

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра органической химии

Ивченко Павел Васильевич

**ДИЗАЙН И СИНТЕЗ МЕТАЛЛОЦЕНОВ 4 ГРУППЫ - ЭФФЕКТИВНЫХ
ПРЕКАТАЛИЗАТОРОВ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНОВ**

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва
2013

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
В1. Первые каталитические эксперименты по полимеризации алкенов с использованием металлоценов 4 группы. Стереорегулярные полимеры. "Этапы большого пути".	8
В2. Механизм полимеризации с использованием металлоценов 4 группы.	13
В2.1. Механизм полимеризации: активная частица, координация и внедрение мономера	13
В2.2. Полимеризация пропилена: региоселективность	18
В2.3. Полимеризация пропилена: стереоселективность. Элементы хиральности	19
В2.4. Механизм стереоконтроля в металлоцен-катализируемой полимеризации пропилена	21
В2.5. Реакции переноса (обрыва) цепи	25
В3. Связь каталитических свойств и природы металлоценов 4 группы	34
В3.1. Природа металла	35
В3.2. Связь между структурой металлоценов и каталитическими свойствами	37
В3.3. Электронные эффекты и каталитическая активность	44
В4. Синтез металлоценов 4 группы	46
В4.1. Синтез моно-циклопентадиенильных лигандов	47
В4.2. Синтез бис-циклопентадиенильных лигандов	57
В4.3. Синтез металлоценов 4 группы	61
ГЛАВА 1. АНСА-ЦИРКОНОЦЕНЫ С ОДНОЧЛЕННЫМ УГЛЕРОДНЫМ МОСТИКОМ	75
1.1. Получение алкилиденбисциклопентадиенов и алкилиденбисинденов	75
1.2. Побочные процессы при взаимодействии замещенных циклопентадиенов с ацетоном. Общий механизм реакции	75
1.3. Получение производных 2,2-бис(инденил)пропана	84
1.4. Димеризация замещенных фульвенов в присутствии оснований	81
1.5. Лиганды бис-циклопентадиенильного типа с метиленовым мостиком	87
1.6. Синтез <i>анса</i> -комплексов элементов 4 группы через станнированные производные бис-циклопентадиенильных соединений	90
1.7. Получение <i>анса</i> -комплексов элементов 4 группы с алкилиденовыми и метиленовыми мостиками	93

1.8.	анса-Цирконоцены с N-метилпиперидиновым мостиком	102
1.9.	<i>Бис</i> -циклопентадиенильные <i>анса</i> -цирконоцены с диарилметиленовым мостиком	106
1.10.	Каталитическая активность црконоценов с одночленным углеродным мостиком	110
ГЛАВА 2. НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ		119
2.1.	Циклопентадиениладамантан и комплексы на его основе	119
2.2.	2-(Фенилэтинил)- <i>1H</i> -инден и <i>анса</i> -цирконоцены на его основе	124
2.3.	3-(Фенилэтинил)- <i>1H</i> -индены: реакция нуклеофильного присоединения как путь к функционализированным лигандам инденильного типа	130
2.4.	Бис-инденильные <i>анса</i> -цирконоцены - структурные аналоги 2-метил-4-арилинденильных комплексов	138
2.5.	Бензинденильные системы	147
2.6.	Лиганды для синтеза гетероценов	154
ГЛАВА 3. <i>АНСА</i> -ЦИРКОНОЦЕНАМИ - СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ 2-АЛКИЛ-4-АРИЛИНДЕНИЛЬНЫХ СИСТЕМ. ДИЗАЙН ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ КОНЦЕПЦИИ "КООРДИНАЦИОННОЙ ГОТОВНОСТИ" ЛИГАНДА		159
3.1.	Влияние структурных и электронных факторов на каталитическую активность цирконоценов	161
3.2.	C_1 -Симметричные псевдо-рацемические комплексы, содержащие объемный алкильный заместитель в положении 2 одного из инденильных фрагментов	170
3.3.	C_2 -Симметричные комплексы на основе 2-метил-4-арилтетрагидроиндаценов	196
3.4.	Алкильный заместитель на периферии инденильного фрагмента: 2-метил-4-арил-6- <i>трет</i> -бутилинденильный комплекс.	207
3.5.	Алкоксигруппа - заместитель в инденильном кольце <i>анса</i> -цирконоцена.	208
3.6.	Другие донорные заместители в комплексах 2-метил-4-арилинденильного структурного типа.	228
Выводы		235
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ		237
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		360
ПРИЛОЖЕНИЕ		407

Введение

Современное мировое производство полиолефинов превышает 100 млн. тонн, что делает эту группу безусловным лидером в ряду синтетических полимеров (рисунок В1, таблица В1). Современная химическая промышленность производит в основном полиэтилен (PE) и полипропилен (PP), кроме того, в последние годы неуклонно растет производство специфических типов полиолефинов, в частности, пропилен-бутеновых и этилен-пропилен-этилендиеноборборненовых (EPDM) сополимеров. На современном этапе под полиэтиленом понимают как гомополимер этилена, так и его сополимеры, содержащие до 20% других со-мономеров (бутен-1, гексан-1, октен etc). К полипропиленам, в свою очередь, относят не только гомополимер, но и пропилен-этиленовые сополимеры с небольшим содержанием этилена.

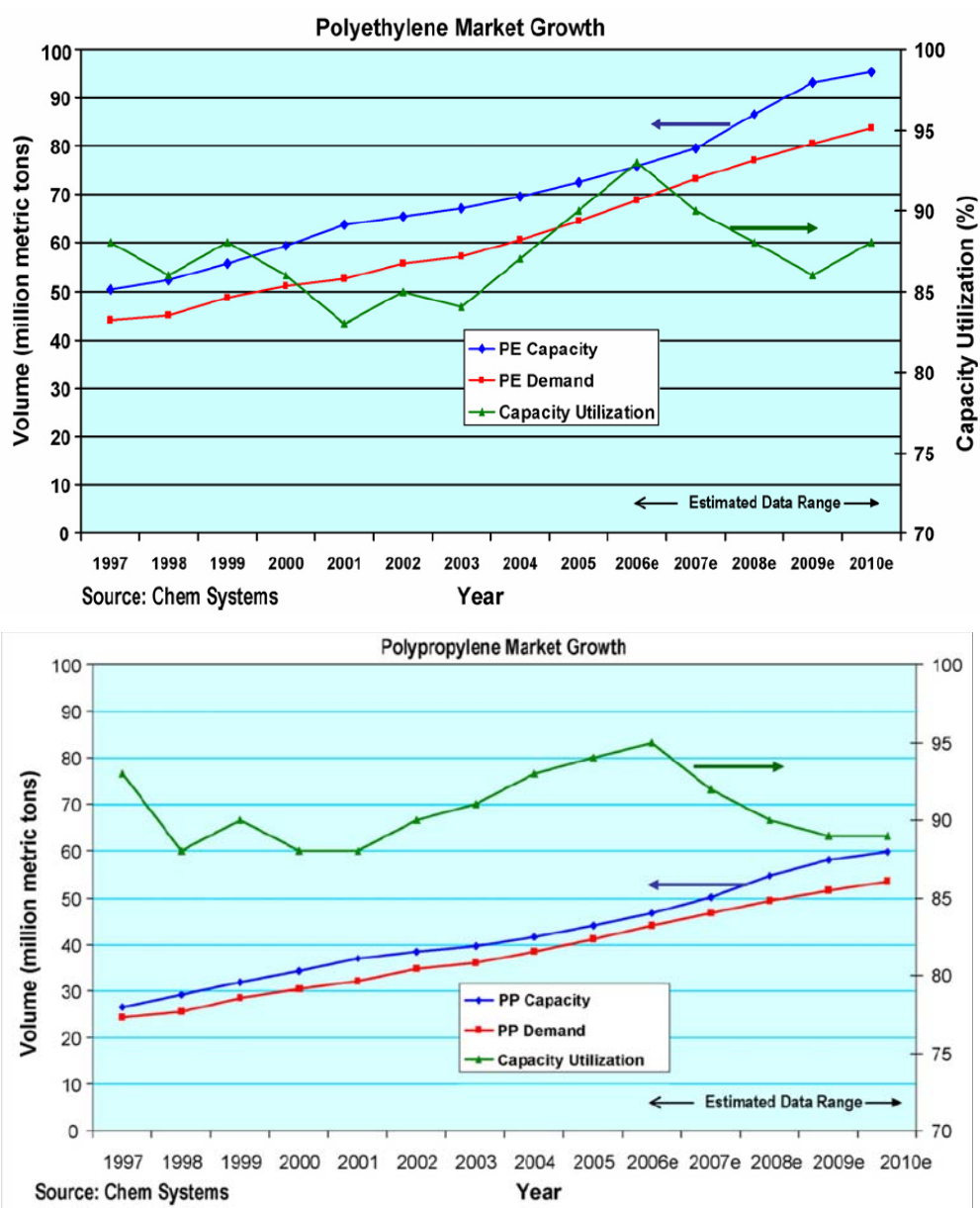


Рисунок В1. Мировое производство и потребление полиэтилена и полипропилена [1].

Таблица В1. Годовое потребление и метод синтеза наиболее массовых полимеров в 2010 г. (по данным *www.chemsystems.com* и International Rubber Study Group)

Продукт	Годовое потребление	Метод получения
Полиэтилен высокого давления (Low Density PE, LDPE)	18.0 млн. т.	Радикальная полимеризация
Линейный полиэтилен низкой плотности (Linear Low Density PE, LLDPE)	19.2 млн. т.	Координационная полимеризация
Полиэтилен низкого давления (High Density PE, HDPE)	30.5 млн. т.	Координационная полимеризация
Полипропилен (PP)	45.0 млн. т.	Координационная полимеризация
Поливинилхлорид (PVC)	34.0 млн. т.	Радикальная полимеризация
Полистирол (PS)	15.4 млн. т.	Радикальная, анионная полимеризация
Натуральный каучук (NR)	10.3 млн. т.	Биосинтез, сбор
Синтетический каучук (SR)	14.0 млн. т.	Все виды полимеризации

Столь широкий ассортимент полиолефинов требует разработки гибких и продуктивных технологий их производства. И если для получения гомополимеров - "чистых" полиэтилена и полипропилена - вполне пригодны классические гетерогенные катализаторы,¹ для которых разработаны исключительно эффективные технологии (Spheripol, Spherylene и их аналоги), уже синтез гомополимеров с заданными свойствами² и, тем более, сополимеров, во многих случаях требует "тонкой" настройки катализатора, которую для гетерогенных систем осуществить затруднительно. Для решения подобных задач востребованы "моноцентровые" (single-site) катализаторы, и одним из широко известных и эффективных классов таких катализаторов являются металлоцены элементов 4 группы.

Основные структурные типы каталитически активных металлоценов приведены на рисунке В2.

С точки зрения возможности использования в катализе, наиболее интересны сэндвичевые комплексы (**A**, **B**) и полусэндвичевые соединения с заданной геометрией (Constrained-Geometry Complexes, CGC, тип **D**).

¹ Отметим, что полиэтилен высокого давления и в настоящее время получают с использованием процесса радикальной полимеризации.

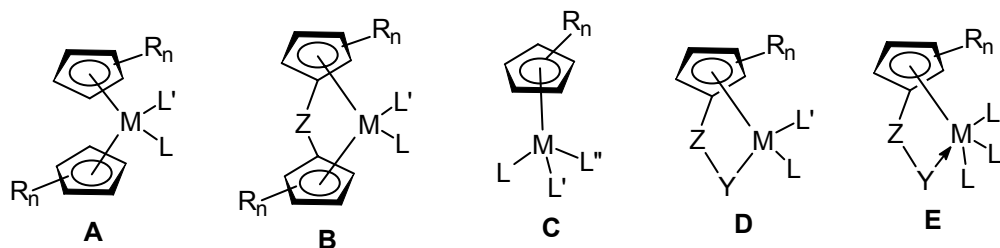


Рисунок В2. Основные структурные классы циклопентадиенильных комплексов элементов 4 группы. **A** - сэндвичевые; **B** - сэндвичевые анса-³; **C** - полусэндвичевые; **D** - полусэндвичевые с заданной геометрией (constrained geometry); **E** - полусэндвичевые с донорной группой в боковой цепи. R_n - заместители или конденсированные фрагменты; Z - мостиковая группа; Y - гетероатом, образующий ковалентную (**D**) или донорно-акцепторную (**E**) связь с атомом металла 4 группы M ; L , L' , L'' - лиганды.

Основные причины привлекательности металлоценовых катализаторов, с учетом точки зрения, сформулированной в известном обзоре [2], таковы:

- Металлоценовые катализаторы изначально являются гомогенными, что во многих случаях обуславливает крайне высокую активность: некоторые металлоцены более чем на два порядка производительнее современных гетерогенных систем (титан-магниевых, хромовых).⁴
- Металлоцены стабильны в условиях катализа. Следствием этого является однотипность каталитических частиц (термин "single-site catalyst", который можно перевести как "моноцентровый катализатор", и отражает этот факт), благодаря чему металлоцены способны катализировать образование полимеров с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \sim 2$). Но наиболее важным следствием стабильности и однотипности металлоценовых каталитических частиц является *возможность дизайна катализатора еще на лигандном уровне*.
- Металлоцены могут иметь различную геометрию, следствием чего является способность полимеризовать прохиральные олефины (а таковыми являются все терминальные алкены) с образованием полимеров различных типов и степени стереорегулярности.⁵
- Изменение структуры металлоценового лиганда позволяет получать разнообразные сополимеры, мало доступные при использовании классических гетерогенных катализаторов. Фактически, металлоцены открывают путь к созданию принципиально новых материалов.⁶
- Относительно высокая стабильность, а также широкие возможности в дизайне лигандов позволяют создавать на базе металлоценов уникальные гетерогенные катализаторы, сочетаю-

² Определенная молекулярная масса, узкое или полимодальное молекулярно-массовое распределение.

³ соединения такого типа первоначально называли металлоценофанами (термин широко использовался для ферроценов), в конце 70-х годов закрепилось удачное название "анса-металлоцены", от франц. *anse* - петля

⁴ См. раздел В3 настоящей работы.

⁵ См. разделы В2.3 и В2.4

щие в себе преимущества современных технологических схем и "моноцентровый" характер образующихся полимеров.

На рисунке В3 наглядно представлено современное состояние рынка "металлоценовых" полиолефинов. Основная часть производства приходится на полиэтилен и этиленовые сополимеры, доля пропиленовых полимеров существенно ниже. Вклад металлоценовых полиолефинов в настоящее время относительно невелик, но демонстрирует устойчивую тенденцию к росту, темпы которого уверенно опережают средние по отрасли.

В настоящее время интенсивно разрабатываются и другие типы моноцентровых катализаторов, за которыми закрепился термин "пост-металлоценовых", однако, несмотря на полвека интенсивных исследований, циклопентадиенильные комплексы элементов 4 группы по-прежнему актуальны.

Настоящая работа посвящена дизайну и синтезу бис-циклопентадиенильных комплексов металлов 4 группы (в основном - циркония) - эффективных катализаторов полимеризации терминальных алкенов. В ней суммированы основные результаты, полученные в течение последних 20 лет на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова при поддержке компании Montell (с 2000 - Basell Polyolefins, с 2007 - LyondellBasell Industries).

Помимо состоящей из трех глав основной части, посвященной обсуждению полученных за два десятилетия результатов, настоящая работа включает в себя вводную часть, в которой изложены ключевые моменты металлоценового катализа и освещен ряд проблем, связанных с синтезом лигандов и металлоценов.

