 1 ч. Далее реакционную смесь охлаждали до 0 °С и при интенсивном перемешивании прибавляли одной порцией 5,9 мл (6,3 г; 0,05 моль) диметилдихлорсилана. После перемешивания при комнатной температуре в течение 48 ч реакционную смесь обрабатывали 150 мл воды, водную фазу экстрагировали толуолом (150 мл), объединенный экстракт сушили над поташом, пропускали через короткую колонку с силикагелем (50 г), упаривали в вакууме, а остаток перекристаллизовали из гексана (200 мл). Выделено 22,6 г (83%) мостикового лиганда в виде бесцветного мелкокристаллического вещества. Найдено (%): С (87,78), Н (7,50).  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Si}$ . Вычислено (%): С (87,54), Н (7,35). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.), *рац*-форма **4a**: 7,54–7,52 (м, 4H); 7,39–7,43 (м, 8H); 7,02–7,06 (м, 2H); 6,56 (уш. с, 2H); 3,69 (уш. с, 2H), 2,85–2,90 (м, 8H); 1,80–1,88 (м, 8H); –0,15 (с, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ), *мезо*-форма **4б**: 7,49–7,50 (м, 4H); 7,32–7,43 (м, 8H);

7,02–7,06 (м, 2H); 6,27 (уш. с, 2H); 3,72 (уш. с, 2H), 2,65–2,83 (м, 8H); 1,70–1,85 (м, 8H); 0,20 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ); –0,39 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.), *рац*-форма **4a**: 145,0; 142,3; 140,1; 136,4; 133,1; 131,7; 131,4 (2CH); 128,2 (4CH); 127,5 (4CH); 126,8 (2CH); 126,3 (2CH); 117,7 (2CH); 44,0 (2 $\text{CH}_2$ ); 29,2 (2 $\text{CH}_2$ ); 27,7 (2 $\text{CH}_2$ ); 23,1 (2 $\text{CH}_2$ ); 22,9 (2CH); –1,53 (2 $\text{CH}_3$ ).

***Рац*- и *мезо*-диметилсилилен-бис(3-фенил-5,6,7,8-тетрагидроциклопента[б]-нафталин-1-ил)цирконий дихлориды (5a) и (5б).** К раствору 6,86 г (12,5 ммоль) диметил[бис(3-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-1*H*-циклопента[а]нафталин-1-ил)]силана в 400 мл толуола при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям 10 мл раствора *n*-бутиллития в гексане (2,5 М, 25 ммоль). Полученную смесь выдерживали при температуре около 70 °С в течение 3 ч, затем охлаждали до –40 °С и при интенсивном перемешивании в один прием прибавляли 2,92 г (12,5 ммоль) тетрагидрофураната тетрахлорида циркония. После перемешивания в течение 7 дней при комнатной температуре образовавшийся осадок отфильтровывали через мелкий фильтр (S4, 10÷16 мкм) и повторно растворяли в 200 мл хлористого метилена. Полученный раствор оставляли на сутки кристаллизоваться в морозильной камере при –30 °С, выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали 30 мл гексана и сушили в вакууме. Таким образом было выделено 0,15 г (1,7%) продукта реакции в виде желтого кристаллического вещества, представляющего собой чистый *мезо*-комплекс **5б**. Далее фильтрат, полученный на первой стадии выделения, упаривали в вакууме до ~150 мл и оставляли на 48 ч при комнатной температуре кристаллизоваться методом медленного смешивания с 80 мл сухого гексана. Выпавшие кристаллы отделяли декантацией, промывали 30 мл гексана и сушили в вакууме при комнатной температуре. Выделено 1,52 г (17,2%) продукта реакции в виде оранжевого кристаллического вещества, представляющего собой *рац*-комплекс **5a**. Найдено (%): С (67,89), Н (5,64).  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{SiZr}$ . Вычислено (%): С (67,77), Н (5,40). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.): 7,602 (д, 2H,  $J = 8,8$  Гц); 7,33–7,38 (м, 8H); 7,26–7,29 (м, 2H); 7,06 (д, 2H,  $J = 8,8$  Гц); 6,52 (с, 2H); 2,82–2,90 (м, 8H); 2,04–2,08 (м, 2H); 1,92–1,98 (м, 2H); 1,65–1,74 (м, 4H); 1,16 (с, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ), Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.), *рац*-форма **5a**: 136,1; 134,8; 134,7; 134,1; 133,9; 132,1; 130,6 (2CH); 129,0 (4CH); 128,5 (4CH); 127,8 (2CH); 121,3 (2CH); 120,6 (2CH); 91,7; 30,9 (2 $\text{CH}_2$ ); 30,3 (2 $\text{CH}_2$ ); 23,0