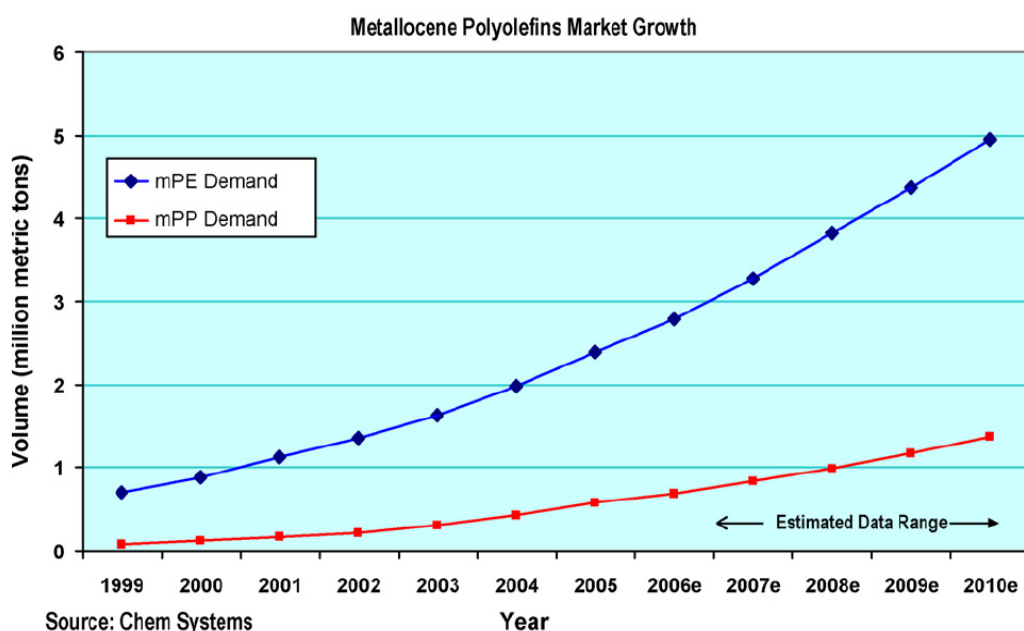


Рисунок В3. Состояние рынка металлоценовых полиолефинов, данные до 2005 года и прогноз [1].

⁶ Что коррелирует с трендами современного общества - активное потребление плюс инновационные технологии.

В1. Первые каталитические эксперименты по полимеризации алкенов с использованием металлоценов 4 группы. Стереорегулярные полимеры. "Этапы большого пути".

Собственно цирконоцендихлорид, Cp_2ZrCl_2 , был получен в начале 60-х годов прошлого века. В 70-е - начале 80-х - был синтезирован ряд металлоценов 4 группы, включая простейшие бис-циклопентадиенильные *ansa*-комплексы. К началу 80-х, несмотря на два десятилетия исследований, объем накопленного материала был незначительным в силу отсутствия практического интереса к рассматриваемым соединениям. Открытие исследовательскими группами под руководством К. Ziegler и J. Natta низкотемпературной координационной гетерогенной полимеризации α -олефинов, естественно, стимулировало исследования в области поиска гомогенных, или "моноцентровых" (single-site) катализаторов этого процесса. В качестве таких систем рассматривались и металлоценовые комплексные соединения элементов 4 группы, однако первые попытки проведения контролируемой полимеризации алкенов с использованием систем "циклопентадиенильный комплекс элемента 4 группы - активное металлоорганическое соединение" [3] к успехам не привели.



W.Kaminsky

Прорыв намечился в 1975 году, когда было обнаружено, что добавление небольших количеств воды к системе $\text{Cp}_2\text{MX}_2/\text{AlR}_3$ резко повышает активность в полимеризации этилена [4]. Исследования под руководством Kaminsky [5] привели к открытию метилалюмоксана (MAO)⁷, в присутствии которого даже простейший цирконоцен - Cp_2ZrCl_2 - катализировал полимеризацию этилена. Открытие эффективного сокатализатора - MAO - спровоцировало лавинообразный рост количества научно-исследовательских работ в области дизайна, синтеза и изучения каталитической активности металлоценов 4 группы.

В отличие от этилена, полимеризация пропилена, равно как и любого терминального алкена $\text{RCH}=\text{CH}_2$, может приводить к образованию различных типов полимеров с точки зрения их стереохимии⁸ (схема В1).

Классические гетерогенные катализаторы Циглера-Натта на основе хлорида титана катализируют изотактическую полимеризацию пропилена. Этот тип представляет наибольший практический интерес: определяемое стереохимией $-\text{CH}_2\text{CHMe}$ -фрагментов спиральное пространственное строение полимерной цепи (рис. В4) обуславливает уникальные физические свойства этого полимера - высокие прочность на разрыв и температуру плавления.

⁷ MAO и до настоящего времени является, пожалуй, основным сокатализатором полимеризации алкенов с использованием металлоценов 4 группы.

Схема В1. Различные типы полипропилена с точки зрения стереохимии.

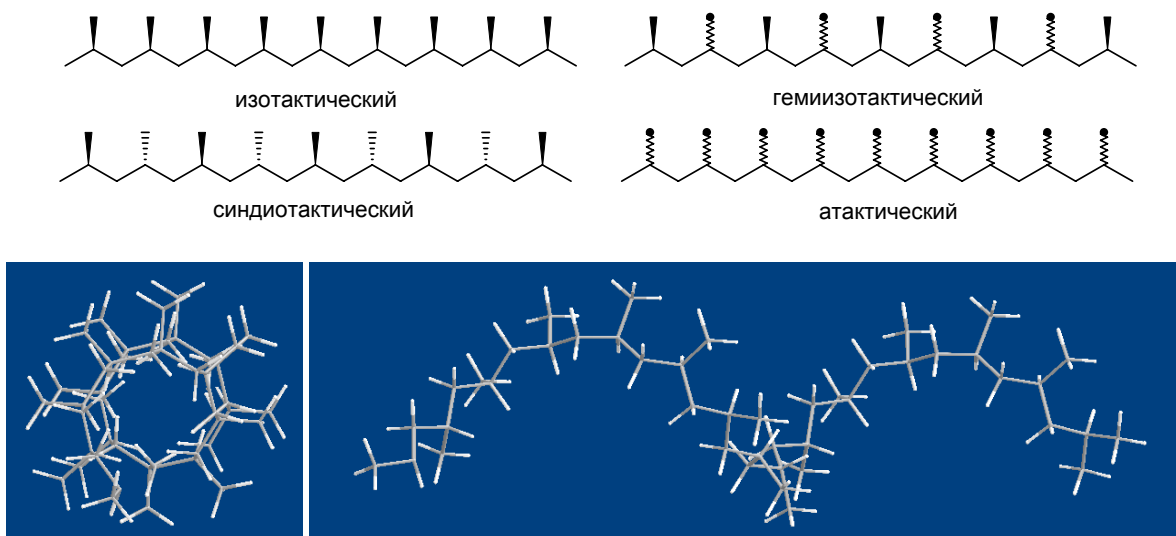


Рисунок В4. Пространственное строение полимерной цепи изотактического полипропилена.



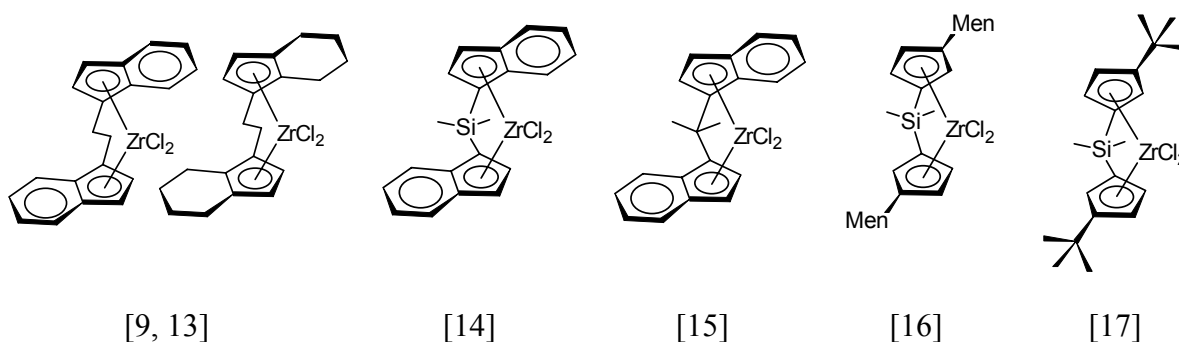
J. Ewen

H.-H. Brintzinger

Практически сразу после обнаружения эффективности MAO в качестве сокатализатора полимеризации, в начале 80-х годов, было сделано второе принципиально важное открытие, касающееся каталитической активности комплексов, содержащих мостиковые фрагменты между замещенными циклопентадиенильными или же инденильными фрагментами - *анса*-комплексов (тип **B**, рис.

2): впервые синтезированные под руководством Brintzinger [6, 7, 8, 9] соединения в присутствии MAO с высокой скоростью катализировали полимеризацию пропилена (Ewen [10, 11, 12] и Kaminsky [13]). Оказалось, что изотактическая полимеризация катализируется хиральными *анса*-цирконоценонами, молекулы которых имеют симметрию C_2 (схема В2).

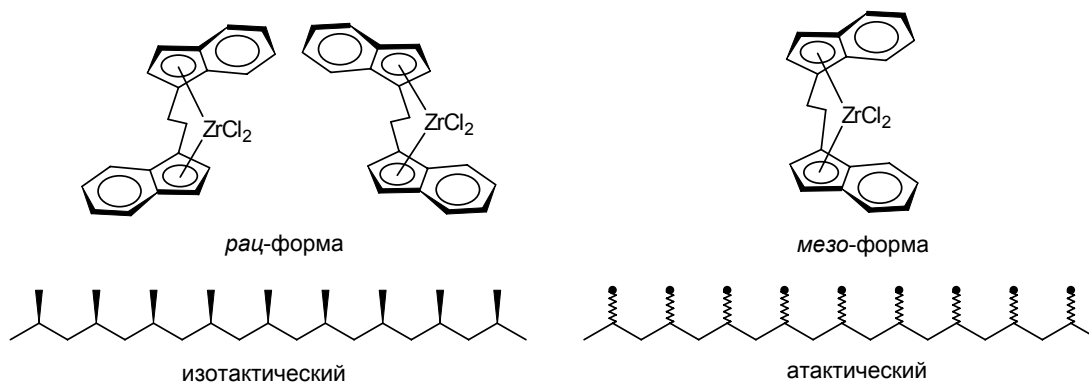
Схема В2. C_2 -симметричные *анса*-цирконоцены.



⁸ Для определения "степени изотактичности" полипропилена успешно используется спектроскопия ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{13}C .

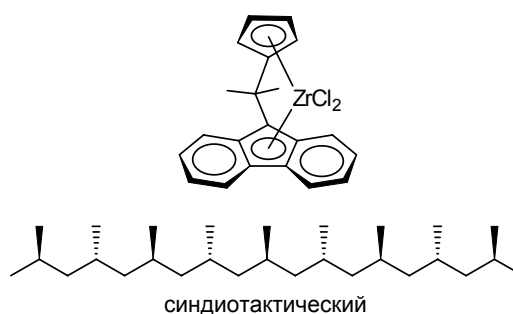
Уже на стадии синтеза этих, достаточно простых комплексов, исследователи столкнулись с проблемой разделения смесей диастереомерных форм: катализирующей изотактическую полимеризацию хиральной *рацемической*, и *мезо*-формы, катализирующей образование атактического полимера (схема В3).

Схема В3. *Рацемическая и мезо-формы [EBI]ZrCl₂ - катализаторы изотактической и атактической полимеризации пропилена*



В 1988 году Ewen [18] открыл синдиотактическую полимеризацию пропилена, катализируемую C_S-симметричным циклопентадиенил-флуоренильным комплексом (схема В4).

Схема В4. *[Flu-CMe₂-Cp]ZrCl₂ - катализатор синдиотактической полимеризации пропилена*



Таким образом, уже к концу 80-х годов было установлено наличие связи между структурой металлоцена и стереохимией образующегося полимера, однако общие правила⁹ [19], формализовавшие эту связь с точки зрения симметрии металлоценов-катализаторов, были сформулированы Ewen только в 1998 году.

В 80-х годах основное внимание исследователей привлекала изотактическая полимеризация пропилена: металлоцены рассматривались в качестве реальной альтернативы катализаторам Циглера-Натта, в связи с чем изучался механизм полимеризации и реакций потери цепи, природа стереоконтроля, именно для полимеризации пропилена были установлены некоторые ключевые закономерности между структурой и каталитическими свойствами цирконоценов. Уже для относительно несложных бис-инденильных и бис-тетрагидроинденильных комплексов

⁹ т.н. "Ewen rules", рассмотрены в разделе **В.2.4**

циркония были достигнуты высокая активность и почти приемлемые величины индекса изотактичности, а также молекулярно-массовые характеристики образующегося полипропилена.

Таким образом, на начальном этапе исследований каталитической активности *анса*-металлоценов 4 группы были получены основные типы комплексов (циклопентаденильные, инденильные, флуоренильные), имеющие мостики различной протяженности. Кроме того, было начато изучение влияния размера и положения заместителей в η^5 -связанных лигандах (рисунок В5).

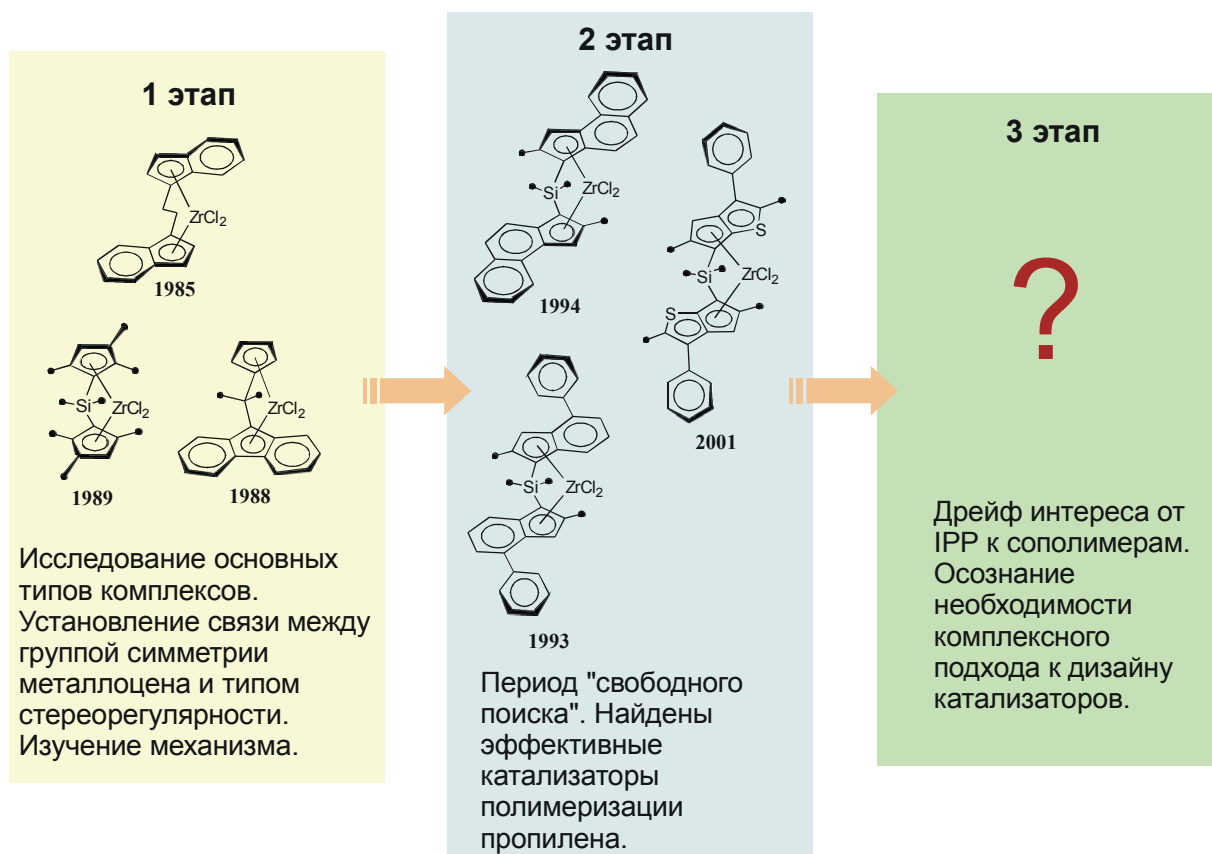


Рисунок В5. *анса*-Металлоцены как катализаторы полимеризации олефинов - "этапы большого пути".