Т а б л и ц а 2

Основные кристаллографические данные комплекса **5a**

Эмпирическая формула	$C_{40}H_{38}Cl_2SiZr$
Молекулярная масса	708,91
Кристаллическая группа	триклинная
Пространственная группа	P1
$a$ , Å	10,1155(3)
$b$ , Å	11,7367(3)
$c$ , Å	15,3032(4)
$\alpha$ , град.°	104,0190(10)
$\beta$ , град.°	104,4420(10)
$\gamma$ , град.°	100,5280(10)
Объем, Å <sup>3</sup>	1648,88(8)
$Z$	2
$\mu$ /мм <sup>-1</sup>	0,560
Температура, К	100(2)
F(000)	732
Всего отражений	36019
Число независимых отражений	9605 [ $R_{int} = 0,0232$ ]
Факторы расходимости $R_1$ ; $wR_2$ [ $I > 2\sigma$ ]	0,0238; 0,0605
Факторы расходимости для всех данных	0,0278; 0,0631

(4CH<sub>2</sub>); 4,18 (2CH<sub>3</sub>). Мезо-комплекс **5b**. Найдено (%): С (67,95), Н (5,62).  $C_{40}H_{38}Cl_2SiZr$ . Вычислено (%): С (67,77), Н (5,40). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$ , м.д.): 7,61–7,65 (м, 2H); 7,47–7,52 (м, 4H); 7,26–7,38 (м, 6H); 6,96–7,01 (м, 2H); 6,77 (с, 2H); 2,61–2,85 (м, 8H); 1,65–1,91 (м, 8H); 1,32 (с, 3H, CH<sub>3</sub>Si); 1,17 (с, 3H, CH<sub>3</sub>Si).

**Рентгеноструктурный анализ комплекса 5a.** РСА монокристалла был выполнен на приборе «Bruker SMART APEX II CCD». Основные кристаллографические данные структуры **5a**, а также

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.613.21.0041 от 11 ноября 2015 года (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61315X0041).

экспериментальные и расчетные параметры РСА приведены в табл. 2. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по программе SHELXL 97 [28]. Атомы водорода рассчитывали геометрически и уточняли по модели «наездника». Все расчеты выполнены с использованием программ APEX2 [29].

Кристаллографические данные структуры **5a** депонированы в Кембриджской базе структурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>; номер депозита CCDC 1477356).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М., 2011.
2. Wild F.R.W.P., Zsolnai L., Huttner G., Brintzinger, H.H. // J. Organomet. Chem. 1982. Vol. 232. P. 233.
3. Wild F.R.W.P., Zsolnai L., Huttner G., Brintzinger H.H.J. // Organomet. Chem. 1985. Vol. 288. P. 63.
4. Willoughby C.A., Buchwald S.L. // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 8952.
5. Verdaguer X., Lange U.E.W., Reding M.T., Buchwald S.T. // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 6784.
6. Tegni A., Halterman R. Metallocenes. N.Y., 1998. Vol. I, II.
7. Kaminsky W. // Angewandte Chemie 1980. Vol. 92. P. 396.
8. Kaminsky W., Sinn H. // Advances in Polymer Science. 2013. Vol. 258. P. 1.
9. Shamiri A., Chakrabarti M.H., Jahan S., Hussain M.A.,