На *втором* этапе (90-е годы) к работе активно подключились химики-органики. На этом этапе осуществлялся как поиск наиболее эффективных структурных подклассов металлоценовых катализаторов, включающий "тонкую" стерическую настройку окружения атома металла, так и синтез циклопентаденильных лигандов принципиально новых типов (гетероциклические системы, моно- и бис-циклопентаденильные комплексы с заданной геометрией). Ряд исследований был посвящен стереоселективному синтезу рацемических форм *анса*-цирконоценов. На этом этапе были, наконец, созданы эффективные гомогенные металлоценовые катализаторы изотактической полимеризации пропилена (рисунок В5). Ключевые структуры цирконоценов, синтезированных на первых двух этапах исследований, представлены на рисунке В6.

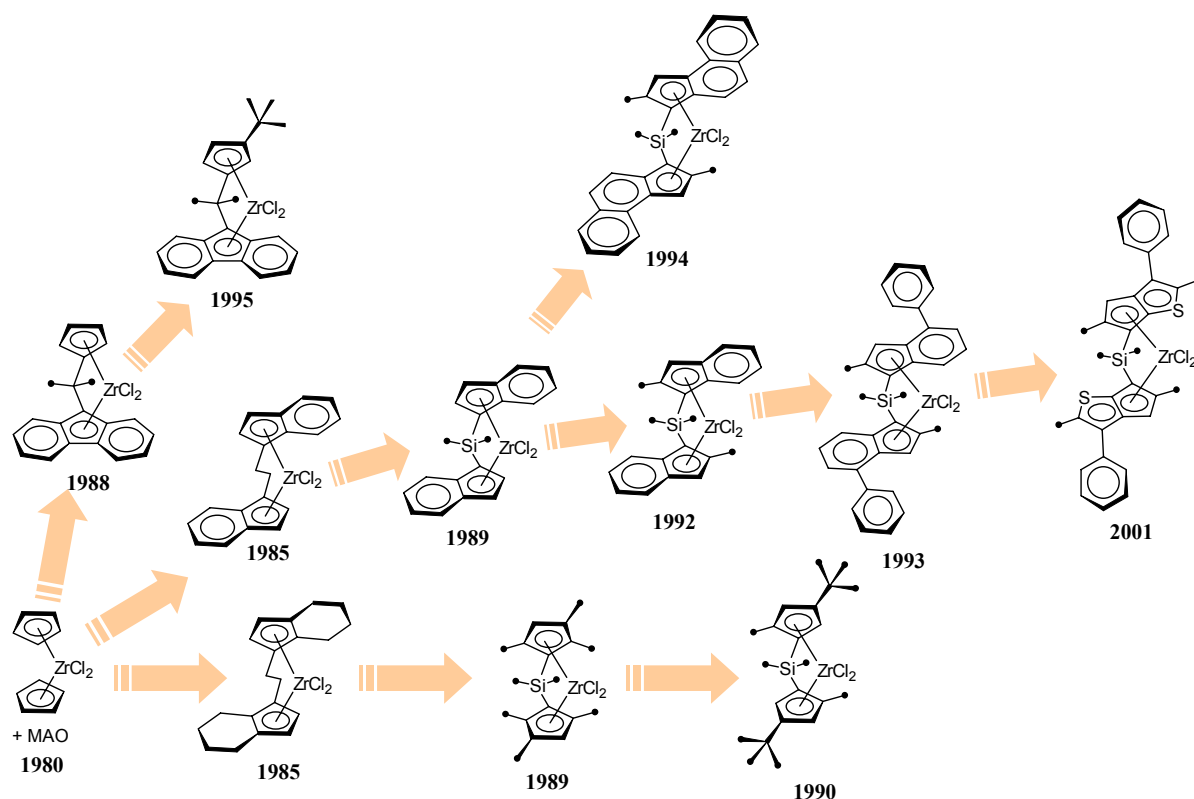


Рисунок В6. Ключевые структуры *анса*-цирконоценов, синтезированных на протяжении первого и второго этапа в ходе поиска эффективных катализаторов полимеризации пропилена.

И, наконец, приблизительно с начала века, на *третьем* этапе (рисунок В5), уже не столь интенсивно, но целенаправленно ведутся исследования, посвященные решению конкретных задач, в частности:

- разработки каталитических систем, позволяющих получать разнообразные полимеры заданного состава и структуры;
- поиска эффективных методов суппортирования или иммобилизации моноцентровых катализаторов с целью использования в современных технологических схемах;
- формулировки общих концепций дизайна эффективных металлоценовых катализаторов олиго- и полимеризации с учетом всей совокупности параметров каталитических систем, влияющих на активность и свойства полимера.

Интерес к гомополимеризации пропилена на этом этапе несет преимущественно теоретический характер, металлоцены рассматриваются в первую очередь в качестве катализаторов сополимеризации.

Главы основной части настоящей работы включают материал, накопленный нами при проведении исследований на этих основных этапах.

В2. Механизм полимеризации с использованием металлоценов 4 группы.

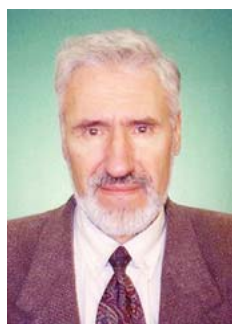
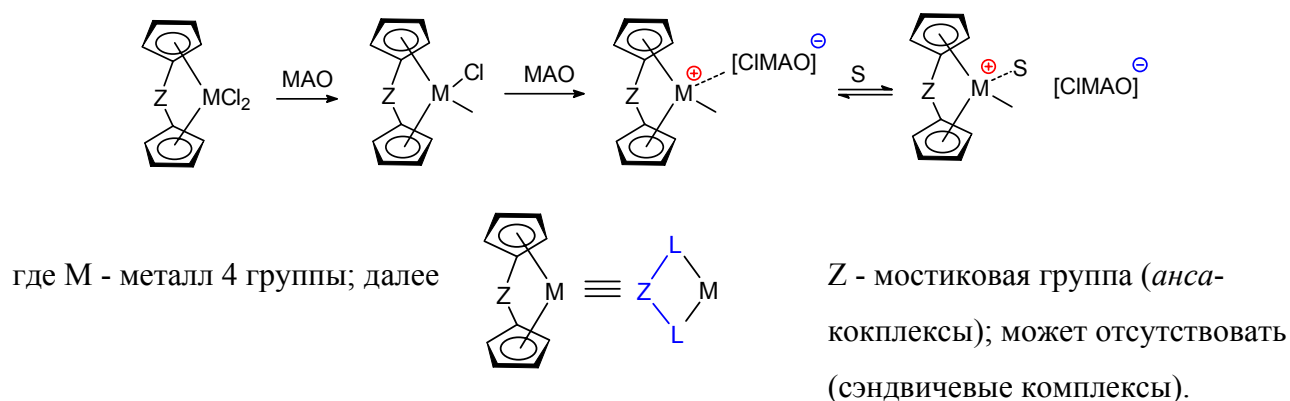
В данном разделе рассмотрены основные принципы и закономерности полимеризации терминальных алкенов, катализируемой металлоценами 4 группы.

В2.1. МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ: АКТИВНАЯ ЧАСТИЦА, КООРДИНАЦИЯ И ВНЕДРЕНИЕ МОНОМЕРА.

В2.1.1. Каталитически активные частицы в металлоценовой полимеризации.

Считается, что каталитически активными частицами являются алкилметаллоцен-катионы, образующиеся при взаимодействии $[ZL_2]MCl_2$ с MAO (или $LMMe_2$ с перфторборатами).¹⁰ В первом, достаточно грубом, приближении катион и противоион (MAO, перфторарилборат) образуют ионную пару, контактную или (в присутствии растворителя) сольватно разделенную (схема В5).

Схема В5.



В. А. Захаров

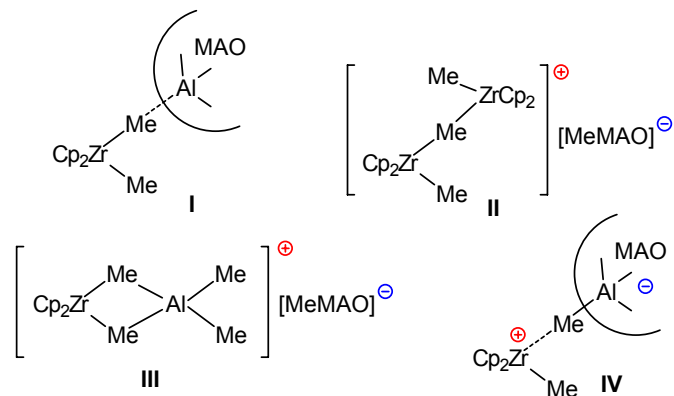
Активации металлоценовых катализаторов полимеризации матилалюмоксаном и его аналогами посвящена обширная библиография, в том числе, одна из глав опубликованного недавно обзора [20]. Процесс активации $[ZL_2]MCl_2$ несколько сложнее показанного на приведенной выше схеме.

Захаров и сотр. [21] исследовали взаимодействие Cr_2ZrMe_2 с MAO и установили, что в зависимости от соотношения Al/Zr образуются различные продукты. В присутствии небольших количеств MAO реакция приводит к комплексам состава I и II (последний был зафиксирован ранее, [22]). При

¹⁰ В контексте настоящей работы основное внимание уделено активации металлоценов MAO.

увеличении концентрации MAO до величин, при которых металлоцены начинают демонстрировать высокую активность, в реакционной смеси преобладают комплексы **III** и **IV**, причем доля **III** растет при добавлении AlMe_3 к реакционной смеси (схема В6).

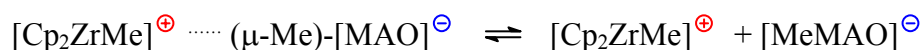
Схема В6. Состав реакционной смеси $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 + \text{MAO}$.



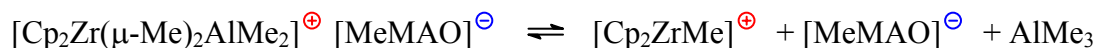
Было зафиксировано быстрое равновесие между контактной и разделенной ионными парами для **III**. Дополнительным фактором, облегчающим образование разделенной ионной пары **III**, является увеличение соотношения Al/Zr . Причина этого явления в неоднородности фрагментов MAO по степени их кислотности по Льюису, вследствие чего при высоких (более 1000) соотношениях Al/Zr комплексы **III** образуются с участием олигомерных частиц MAO, образующих наиболее стабильные анионы $[\text{MeMAO}]^-$. Структура комплекса **IV** наиболее близка к постулируемой для металлоценового катализа частице $[\text{ZL}_2]\text{MMe}^+ [\text{MeMAO}]^-$. Для соответствующей этой частице контактной ионной пары первоначально предполагалось наличие связывания $\text{Zr} \cdots \text{O}(\text{—Al})_2$ [23, 24], однако Захаров и сотр. установили наличие взаимодействия $\text{Zr} \cdots \text{Me} \text{—Al}$, т. е. структуру **IV** правильнее представлять как координационно насыщенный комплекс с несимметричным мостиком $\text{Zr}^{\delta+} \cdots \text{Me}^{\delta-} \text{—Al}$.

Так каким же образом в реакционной смеси металлоцен/MAO образуется каталитически активная частица $[\text{ZL}_2]\text{MMe}^+$, способная легко внедрять молекулу алкена? Таких путей два (на примере Cp_2ZrMe^+):

1) диссоциация комплекса **IV**:



2) диссоциация **III**:



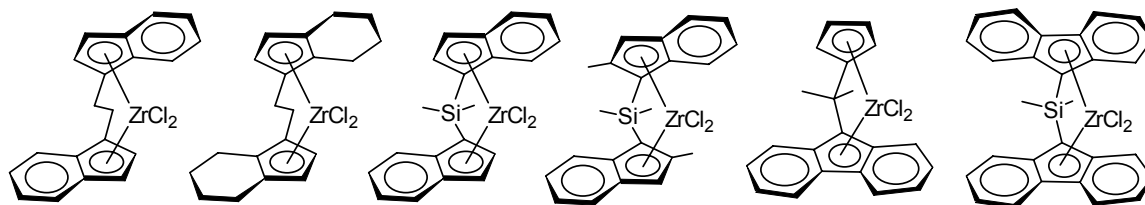
Таким образом, комплексы **III** и **IV** выступают в качестве скрытых каталитических частиц. Подтверждением этого предположения является тот факт, что значительная активность проявляется Cp_2ZrMe_2 только при высоких величинах Al/Zr , при которых наблюдается образование **III**, и облегчается диссоциация **IV** за счет образования более стабильных противоионов

$[\text{MeMAO}]^{\ominus}$. Принципиально важно, что сделанные для реакции Cp_2ZrMe_2 с MAO выводы справедливы и для Cp_2ZrCl_2 : было установлено, что на первой стадии реакции $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$ образуется Cp_2ZrClMe , который затем, при высоких соотношениях Al/Zr, образует равновесную смесь **III** и **IV**.

Приведенные выше факты справедливы для системы $\text{Cp}_2\text{ZrL}_2/\text{MAO}$ в отсутствие алкена, однако в реальной каталитической системе алкен также может принимать участие в образовании каталитически активной частицы. Возможность такого участия была теоретически исследована с использованием метода DFT [25], было показано, что молекула этилена способна достаточно легко замещать группу AlMe_3 в **III** с образованием катионного π -комплекса $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^{\oplus}$, который быстро превращается в каталитически активную частицу $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{Me}]^{\oplus}$ (фактически, реализуется акт координационной полимеризации, более подробно этот вопрос рассмотрен в разделе B2.1.2).

Захаров и Brintzinger [26] также исследовали взаимодействие различных комплексов $[\text{ZL}_2]\text{ZrCl}_2$, как сэндвичевых, так и *анса*-, с MAO. На примере пары $(n\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ и $(\text{tert-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ было установлено, что при наличии объемного заместителя основным компонентом смеси становится комплекс **III**, *трет*-бутильная группа препятствует образованию $\text{Zr}^{\delta\oplus} \cdots \text{Me}^{\delta\ominus} - [\text{AlMAO}]$ в **IV**. Для $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ комплекс **III** (или его смесь с **IV**) становится основным компонентом системы при высоких соотношениях Al/Zr (500-1000), что коррелирует с каталитической активностью этих цирконоценов. Интересные результаты были получены при исследовании полиметил-замещенных цирконоценодихлоридов: оказалось, что состав смеси (соотношение **III** и **IV**) зависит от количества метильных заместителей в циклопентадиенильном фрагменте: при Al/Zr ~ 200 **IV** присутствует только в продуктах реакции комплексов $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ и $(1,2\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrCl}_2$ с MAO, увеличение числа метильных групп в цирконоцене приводит к тому, что единственным компонентом становится **III**. Начиная с Al/Zr ~ 200 , активность комплексов $(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$, $(1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$ и $(1,2,3,4\text{-Me}_4\text{C}_5\text{H})_2\text{ZrCl}_2$ не меняется с увеличением соотношения Al/Zr, что еще раз подтверждает вывод о том, что именно **III** являются предшественниками каталитических частиц для этих полизамещенных металлоценов. Несомненный интерес в контексте нашей работы представляло изучение взаимодействия *анса*-комплексов с MAO. Был исследован ряд соединений (схема B7), показано, что сигналы частиц типа **IV** наблюдаются в следовых количествах при низких соотношениях Al/Zr (если наблюдаются вообще), основными компонентами являются ионные комплексы **III**, которые становятся единственными при соотношении Al/Zr $\sim 200\text{-}500$.

Схема В7. Металлоцены, для которых экспериментально подтверждено образование $[LZr(\mu-Me)_2AlMe_2]^+ [MeMAO]^-$



Также было установлено, что при взаимодействии с MAO *анса*-комплексов гафния [27] образуются комплексы структурного типа **III**, существенно превосходящие по стабильности циркониевые аналоги. Предполагается, что высокая (относительно циркониевых комплексов) стабильность **III-Hf** является одной из причин низкой каталитической активности гафноценов в присутствии MAO.

Очевидно, что факторы, облегчающие образование и последующую диссоциацию **III** (и **IV**), должны благотворно сказываться на продуктивности катализатора. Эти факторы могут быть как стерическими (создание препятствий связыванию $Zr^{\delta+} \cdots Me^{\delta-} - [AlMAO]$ или ослаб-

ление связей Zr-Me в $Zr(\mu-Me)_2Al$), так и электронными - к примеру, стабилизирующими образующийся катион $[ZL_2]ZrMe^+$. Влияние электронных факторов, непосредственно связанное с содержанием настоящей работы, обсуждается в Главе 3.

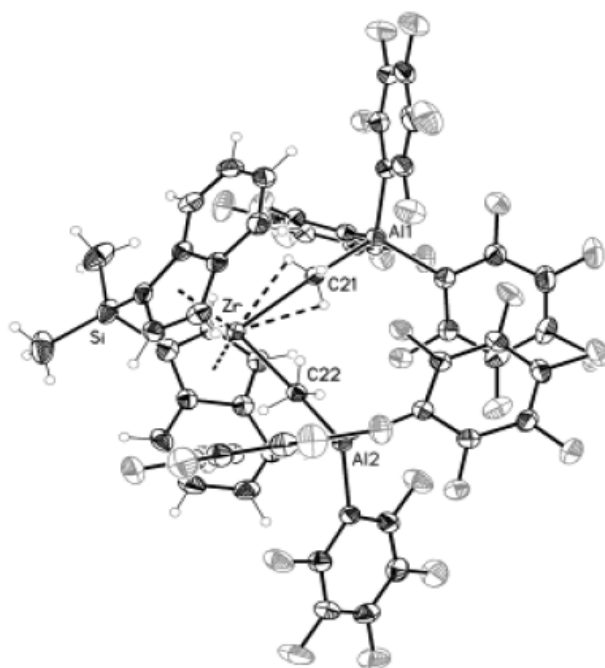


Рисунок В7. Молекулярная структура



ление связей Zr-Me в $Zr(\mu-Me)_2Al$), так и электронными - к примеру, стабилизирующими образующийся катион $[ZL_2]ZrMe^+$. Влияние электронных факторов, непосредственно связанное с содержанием настоящей работы, обсуждается в Главе 3.

Следует также принять во внимание данные, полученные ранее Chen и сотрудниками для активации металлоценов $Al(C_6F_5)_3$. Ими было установлено, что взаимодействие Cp_2ZrMe_2 с избытком $Al(C_6F_5)_3$ приводит к "двойной активации", образованию комплексов состава $Cp_2Zr^{2+} [MeAl(C_6F_5)_3]_2^-$. "Чистого" дикатиона Zr^{2+} в этих комплексах нет, метильные группы являются мостиковыми (что сближает эти комплексы со структурой **III**, образующейся при активации MAO), однако связаны преимущественно с атомами Al (рис. В7) [28], следствием чего является легкость внедрения мономера по связи Zr-C непосредственно в цирконий-алюминиевом комплексе. При активации MAO и перфторборатами подоб-

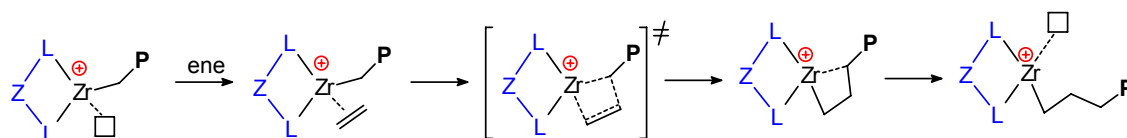
ные структуры не фиксировались, однако допускать возможность их образования, по-видимому, следует.

Фрагмент $[ZL_2]M$ обычно остается неизменным на всех стадиях каталитического цикла. Этот аспект отличает металлоцены от классических гетерогенных и многих гомогенных катализаторов: именно *однотипность* каталитически активных частиц, неизменность органического лиганда, сохранение связи лиганд-металл и, вследствие этого, стерического окружения атома металла, и обуславливают уникальные свойства металлоценовых катализаторов.

В2.1.2. Механизм полимеризации: координация и внедрение мономера.

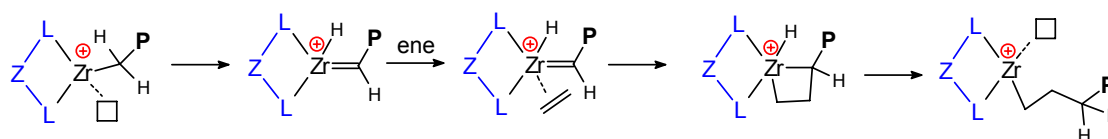
Для процесса катализируемой металлоценами полимеризации был предложен классический механизм, аналог механизма Cosse-Arlman для катализаторов Циглера-Натта [29, 30], представленный на схеме В8 для этилена.

Схема В8. "Четырехцентровый" механизм координационной полимеризации.



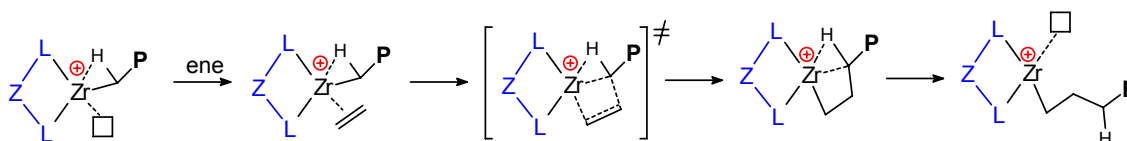
Альтернативой этому механизму, включающему образование четырехцентрового ПС, является механизм гидридного переноса Green-Rooney [31, 32] (схема В9).

Схема В9. Механизм гидридного переноса.



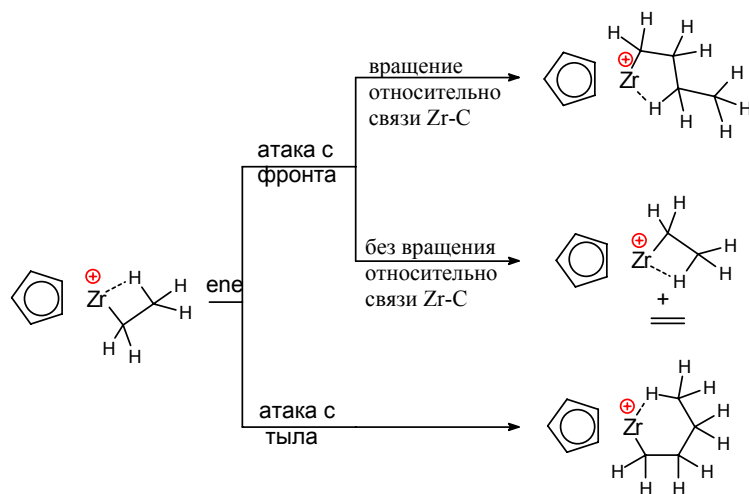
Последний механизм в его предельном случае (с образованием гидридного карбенового комплекса) в случае металлов 4 группы представлялся маловероятным, и в 80-х годах был предложен новый механизм, являющийся развитием классической схемы Cosse-Arlman, с учетом дополнения Brookhart-Green о возможности α -и γ -агостических взаимодействий в интермедиатах и переходных состояниях [33] (схема В10).

Схема В10. "Четырехцентровый" механизм с учетом α -агостического взаимодействия.



Результаты квантово-химических расчетов, использующих метильные комплексы и вышеприведенную схему с учетом возможности α -агостических взаимодействий, плохо коррелировали с экспериментальными данными. Lohrenz и Ziegler предположили, что для моделирования процессов внедрения алкена следует использовать не метильные, а хотя бы этильные

Схема В11. Направления координации этилена в $\text{Cp}_2\text{ZrEt}^{\oplus}$



производные, т.к. β -агостические взаимодействия могут играть не менее существенную роль [34, 35]. В этой же работе обсуждалась возможность реализации двух возможных направлений координации молекулы мономера - с фронта и с тыла $\text{Zr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ (схема В11, для комплекса $\text{Cp}_2\text{ZrEt}^{\oplus}$).

При этом было показано, что энергетически более выгодной является координация алкена с фронта, внедрение мономера протекает через образование β -агостического π -комплекса, для которого возможно протекание двух процессов: переноса водорода на мономер (без вращения относительно связи Zr-C), приводящего к потере цепи (см. раздел В2.5), и сложного процесса, сопровождающегося таким вращением и приводящего к образованию γ -агостического интермедиата через промежуточный α -агостический комплекс. Именно по последнему пути протекает полимеризация алкенов.

Недавно были опубликованы результаты комбинированного QM/MM моделирования влияния противоиона ($\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) на образование агостических комплексов [36], показавшего, что наличие противоиона, влияние которого не учитывалось в более ранних расчетах, приводит к относительной стабилизации α -агостических переходных состояний.

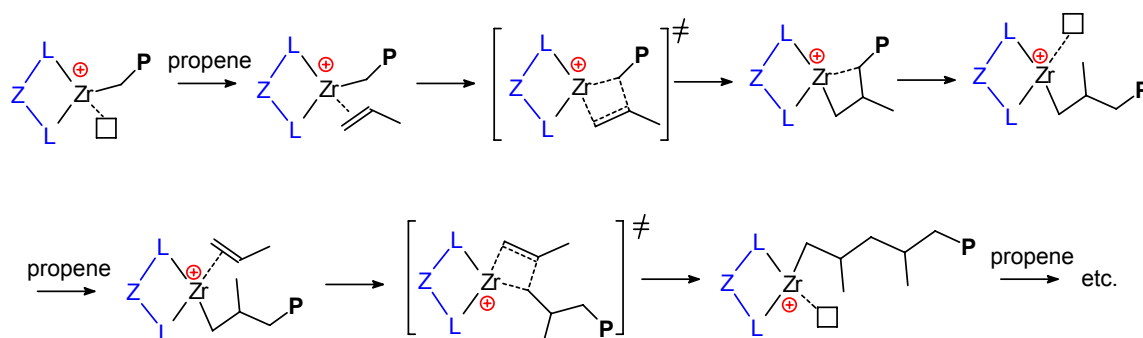
Несмотря на разницу в деталях, классический механизм и "агостический" механизм объединяет представление о четырехцентровом переходном состоянии (ПС). На текущий момент эта концепция является общепринятой и активно используется также при рассмотрении процесса полимеризации олефинов, отличных от этилена (В2.2).

Агостические взаимодействия могут играть важную роль в регио- и стереоселективности координации/внедрения мономеров, отличных от этилена и, самое важное, в протекании побочных процессов, в особенности - β -гидридного переноса, речь о которых пойдет ниже.

В2.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА: РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ.

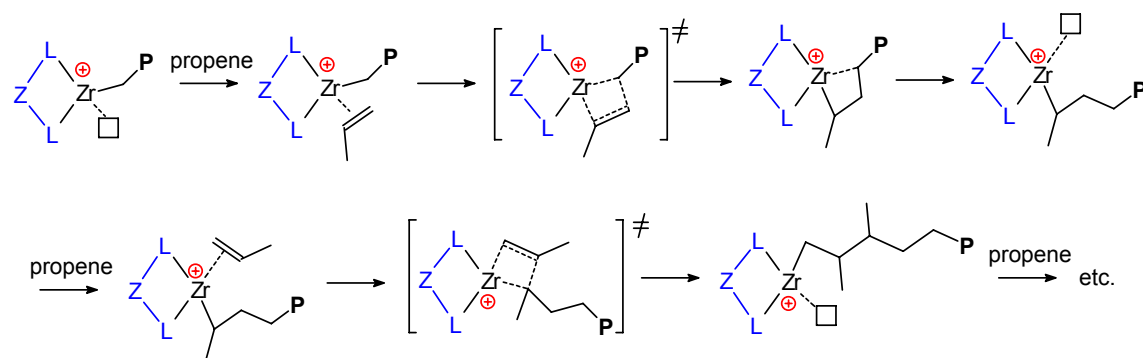
Для пропилена процесс протекает, на первый взгляд, аналогично наблюдаемому для этилена, и в рамках концепции о четырехцентровом переходном он представлен на схеме В12.

Схема В12. Полимеризация пропилена по "четырёхцентровому" механизму: основное направление (1,2-внедрение мономера).



однако следует учитывать, что молекула координирующегося мономера может быть ориентирована различным образом, что позволяет рассматривать реакцию полимеризации с точки зрения ее регио- и стереоселективности. Так, при полимеризации пропилена возможны два типа ориентации мономера с последующим встраиванием в растущую полимерную цепь с точки зрения *региоселективности* процесса: 1,2-внедрение ("primary, первичное", связь Zr-C образует CH₂ фрагмент) и 2,1-внедрение ("secondary, вторичное", связь Zr-C образует CHMe фрагмент), соответствующие привычным нам из курса химии ВМС терминам "голова-хвост" (схема В12) и "голова-голова" (схема В13).

Схема В13. Полимеризация пропилена по "четырёхцентровому" механизму: 2,1-внедрение мономера.



Региоселективность катализируемой металлоценами полимеризации достаточно высока, обычно наблюдается *1,2-внедрение* мономера. Экспериментально наблюдаемая картина коррелирует с данными квантово-химических расчетов: так, согласно [37], для $[\text{Ind}_2\text{SiH}_2]\text{ZrMe}^{\oplus}$ энергия переходного состояния для 1,2-внедрения на ~ 10 ккал/моль ниже энергии, соответствующей ПС 2,1-внедрения молекулы пропилена.

В2.3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА: СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ. ЭЛЕМЕНТЫ ХИРАЛЬНОСТИ.

Обсуждение стереоспецифической полимеризации пропилена следует начать с рассмотрения элементов хиральности, возникающих на стадиях координации и внедрения мономера. На рисунке В8 представлены два энантиомерных π -комплекса Zr-пропилен *R*- и *S*-конфигурации, для обозначения которых использована *re*-/*si*-номенклатура, используемая в стереохимии для обозначения направления реакций в гетеротопных субстратах. Это - *первый* элемент хиральности [38].

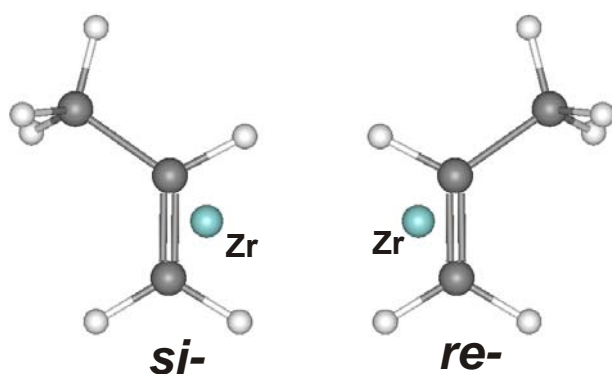
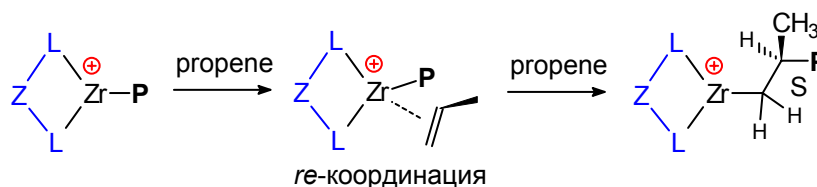


Рисунок В8. Возникновение хиральности при координации пропилена.

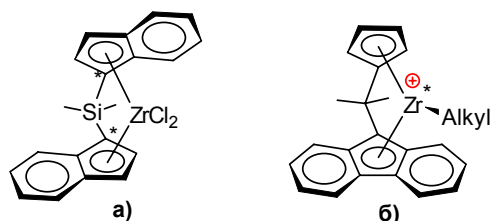
Вторым элементом хиральности является конфигурация ближайшего к атому циркония четвертичного атома углерода в растущей полимерной цепи. Фактически, новый асимметрический центр возникает в полимерной цепи при каждом внедрении молекулы пропилена; для обозначения конфигурации можно использовать общепринятую *R,S*-номенклатуру Кана-Ингольда-Прелога (схема В14).

Схема В14. *R,S*-номенклатура для координации и внедрения пропилена.



Третим, не менее (а, возможно, и наиболее) важным элементом хиральности является хиральность каталитического центра. Эта хиральность может быть обусловлена как координированным лигандом (вариант а, пример - *S,S*-конфигурация отмеченных звездочкой атомов углерода в одном из энантиомеров *рац*-формы бис-инденильного комплекса, схема В15), так и

Схема В15. Хиральность каталитического центра в *анса*-металлоценах.



асимметричностью собственно атома циркония - (вариант б, пример - алкильное производное циклопентадиенил-флуоренильного *анса*-комплекса, схема В15).

Очевидно, в процессе полимеризации в зависимости от структуры лиганда бисциклопентадиенильного типа могут проявляться оба типа хиральности каталитического центра.