- Kaminsky W., Aravind P.V., Yehye W.A.* // *Materials*. 2014. P. 5069.
10. *Ewen J.A.* // *J. Mol. Catal., A: Chem.* 1998. Vol. 128. P. 103.
11. *Spaleck W., Antberg M., Rohrmann J., Winter A., Bachmann B., Kiprof P., Behm J., Herrmann W.A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1992. Vol. 31. P. 1347.
12. *Wang B.* // *Coord. Chem. Rev.* 2006. Vol. 250. P. 242.
13. *Kuklin M.S., Virkkunen V., Castro P.M., Izmer V.V., Kononovich D.S., Voskoboynikov A.Z., Linnolahti M.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. Vol. 412. P. 39.
14. *Kaminsky W., Arndt M.* // *Adv. Polym. Sci.* 1997. 127. P. 143 (a); *Soga K., Shiono T.* // *Prog. Polym. Sci.* 1997. Vol. 22. 1503 (6).
15. *Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V., Bagrov V.V., Churakov A.V., Chevalier R.* // *Organometallics*. 2012. Vol. 31. P. 4340.
16. *Damrau H.R.H., Royo E., Obert S., Schaper F., Weeber A., Brintzinger H.H.* // *Organometallics*. 2001. Vol. 20. P. 5258.
17. *Zhang X., Zhu Q., Guzei I.A., Jordan R.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 8093.
18. *Dufour M., N. P. Buu-Hoi N.P., Jacquignon P., Hien D.-P.* // *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1.* 1972. P. 527.
19. *Izmer V.V., Agarkov A.Y., Nosova V.M., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K., Beletskaya I.P., Voskoboynikov A.Z.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. 1131.
20. Например: *Alonso-Moreno C., Antinolo A., Carrillo-Hermosilla F., Carrion P., Rodriguez A.M., Otero A., Sancho J.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. Vol. 261. P. 53.
21. Версия базы данных CSD V5.37, поиск выполнен 05.2016, всего найдено 30 структур. Web: [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk).
22. *Cossee P.* // *J. Catal.* 1964. Vol. 3. 80.
23. *Arlman E.J., Cossee P.* // *J. Catal.* 1964. Vol. 3. P. 99.
24. *Jordan R.F., Bajgur C.S., Willett R., Scott B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. Vol. 108. 7410.
25. *Linnolahti M., Pakkanen T.A.* // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. 9205.
26. *Isabelle M.E., Wightman R.H., Avdovich H.W., Laycock D.E.* // *Can. J. Chem.* 1980. Vol. 58. P. 1344.
27. *Granger R., Orzalesi H.* // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1958. P. 986.
28. *Sheldrick. G.M.* SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 972). University of Göttingen. 1997. Vol. 1, 2.
29. APEX2 (Version 2.1). SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A). Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc. Madison. Wisconsin. USA. 2006.

Поступила в редакцию 12.09.16

## SYNTHESIS OF A NOVEL BRIDGED DIMETHYLSILYL BIS(INDENYL) LIGAND AND PREPARATION OF ZIRCONIUM ANSA-METALLOCENE COMPLEXES

V.V. Izmer, D.S. Kononovich, D.V. Uborsky, P.S. Kulyabin, N.E. Shevchenko, A.Z. Voskoboynikov\*

(Chemistry Department of M.V. Lomonosov Moscow State University, Division of medicinal chemistry and fine organic synthesis; \*e-mail: [voskoboy@med.chem.msu.ru](mailto:voskoboy@med.chem.msu.ru))

**Ansa-type *rac*- and *meso*-complexes of zirconium bearing 3-phenyl-6,7,8,9-tetrahydrocyclopenta[*a*]naphthalene fragments and dimethylsililene bridge were obtained. The complexes were characterized by NMR spectroscopy, and the structure of a *rac*-complex was established by X-ray crystal structure analysis providing information about the shielding of an active site by the ligand in the respective olefin polymerization catalyst.**

**Key words:** metallocene catalysts of olefin (co)polymerization, zirconocene complexes, rational design of ligands, *rac*-selective synthesis, X-ray crystal structure analyses, sterical hindrance of the active site.

**Сведения об авторах:** *Измер Вячеслав Валерьевич* – ст. науч. сотр. кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ, канд. хим. наук; *Кононович Дмитрий Сергеевич* – науч. сотр. кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ, канд. хим. наук; *Уборский Дмитрий Вадимович* – науч. сотр. кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ, канд. хим. наук; *Кулябин Павел Сергеевич* – аспирант кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ; *Шевченко Николай Евгеньевич* – ст. науч. сотр. кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ, канд. хим. наук ([shevchenkone@med.chem.msu.ru](mailto:shevchenkone@med.chem.msu.ru)); *Воскoboйников Александр Зельманович* – вед. науч. сотр. кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ, докт. хим. наук ([voskoboy@med.chem.msu.ru](mailto:voskoboy@med.chem.msu.ru)).