При рассмотрении механизма полимеризации уже было отмечено, что молекула пропилена может встраиваться в растущую полимерную цепь по первичному (1,2) или вторичному (2,1) типу, преобладание одного из них (обычно - 1,2) отражает региоселективность процесса. Вместе с тем, комплекс Zr-пропилен может иметь *re*- или *si*-конфигурацию как для первичного, так и для вторичного типов, в результате чего становятся возможными четыре варианта координации/внедрения прохирального алкена (рисунок В9). Пространственная ориентация координированной молекулы пропилена, в конечном счете, и определяет **стереоселективность** процесса - т.е. образование изотактического, синдиотактического, гемиизотактического или же атактического полимера.

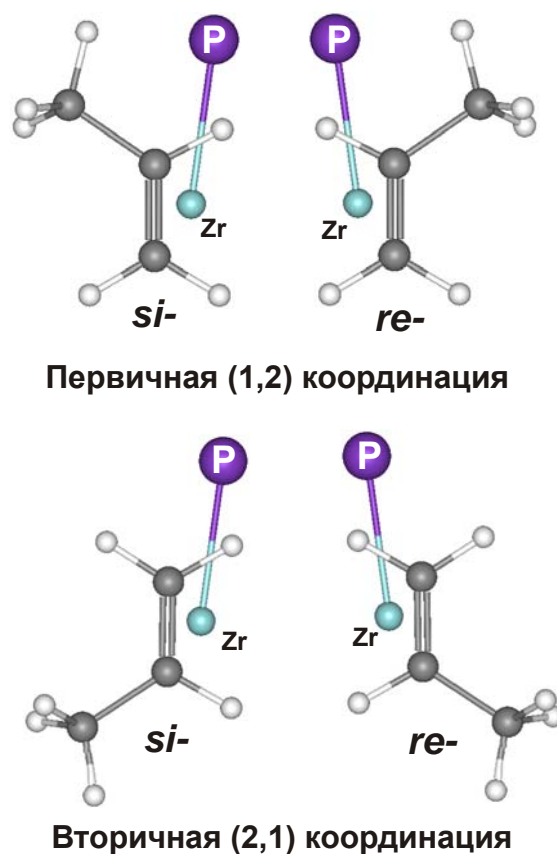


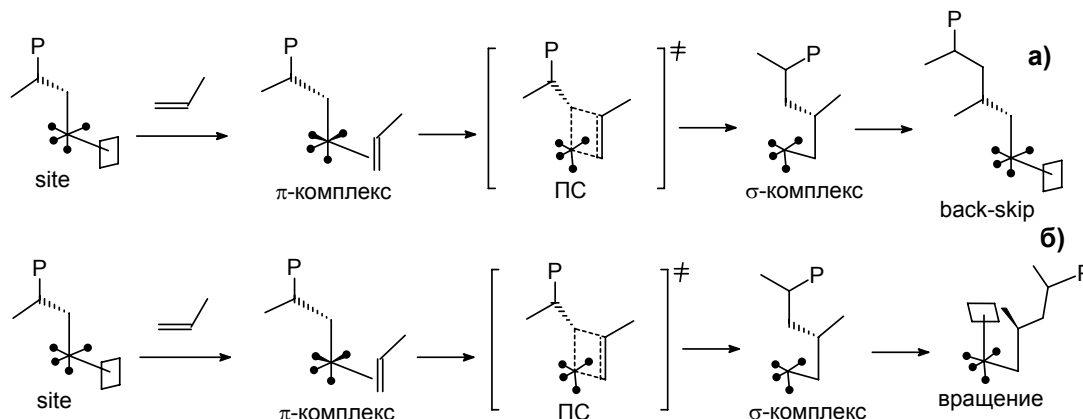
Рисунок В9. Четыре возможных типа координации прохирального олефина (на примере пропилена) в Zr-P.

В2.4. МЕХАНИЗМ СТЕРЕОКОНТРОЛЯ В МЕТАЛЛОЦЕН-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА.

Итак, каждое внедрение молекулы пропилена, независимо от региоселективности, приводит к возникновению нового асимметрического атома углерода. К образованию изотактического полипропилена в принципе могут вести два пути. Первый - если координация молекулы пропилена с последующим внедрением происходит в одной и той же позиции каталитического центра (схема В16, вариант а), причем молекула мономера ориентирована одинаково для каждой координации. Для реализации такого механизма необходимо, чтобы полимерная цепь, образующаяся после внедрения, совершала возвратное движение (*back-skip*) для того, чтобы освободить координационную позицию для следующей молекулы мономера. При рассмотрении такого механизма ключевым является вопрос о том, за счет каких факторов достигается одинаковая ориентация молекул пропилена, образующих однотипные π -комплексы. Второй вариант

(схема В16, вариант б) реализуется через поочередную координацию в двух позициях, растущая полимерная цепь направлена поочередно в разные стороны.

Схема В16. Изотактическая полимеризация пропилена а) с координацией по единственной позиции и возвратом цепи б) с координацией по двум позициям.

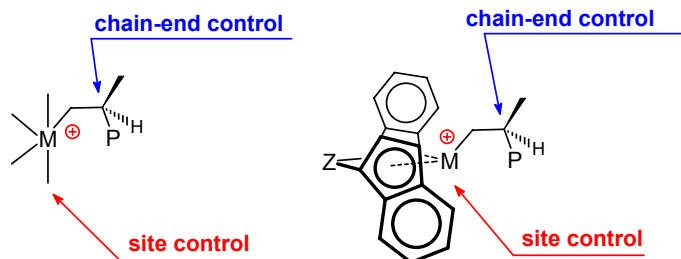


В результате образуется полимерная цепь, включающая асимметрические атомы с одинаковой конфигурацией - т.е. *изотактический* полимер. Для каждого из этих случаев в принципе могут реализовываться два типа стереоконтроля. Ориентация координирующейся молекулы мономера может определяться:

- геометрией каталитического центра (*enantiomorphic site control*). Хиральная индукция возникает из-за асимметричности окружения атома металла.
- влиянием асимметрического атома углерода полимерной цепи, ближайшего к атому металла (*chain-end control*) (схема В17)

Для начала рассмотрим механизм полимеризации алкенов, катализируемой титан-магниевым катализатором Циглера-Натта. Содержащий один атом титана "неспецифический", симметричный каталитический центр последнего, согласно классической концепции Arlman и Cossee [39, 40, 30], имеет октаэдрическую конфигурацию.

Схема В17. Возможные факторы стереоконтроля в катализаторе полимеризации.



Его строение таково, что внедрение мономера возможно по **единственной** координационной позиции, вследствие чего, механизм полимеризации включает обратный перенос цепи (*back-skip*) после каждого такого внедрения (рис. В10). *re*-ориентация и координация мономера для изображенной конфигурации β-атома полимерной цепи согласно [41] несколь-

ко выгоднее энергетически¹¹ и реализуется на каждой стадии, в результате чего образуется изотактический полипропилен.

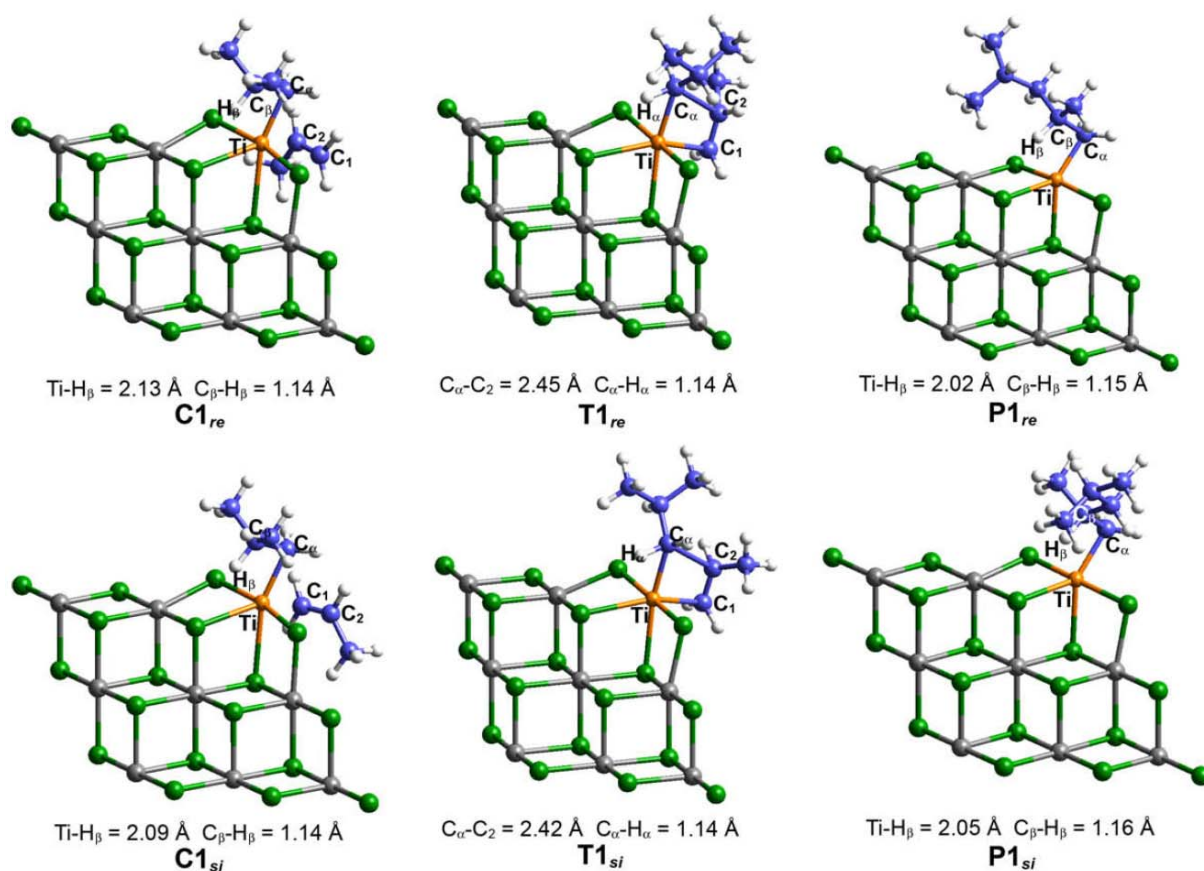
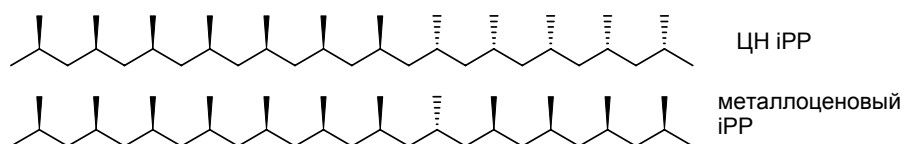


Рисунок В10. DFT-оптимизированные структуры π -комплексов, переходных состояний и продуктов для *re*- (верх) и *si*- (низ) внедрения пропилена [41].

Анализ структуры цепи полипропилена, полученного с использованием катализаторов Циглера-Натта (схема В18) показывает, что единственное "ошибочное" *si*-1,2-внедрение пропилена приводит к инверсии конфигурации этого атома, и все последующие внедрения протекают уже по *si*-типу - таким образом, осуществляется стереоконтроль, обусловленный влиянием асимметрического атома углерода полимерной цепи, ближайшего к атому металла (*chain-end control*).

Схема В18. Структура ЦН и металлоценового полипропилена (фрагмент, включающий стереоошибку)

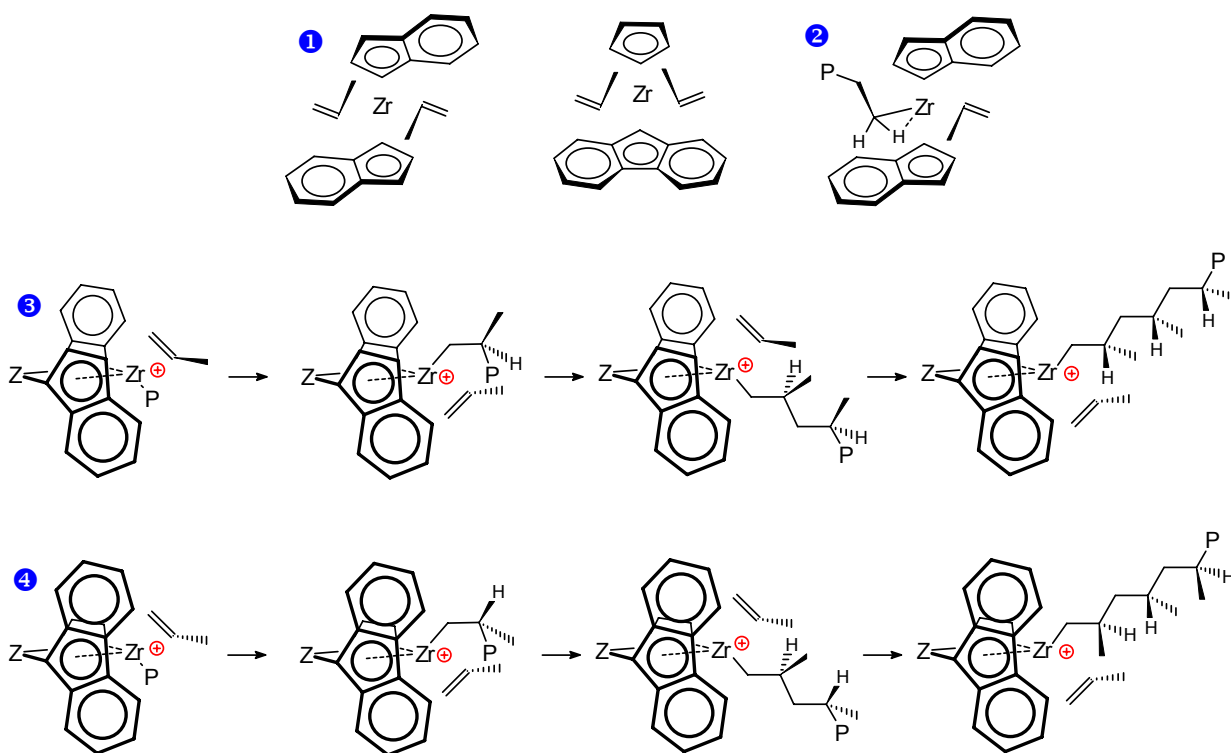


Напротив, для металлоценов основным типом стереоконтроля является *site control*, что приводит к принципиально иной структуре полимера (схема В18). Причина в том, что молекула

¹¹ На ориентацию полимерной цепи и внедряющейся по неспецифическому каталитическому центру молекулы пропилена существенное влияние оказывает координированный на поверхности катализатора "внутренний донор".

цирконоцена имеет принципиально иное строение: атом Zr является псевдо-тетраэдрическим и имеет две позиции, по которым возможна координация мономера. Вследствие этого обратный перенос цепи (*back-skip*) совершенно не обязателен; мономер координируется поочередно с разных сторон атома Zr, его ориентация при этом определяется геометрией лиганда (схема В19).

Схема В19. Ориентация пропилена при координации: C_2 и C_s -симметричные цирконоцены ①. α -Агостическое взаимодействие с полимерной цепью, обуславливающее преимущественную ориентацию при координации молекулы пропилена ②. Изотактическая (C_2 , ③) и синдиотактическая (C_s , ④) полимеризация.



Иными словами, для имеющего симметрию C_2 хирального мостикового бис-инденильного комплекса $Z(\text{Indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ координационные позиции являются гомотопными (фрагмент $Z(\text{Indenyl})_2\text{Zr}$ имеет элемент симметрии - *поворотную ось второго порядка C_2*), и из-за того, что координация молекул пропилена односторонне относительно инденильных фрагментов лиганда, образуется **изотактический** полипропилен. В то же время использование $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (*высокая симметрия, $C_2 + 2$ плоскости симметрии*) приводит к образованию **атактического** полимера, а $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{Fluorenyl})\text{ZrCl}_2$ (*плоскость симметрии*) катализирует **синдиотактическую** полимеризацию (схема В19). Дополнительным фактором, влияющим на стереоселективность полимеризации, является участие агостического взаимодействия между атомом циркония и α -протоном растущей полимерной цепи, которое наряду со стерическим влиянием лигандного окружения приводит к "фиксации" полимерной цепи в определенном положении (схема

В19). Эта "фиксация" является дополнительным фактором, обуславливающим ориентацию пропилена при образовании π -комплекса [42].

Исследование каталитических свойств различных цирконоценов и позволило Ewen сформулировать ряд упоминавшихся ранее ключевых правил [19], определяющих тип стереоконтроля в зависимости от симметрии комплекса (таблица В2).

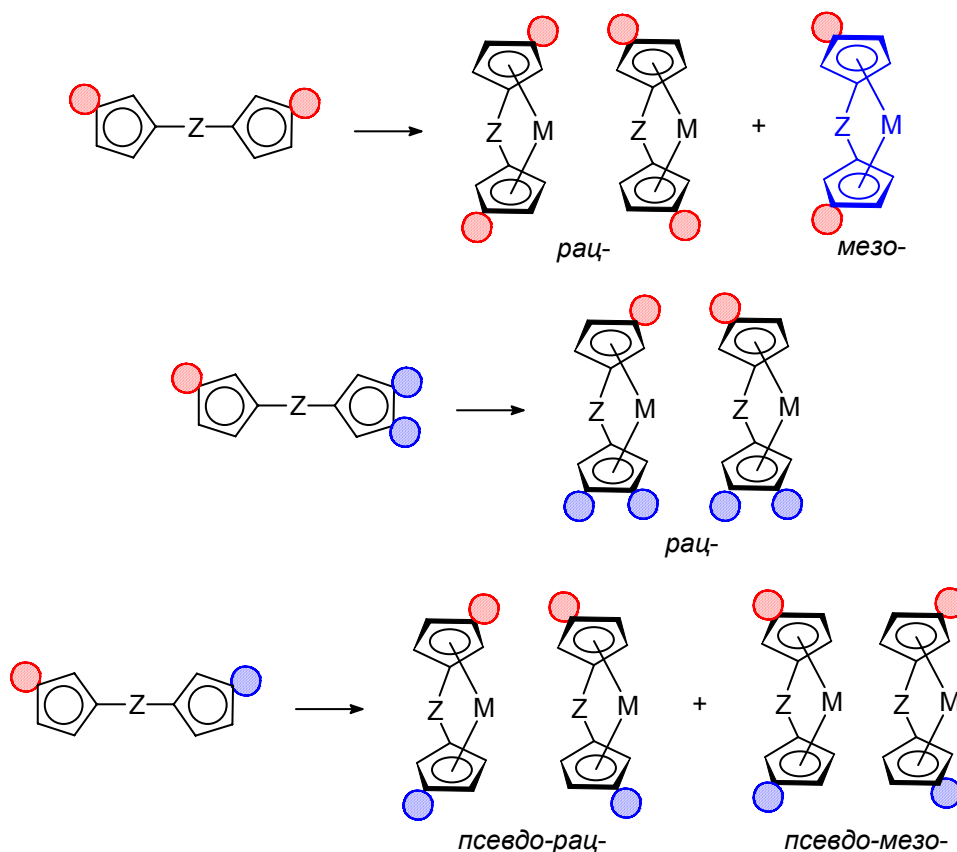
Таблица В2. Правила симметрии Юэна.

Симметрия	Общая структура, примеры	Координационные позиции	Полимер
C_{2v} ахирален		AA ^{a)} , гомотопные	атакти- ческий
C_2 хирален		EE, гомотопные	изотакти- ческий
C_s ахирален		AA, диастерео- топные	атакти- ческий
C_s прохирален		EE, энантиотоп- ные	синдио- такти- ческий
C_1 хирален		EE, диастерео- топные	изотакти- ческий
C_1 хирален		EA, диастерео- топные	гемиизо- такти- ческий

а) А - неселективное координационное положение, Е - энантиоселективное координационное положение.

Таким образом, между геометрией *анса*-цирконоцена и структурой мостикового лиганда бис-циклопентадиенильного типа имеется самая прямая связь. Некоторые лиганды могут образовывать изомерные металлоцены принципиально различной симметрии (схема В20).

Схема В20. Прохиральные лиганды и хиральные металлоцены - катализаторы изотактической полимеризации (за исключением *мезо*-формы, катализирующей *атактическую* полимеризацию).



Каталитические свойства таких стереоизомеров, как уже упоминалось ранее на примере *рац*- и *мезо*-форм, различны. И синтез металлоценов, катализирующих изотактическую полимеризацию пропилена, в ряде случаев с необходимостью включает в себя стадию выделения в чистом виде диастереомерных форм, обладающих "нужной" симметрией (*рац*-, *псевдо-рац*-).

В2.5. РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА (ОБРЫВА) ЦЕПИ.

Характеристиками эффективности того или иного катализатора полимеризации являются его активность, а также комплекс свойств образующегося полимера, важнейшими из которых являются стереорегулярность (для полимеризации пропилена и высших алкенов), степень и характер разветвленности, а также молекулярная масса.

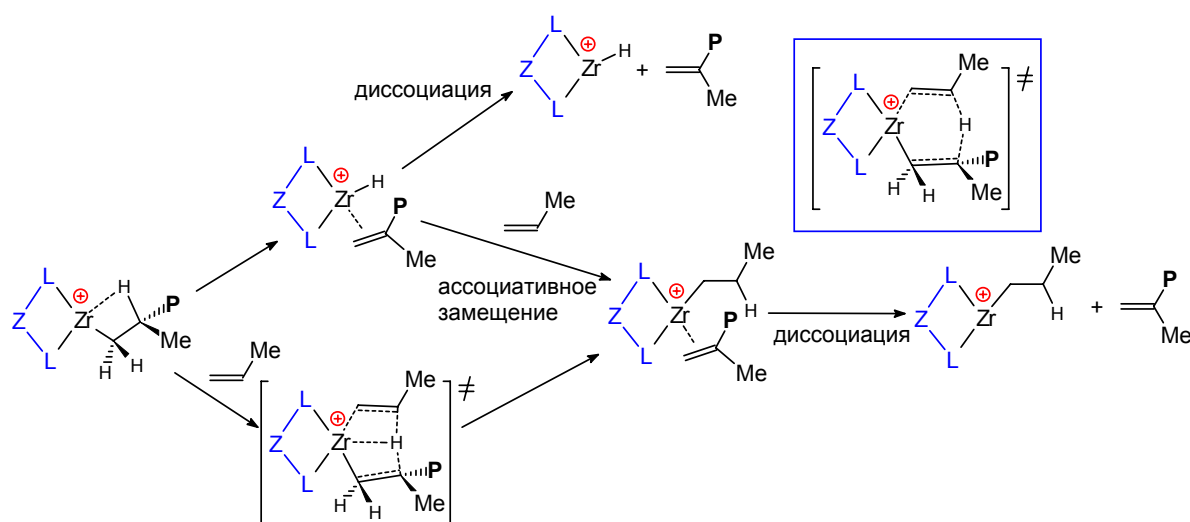
Эти характеристики неразрывно связаны с легкостью протекания процессов переноса и обрыва цепи. Наши коллеги в известном обзоре [38] использовали для этих побочных процес-

сов общий термин - *потеря цепи*. Основные типы таких процессов для катализируемой металлоценами 4 группы реакции полимеризации алкенов рассмотрены в данном разделе.

B2.5.1. Реакции β-гидридного переноса - основной механизм потери цепи.

Различают внутримолекулярный β-гидридный перенос на металл (описывается уравнением $R_t = k_{(b-H)1}[C]$) и бимолекулярный β-гидридный перенос на координированный мономер, или ассоциативное замещение (описывается уравнением $R_t = k_{(b-H)1}[C][M]$). Вопрос о том, какой механизм реализуется в случае металлоценов 4 группы, не так прост, т.к. в обоих случаях при региоселективной полимеризации пропилена (1,2-внедрение) образуются одинаковые продукты, содержащие н-пропильную группу в начале цепи и 2-пропенильную на ее конце (схема B21). Протекание спонтанного β-гидридного переноса с образованием металл-гидридов и алкенов является характерным для катионных алкильных сэндвичевых комплексов ранних переходных металлов, как показано Bergaw [43, 44] и Jordan [45, 46] на примере соединений РЗЭ. В то же время установлено, что основным процессом потери цепи для гетерогенных катализаторов Циглера-Натта [47, 48, 49, 50], а также для пропилен-этиленовой сополимеризации в системе $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ [51] является бимолекулярный β-гидридный перенос на мономер.

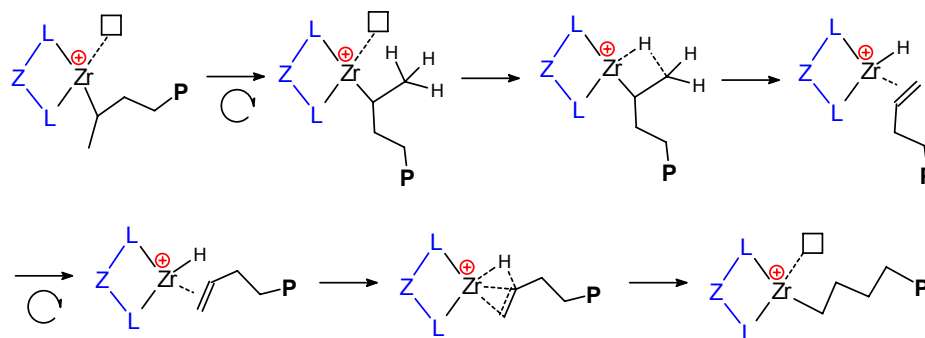
Схема B21. Реакции потери цепи: β-гидридный перенос. Отдельно изображено альтернативное ("не аго-стическое") переходное состояние для процесса β-гидридного переноса на мономер.



Оба процесса β-гидридного переноса в цирконоценах были исследованы теоретически. Обзоры [38, 52] содержат анализ полученных результатов. Так, моделирование с использованием метода DFT привело к получению высоких величин для активационных барьеров процесса β-гидридного переноса от этильной группы на металл (порядка 20 ккал/моль для $[\text{ZL}_2]\text{Zr}-\text{CH}_2\text{CH}_3^+$), образующийся комплекс $[\text{ZL}_2]\text{Zr}-\text{H}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)^+$ нестабилен, и рассчитанная величина активационного барьера для обратного внедрения составляла лишь 3 ккал/моль [53, 54,

Гидридный перенос на металл является, по-видимому, ключевой стадией образования 1,3-фрагментов при полимеризации пропилена [58]. Busico и сотр. предполагают, что эти фрагменты образуются при изомеризации продукта 2,1-внедрения пропилена (схема В22).

Схема В22. Образо β 37вание 1,3-пропиленового фрагмента изомеризацией продукта 2,1-внедрения пропилена.



Собственно бимолекулярный β -гидридный перенос на мономер в комплексе $\text{Cr}_2\text{ZrC}_2\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH}_2)^{\oplus}$ был теоретически исследован Ziegler и сотр. [35], а также Cavallo и Guerra [54], Rytter и сотр. изучали $\text{Cr}_2\text{ZrC}_3\text{H}_7(\text{CH}_2=\text{CH}_2)^{\oplus}$ [55]. Существенный вклад в протекание реакции вносит агостическое взаимодействие Zr- β -H, в переходном состоянии имеется связь Zr-H, порядок которой составляет ~ 0.4 . Величина активационного барьера, независимо от длины алкильной группы, составила ~ 9 ккал/моль. Кроме того, Rytter и сотр. оценили активационный барьер для β -гидридного переноса на мономер для $(\text{Me}_5\text{Cr})_2\text{ZrC}_3\text{H}_7(\text{CH}_2=\text{CH}_2)^{\oplus}$ в 16 ккал/моль.

Наконец, QM/MM расчеты, выполненные Cavallo и Moscardi для $\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)(\text{CH}_2=\text{CHMe})^{\oplus}$, дали величину ~ 9.5 ккал/моль [38].

В работе [59], посвященной моделированию сополимеризации этилена и пропилена с участием флуоренильных *ansa*-цирконоценов различной структуры, отмечено, что β -гидридный перенос на мономер (рисунок В12) является основным путем потери цепи и для этих комплексов.

Некоторое время назад была опубликована работа [60], посвященная моделированию процесса β -гидридного переноса на мономер в комплексе $\text{Cr}_2\text{ZrC}_2\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH}_2)^{\oplus}$ с использованием метода DFT в динамике. Анализ реакционных путей и изменений ключевых структурных параметров во времени (рисунок В13) позволил оценить порядок связи Zr-H_T в переходном состоянии в 0.49 ± 0.02 (ранее была получена величина 0.43). На том же рисунке приведена поверхность потенциальной энергии и изображен ряд реакционных траекторий (в координатах Zr-H_T и C _{β} -H_T), иллюстрирующие необходимость учета колебательно-вращательных процессов при моделировании реакций.

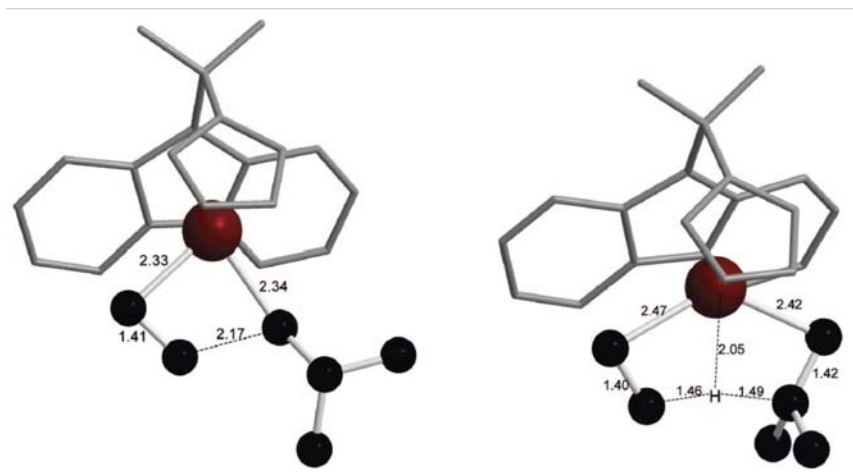


Рисунок В12. Оптимизированные геометрии переходных состояний для внедрения этилена (лев.) и β -гидридного переноса на мономер (пр.) для этилен-пропиленовой сополимеризации, катализируемой $\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{Zr}$ комплексом.

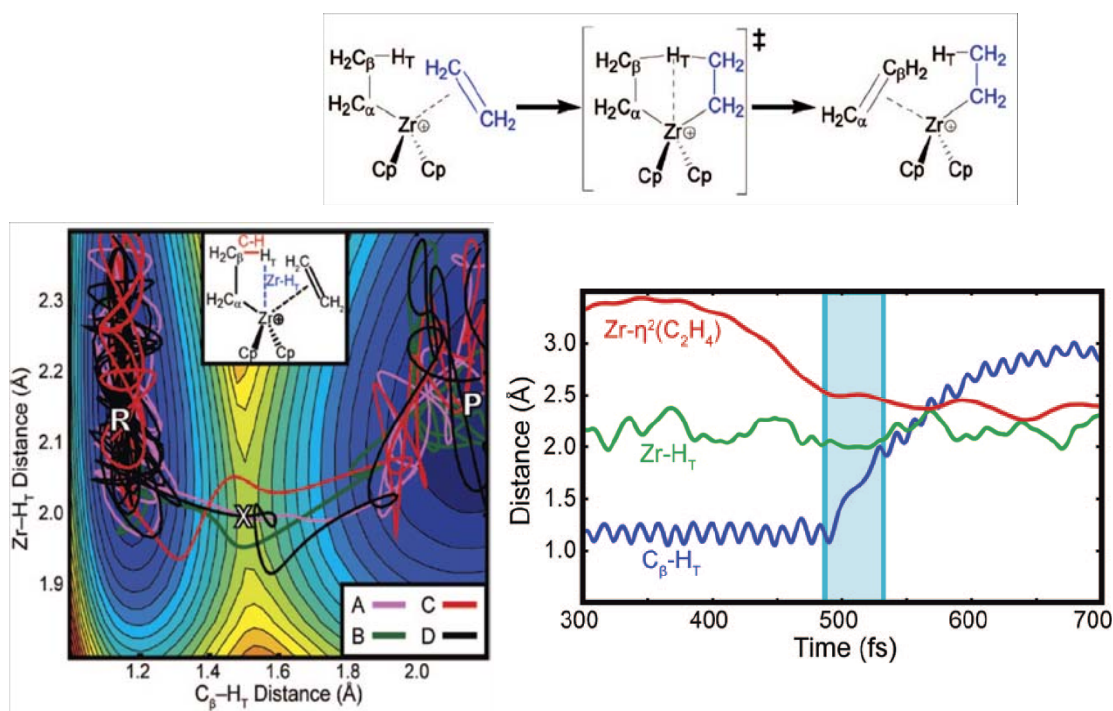


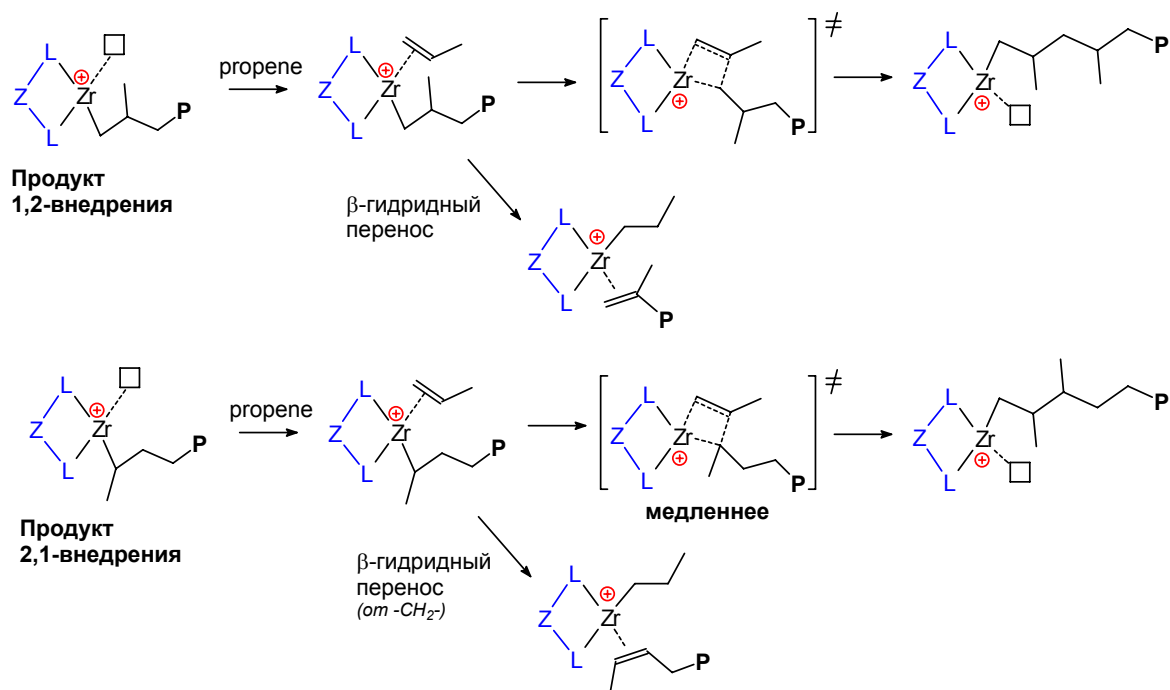
Рисунок В13. Реакция β -гидридного переноса на мономер, поверхность потенциальной энергии и некоторые из рассчитанных траекторий, а также структурные флуктуации, соответствующие траектории А [60].

Несмотря на то, что протекание реакции через переходное состояние со связью $\text{Zr}\cdots\text{H}$ является наиболее энергетически выгодным, не следует сбрасывать со счетов и возможность реализации альтернативного механизма (ПС выделено цветом на схеме В21). В работе [61] были проведены квантово-химические расчеты для обоих вариантов механизмов β -гидридного переноса на мономер, показавшие, что разница по энергии между "агостическим" и "не агостическим" ПС максимальна для минимально замещенных комплексов Zr (Cp_2Zr - 7.1 ккал/моль), введение большого числа заместителей (например, использование C_5Me_5) приводит к тому, что

"не агостический" механизм становится предпочтительным, образование связи $Zr \cdots H$ уже не компенсирует структурных искажений в "агостическом" ПС, что вполне коррелирует с данными, полученными ранее [55, 62]. Также отмечено [63], что "агостическое" ПС наиболее характерно для циркониевых комплексов, для Ti и Hf вероятность протекания реакции через альтернативное ПС выше.

Все вышесказанное относилось к процессам полимеризации этилена и региоспецифичной (1,2-внедрение) полимеризации пропилена. В реальной же полимеризации пропилена протекает и 2,1-внедрение, β -гидридный перенос после такого внедрения имеет свою специфику и крайне важен для протекания полимеризации пропилена в целом. Это обусловлено тем, что вторичное внедрение пропилена приводит к образованию более устойчивых частиц, что приводит к замедлению стадии роста цепи, но не препятствует протеканию реакций ее потери. Продукты β -гидридного переноса после первичного и вторичного внедрения различны по структуре, последние содержат 2-бутенильную концевую группу (что свидетельствует о протекании гидридного переноса от $-CH_2$ -фрагмента) [64, 65, 66, 67] (схема В23).

Схема В23. β -Гидридный перенос в полимеризации пропилена после 1,2- и 2,1-внедрения.

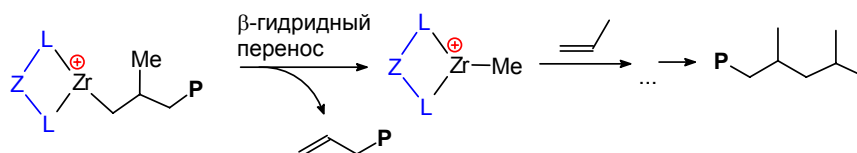


Бимолекулярный характер β -гидридного переноса после 2,1-внедрения был экспериментально доказан для системы *rac*- $C_2H_4(4,7-Me_2-1-Ind)_2ZrCl_2/MAO$ [64, 68].

В2.5.2. Перенос β -метильной группы.

β -Метильный перенос является важным частным случаем активации С-С связи комплексами ранних переходных металлов [69, 70, 71, 72]. В качестве реакции потери цепи он был зафиксирован Watson в олигомеризации пропилена под действием $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{LuMe}$, [73], а также Teuben [74, 75] и Resconi [76] - для $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{ML}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$). Позже было установлено, что потеря цепи в металлоцен-катализируемой полимеризации по механизму переноса β -метильной группы характерна для комплексов, содержащих сильно замещенные циклопентадиенильные лиганды [77, 78, 64, 68, 44, 46, 79]. P. Jordan [46] и Bergaw [44] показали мономолекулярный (на металл) характер β -метильного переноса. Начало цепи полипропилена при β -метильном переносе представляет собой изобутильный, конец - аллильный фрагменты $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_3-\text{P}$. (схема В24).

Схема В24. Реакции потери цепи: β -метильный перенос.

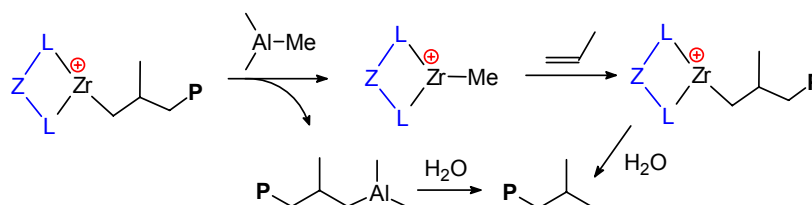


Сравнительное теоретическое исследование мономолекулярного β -гидридного и β -метильного переноса в $\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{-propyl})^{\oplus}$ [80] продемонстрировало существенную разницу в рассчитанной энергии π -комплексов: продукт β -метильного переноса, $\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)^{\oplus}$, приблизительно на 12 ккал/моль устойчивее продукта β -гидридного переноса на металл, $\text{Cp}_2\text{ZrH}(\text{CH}_2=\text{CHMe})^{\oplus}$. Кроме того, диссоциация на $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^{\oplus}$ и этилен на ~ 18 ккал/моль выгоднее диссоциации на $\text{Cp}_2\text{ZrH}^{\oplus}$ и пропилен. Предполагается, что продукты β -метильного переноса стабилизированы α -агостическими взаимодействиями Zr-Me. Попытка моделирования бимолекулярного β -метильного переноса к координированной молекуле пропилена была предпринята Cavallo и сотр. Выполненные ими расчеты, DFT для $\text{Cp}_2\text{Zr}-(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)^{\oplus}$ [38] и комбинированные QM/MM для $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}t\text{-Bu-1-Ind})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)^{\oplus}$ [81] дали крайне высокие величины активационных барьеров, на основании чего бимолекулярный β -метильный перенос был признан маловероятным путем потери цепи в цирконоценах. В то же время, ассоциативное замещение мономером в катионном π -комплексе вполне вероятно и было зафиксировано экспериментально [68, 38, 82].

В2.5.3. Перенос цепи на Al.

Перенос цепи на Al, входящий в состав большинства каталитических систем, приводит (после гидролиза) к образованию полимера с насыщенными концевыми группами с обеих сторон цепи (схема В25). При использовании MAO в полимеризации пропилена перенос цепи протекает с участием AlMe_3 и приводит к образованию полимера с концевыми изобутильными фрагментами. Для активных металлоценовых катализаторов механизм потери цепи путем переноса на Al фиксируется редко, при очень высоких соотношениях Al/Zr или низкой концентрации мономера [83, 84, 85, 86]. Структура металлоцена может влиять на долю продуктов, образующихся в результате переноса на Al; например, константа скорости переноса цепи на Al для комплекса $[(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{ZrCl}_2$ в 3 раза выше фиксируемой для $[\text{EBI}]\text{ZrCl}_2$ [87].

Схема В25.



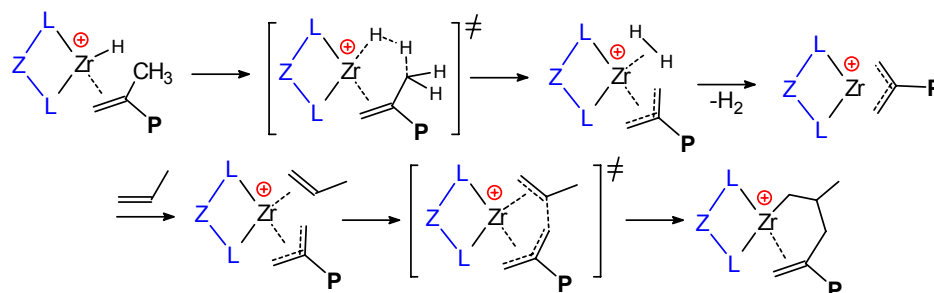
В2.5.4. Образование аллильных комплексов.

Протекание мономолекулярного β -гидридного переноса с образованием катионного металл-гидридного комплекса и элиминированием алкена нехарактерно для металлоценов 4 группы (разд. В2.5.1), однако существует альтернативный путь к стабилизации системы, заключающийся в превращении металл-гидридного π -комплекса в *аллильный комплекс*. DFT расчеты, выполненные Brintzinger и Prosenc для $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{methallyl})^{\oplus}$ [88], объединенные QM/MM расчеты Ziegler для $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{Zr-R}^{\oplus}$ [89] и, наконец, Cavallo и Moscardi для $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}t\text{-Bu-1-Ind})_2\text{Zr}(\text{isobutyl})^{\oplus}$ [38] достаточно четко показали, что аллильный комплекс может легко образовываться из (Металлоцен)-H[алкен][⊕]: активационный барьер не превышает 5 ккал/моль. Этот комплекс, имеющий состав $\text{ZL}_2\text{Zr}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{P})=\text{CH}_2)(\text{H}_2)^{\oplus}$, нестабилен и легко отщепляет водород с образованием аллильного комплекса (схема В26) [89].

На той же схеме приведена схема реактивации аллильного комплекса, требующей координации молекулы алкена и ее внедрения по связи Zr-аллил. Эта стадия в значительной степени затруднена: Ziegler и сотр. оценили энергию присоединения этилена к $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)^{\oplus}$ величиной ~ 10 ккал/моль, для $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)^{\oplus}$ она ненамного выше. Пропилен координирует слабее, наличие объемных лигандов затрудняет координацию [89, 38, 88]. Величина активационного барьера внедрения алкена также зависит от лигандного окружения: для внедрения пропилена в $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{methallyl})^{\oplus}$ была получена величина $E_a \sim 15$ ккал/моль [88], для этилена и $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})]\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)^{\oplus}$ она составила 6 ккал/моль [89], в то же время для пропи-

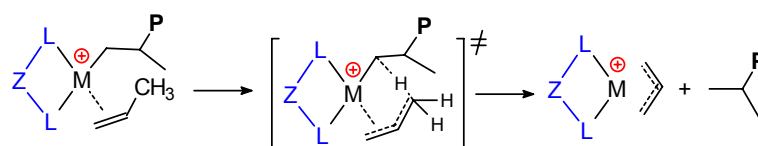
лена и стерически нагруженного комплекса $[\text{Me}_2\text{C}(3-t\text{-Bu-1-Ind})_2\text{Zr}(\text{2-этилаллил})^\oplus]$ активационный барьер оценивается в 7 ккал/моль [38]. Для уточнения механизма реактивации с участием η^3 -связанного аллильного комплекса были проведены квантово-химические расчеты для внедрения алкена в σ -аллильном комплексе и показано, что этот процесс характеризуется более высокой энергией активации [88].

Схема B26. Механизм образования аллильного комплекса из продукта β -гидридного переноса на металл и реактивация каталитической частицы.



Не следует забывать и о возможности реализации альтернативного механизма образования аллильных комплексов, заключающегося в переносе аллильного протона от координированного алкена к полимерной цепи (схема B27). Этот механизм имеет общее значение для комплексов РЗЭ [90], для цирконоценов он фиксировался в процессах с участием изобутилена [91].

Схема B27. Альтернативный механизм образования аллильного комплекса.

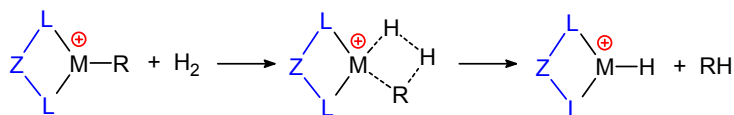


B2.5.5. Другие агенты-переносчики. Влияние водорода.

Перенос цепи с помощью отличных от AlR_3 реагентов широко применяется на практике для контроля молекулярной массы полимера при получении РР. Наиболее часто используемым (в том числе - в промышленности) переносчиком является молекулярный водород. Применению H_2 в металлоценовом катализе посвящено большое число публикаций [например, 42, 92, 93, 66, 94], добавление водорода в большинстве случаев приводит к резкому увеличению каталитической активности при снижении молекулярной массы образующегося полипропилена.

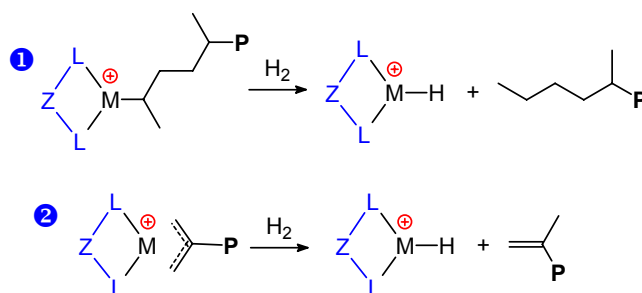
Влияние водорода основано на реакции гидрирования относительно стабильных, хуже внедряющих мономер, частиц с образованием металл-гидридных комплексов (схема B28), которые легко координируют молекулу алкена с образованием каталитических частиц $[\text{ZL}_2]\text{Zr-CH}_2\text{CH}_2\text{R}^\oplus$.

Схема В28. Металлоцен-катион и молекулярный водород.



Предметом дискуссии является вопрос о том, с какими типами фрагментов M-R реагирует водород. Основных точек зрения две. Согласно первой, гидрирование протекает по связи M-C продукта 2,1-внедрения мономера [92, 95, 93], согласно второй, водород способствует реактивации аллильных комплексов [89, 75, 96] (схема В29).

Схема В29. Возможные направления гидрирования M-R.



Обе точки зрения находят экспериментальное подтверждение. Вполне вероятно, что в зависимости от структуры лиганда один из приведенных на схеме В29 механизмов становится основным: так, для $[\text{EBI}]\text{ZrCl}_2$ показано, что проведение полимеризации в присутствии водорода приводит к исчезновению региоошибок и пропорциональному появлению в мономере концевых *n*-бутильных групп, что является аргументом в пользу механизма 1 [92]. Кроме того, было экспериментально доказано, что связь Zr-C в $[\text{EBI}]\text{Zr}-\text{CHMeCH}_2\text{R}^{\oplus}$ гидрируется на 2 порядка быстрее связи $[\text{EBI}]\text{Zr}-\text{CH}_2\text{CHMeR}^{\oplus}$ [97]. Вместе с тем, считается, что механизм 2 является более общим [38].

В3. Связь каталитических свойств и природы металлоценов 4 группы.

Эффективность металлоценового катализатора с точки зрения практического применения в целом складывается из: свойств образующегося полимера, активности металлоцена, а также синтетической доступности циклопентадиенильного лиганда с учетом возможности его превращения в металлоцен с максимально возможным выходом. Все эти слагаемые определяются природой комплекса, а с учетом стабильности фрагмента $\text{ZL}_2\text{MR}^{\oplus}$ - *структурой лиганда*. И основной задачей, стоящей перед исследователем при получении потенциально активного металлоцена, является дизайн структуры лиганда с учетом его синтетической доступности.

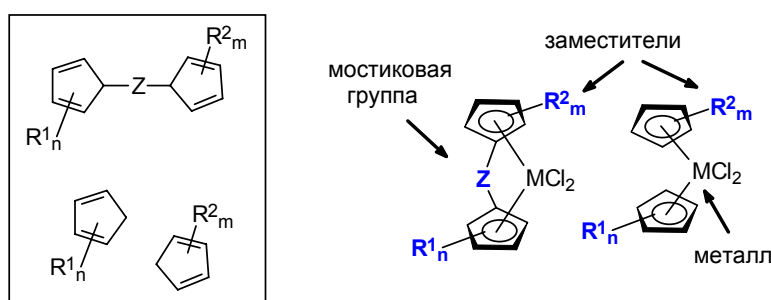
Полимеризацию этилена теоретически способны катализировать металлоцены произвольной структуры. Изотактическую полимеризацию пропилена - преимущественно *анса-*

комплексы, имеющие симметрию C_2 или C_1 , что накладывает определенные требования на структуру связанного лиганда.

Протекание процесса полимеризации и свойства продукта определяют следующие факторы (схема В30):

- природа металла (Ti, Zr или Hf);
- общая геометрия комплекса (для *анса*-металлоценов существенный вклад вносит структура мостиковой группы Z);
- стерическое окружение каталитического центра (положение и размер заместителей);
- электронные эффекты заместителей в лиганде.

Схема В30. Циклопентадиенильный лиганд и металлоцен.



Установление связи между структурой и каталитическими свойствами металлоценов представляет собой актуальную задачу, представляющую не только теоретический, но и несомненный практический интерес. За без малого полвека исследований накоплен обширный экспериментальный материал, позволивший сделать ряд важных и полезных обобщений, однако единая концепция, позволяющая корректно и количественно предсказывать каталитические свойства того или иного металлоцена, не сформулирована сих пор. В связи с этим данный раздел лишь отражает ряд ключевых моментов, принципиально важных при дизайне металлоценовых катализаторов полимеризации алкенов.

Анализ процесса полимеризации является комплексным и с необходимостью должен включать в себя рассмотрение четырех основных процессов:

- образования каталитически активных частиц;
- зарождения цепи;
- роста цепи;
- обрыва цепи (основной механизм - β -гидридный перенос).

При попытке установления связи между структурой и каталитическими свойствами металлоценов следует рассматривать каждую из этих стадий. Понимая под "природой" металлоцена комплекс факторов, так-то: тип координированного металла, геометрию фрагмента $[ZL_2]M$, стерические эффекты заместителей, электронные эффекты заместителей, следует рас-

смаывать влияние каждого из них на всех этапах полимеризационного процесса. Попытки комплексного анализа были предприняты только в последнее время - например, в работе [98] для оценки параметров процессов зарождения, роста и обрыва цепи задействован параметр *reaction force* - и отмечено, что различные факторы являются определяющими для разных стадий полимеризации: так, если для стадий зарождения и роста цепи определяющими являются геометрические параметры, то в реакции гидридного переноса растет важность электронных факторов.

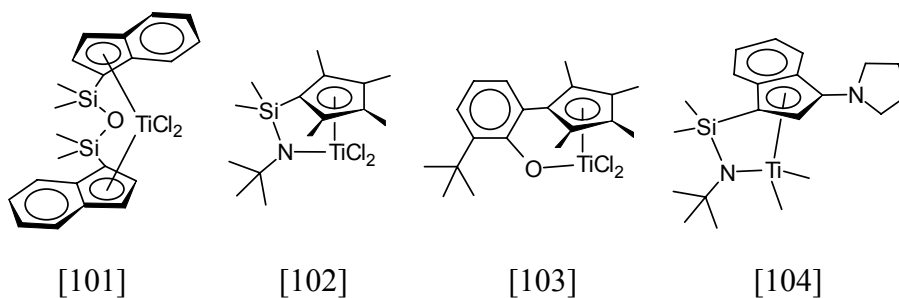
Основная же часть публикаций по теме исследования рассматривает тот или иной фактор с точки зрения влияния на процесс полимеризации в целом, оценивая это влияние с точки зрения активности металлоцена и молекулярной массы образующегося полимера с учетом микро-структуры последнего.

В3.1. ПРИРОДА МЕТАЛЛА.

Металлоцены 4 группы, как правило, каталитически активны в полимеризации алкенов. Производительность и стабильность катализатора, свойства образующегося полимера зависят как от природы металла, так и от структуры лиганда, образующего с ним комплекс.

Несмотря на то, что, согласно теоретическим расчетам, сэндвичевые комплексы титана характеризуются относительно низкими активационными барьерами для всех стадий процесса полимеризации [99], они, как правило, демонстрируют при комнатной и повышенных температурах активность, быстро падающую во времени. Это, в первую очередь, связано с легкостью восстановления титана (IV) до титана (III) [10] (восстановления можно избежать, используя отличные от MAO менее эффективные сокатализаторы, в частности, $\text{Et}_2\text{AlCl}\cdot\text{EtAlCl}_2$ [100]). Следует отметить, что склонность Ti (IV) к восстановлению напрямую связана с типом координированных лигандов: на схеме В31 приведены примеры полусэндвичевых (и даже *анса*-) комплексов Ti (IV) с высокой производительностью.

Схема В31. Каталитически активные "титаноцены".

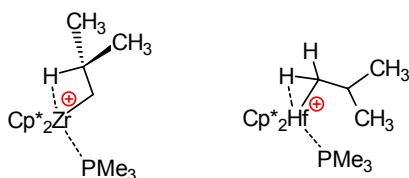


В присутствии не восстанавливающих Ti (IV) сокатализаторов в промышленном интервале температур большая часть сэндвичевых комплексов титана демонстрирует в лучшем слу-

чае умеренную активность [100], вследствие чего титаноцены в качестве эффективных катализаторов полимеризации терминальных алкенов обычно не рассматриваются.

Комплексы Zr (IV) и Hf (IV) менее склонны к восстановлению. Для комплексов пары Zr - Hf с однотипными лигандами характерно следующее: цирконоцены демонстрируют более высокую активность, в то же время гафноцены катализируют образование полимеров, обладающих более высокими молекулярными массами [2]. Природа металла - Zr или Hf - влияет и на предпочтительность того или иного механизма реакции потери цепи [105, 106], определяя таким образом микроструктуру образующегося полимера. Работа [107] посвящена квантово-химическому моделированию полимеризации терминальных алкенов, катализируемой $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^{\oplus}$ и $\text{Cp}_2\text{HfMe}^{\oplus}$, на основании которого был сделан вывод о том, что меньшая склонность гафноценов к участию в процессах потери цепи обусловлена как более высокой региоселективностью координации алкенов, так и более прочной связью Hf-C, и вместе с тем относительной слабостью β -агостических взаимодействий Hf-H. Приведенные в [46] данные о строении комплексов $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)(\text{PMe}_3)$, имеющих для Zr и Hf принципиально различную структуру (схема В32), можно расценивать как экспериментальное подтверждение этого заключения.

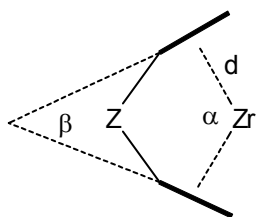
Схема В32.



К аналогичным выводам пришли и авторы работы [108], теоретически исследовавшие все элементарные реакции для процесса сополимеризации этилена с терминальными алкенами для Cp_2M -комплексов ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) и показавшие, что для гафноценов характерна большая легкость внедрения сомономера.

В цирконоcene легче протекает β -гидридный перенос (в особенности - после 2,1-внедрения алкена), что делает процессы потери цепи в комплексах циркония более конкурентными в сравнении с гафноценами.

Схема В33. Основные структурные параметры *анса*-цирконоцена: α - угол Cen-Zr-Cen^* , β - угол между плоскостями Cp колец, d - расстояние Cen-Zr (Cen - центроид Cp кольца).



В3.2. СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ МЕТАЛЛОЦЕНОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.

Настоящая работа преимущественно посвящена дизайну *анса*-металлоценовых катализаторов изотактической полимеризации пропилена, и в данном разделе будут в первую очередь рассмотрены структурные факторы, влияющие на каталитические свойства *анса*-комплексов элементов 4 группы, преимущест-

венно - цирконоценов. Основные структурные параметры цирконоцена представлены на схеме В33. Эти параметры непосредственно влияют на доступность каталитического центра. В работе [109] рассмотрена связь между структурными параметрами и каталитической активностью ряда *анса*-комплексов Zr. Показано, что доступность каталитического центра увеличивается с ростом d , увеличением β и - в несколько меньшей степени - с уменьшением α .

В3.2.1. Мостиковая группа и каталитическая активность.

Влиянию *мостиковой группы* на каталитическую активность *анса*-металлоценов посвящен отдельный обзор [110], в котором проанализирована связь свойств *анса*-металлоценов с количеством (один или два), природой (C, Si, гетероатомы) и протяженностью мостикового фрагмента. Отмечено, что наличие короткого мостика Z - фактор, приводящий к увеличению β и, следовательно, доступности реакционного центра.

-SiR₂-мостик. *Анса*-комплексы с этим мостиком имеют близкую к оптимальной геометрию. С учетом синтетической доступности (в первую очередь, простоты получения *анса*-лигандов) это делает -SiR₂- мостик наиболее часто используемым в дизайне *анса*-металлоценов. Природа заместителей R оказывает самое непосредственное влияние на геометрию и каталитическую активность комплексов: так, замена в [R₂Si(η^5 -C₅H₄)₂]ZrCl₂ R = Me [111] на R,R = (CH₂)₃ [112], (CH₂)₄ и (CH₂)₄ [113] фрагменты приводит к существенному увеличению угла β и некоторому увеличению активности. Аналогичная ситуация наблюдается с [R₂Si(η^5 -1-Indenyl)₂]ZrCl₂ в полимеризации этилена: замена R = Me на R,R = (CH₂)₃ [114] приводит к резкому увеличению активности. Следует отметить, что уже комплекс [Me₂Si(η^5 -1-Indenyl)₂]ZrCl₂ является активным катализатором полимеризации пропилена [14], превосходящим бисинденильный комплекс с -CH₂CH₂-мостиком, его 2,4-дизамещенные аналоги представляют собой группу наиболее эффективных катализаторов изотактической полимеризации пропилена.

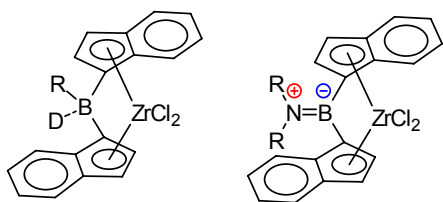
-CR₂-мостик. *Анса*-комплексы с одночленным углеродным мостиком - еще одна группа перспективных катализаторов полимеризации алкенов [115, 18, 116]. В частности, нехарактерно (для комплексов Ti) высокую активность в полимеризации этилена демонстрируют [R₂C(η^5 -C₅H₄)₂]TiCl₂ [117]. Для комплексов Zr введение C₁ мостика приводит к существенному увеличению угла β и уменьшению α (схема В33), что увеличивает открытость атома Zr, но вместе с тем снижает устойчивость цирконоценов [117]. Это подтверждается и широким MMR для простых комплексов - [Me₂C(η^5 -1-Indenyl)(η^5 -C₅H₄)]ZrCl₂ и [Me₂C(η^5 -1-Indenyl)₂]ZrCl₂ [15]. Незамещенные в кольцо циклопентаденильные и инденильные комплексы Zr с C₁ мостиком демонстрируют активность, близкую к характерной для соединений с -SiMe₂-мостиком, однако образующийся полимер обычно имеет низкую молекулярную массу. Также было установлено, что [Me₂C(η^5 -9-Fluorenyl)(η^5 -C₅H₄)]ZrCl₂ и его аналоги имеют максимальную производитель-

ность в ряду *анса*-комплексов с другими мостиками, молекулярная масса полимера в зависимости от природы мостиковой группы падает в ряду: $\text{Ph}_2\text{C} > \text{PhP} > \text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{Me}_2\text{C} \sim \text{Me}_2\text{Si} > \text{Ph}_2\text{Si}$ [38]. Каталитические свойства *замещенных* в кольцо циклопентадиенильных и инденильных комплексов с C_1 мостиками на момент начала наших исследований изучены не были.¹²

-GeR₂-мостик. GeMe₂-мостиковые в сравнении с -SiMe₂-аналогами обычно характеризуются меньшей производительностью [110], что, с учетом относительно высокой стоимости Me₂CeCl₂ и обусловило отсутствие интереса к этим соединениям. Аналогичная ситуация - с комплексами, содержащими **-SnR₂**, и **-PR- мостики**, представляющими не более чем теоретический интерес.

-BR-мостики. Электронодефицитный характер атома бора обусловил возможность получения двух принципиально различных типов комплексов, в которых η⁵-координированные лиганды связаны атомом бора, а именно: содержащие координированный донор (а) [118] и аминокоборандиильные (б) [119] (схема В34).

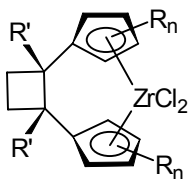
Схема В34. *Анса*-цирконоцены с В₁ мостиком. а) с координированным донором, б) аминокоборандиильные.



Каталитические свойства комплексов типа а) зависят от координированного донора D: так, комплекс с R = Ph и D = PMe₃ демонстрирует высокую активность (на уровне комплекса с -SiMe₂-мостиком), металлоцен с D = SMe₂ практически неактивен [120]. Комплекс [1Pr₂N=B(η⁵-1-Indenyl)₂]ZrCl₂

[119] также демонстрирует высокую активность. Уникальными свойствами обладает цвиттер-ионный комплекс [Ph(Ph₃P[⊕]CH₂)B[⊖](C₅H₄)₂]ZrCl₂ [121] катализирующий полимеризацию этилена в присутствии 1-октена (LLDPE) с активностью ~ 4 тонн / ммоль×ч, на порядок превышающей характеристики катализатора Dow - (C₅Me₄-SiMe₂-NCMe₃)TiMe₂ [102]. В₁ мостик является промежуточным по геометрии между C₁ и Si₁ мостиками, металлоцены с В₁ мостиком сочетают достаточную "открытость" с более высокой (по сравнению с C₁) термической устойчивостью.

Схема В35.



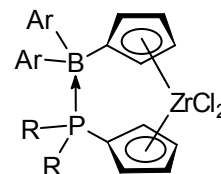
-C₂-мостики. -CH₂CH₂-мостик был использован при получении самых первых *анса*-цирконоценов, катализирующих изотактическую полимеризацию пропилена [13]. Синтетическая доступность лигандов с этим мостиком высока (см. раздел В4.2), и соответствующие *анса*-металлоцены с основными типами η⁵-связанных лигандов хорошо изучены. Очевидным отличием

¹² Вопросам синтеза замещенных бис-циклопентадиенильных и бис-инденильных лигандов с C₁ мостиком, получению и каталитической активности соответствующих *анса*-металлоценов посвящена Глава 1 настоящей работы.

C_2 мостика от однозвенных является конформационная подвижность, делающая молекулу металлоцена менее жесткой, вследствие чего, проигрывая системам с $-SiMe_2$ -мостиками по активности, комплексы с $-CH_2CH_2$ -мостиками зачастую более эффективно катализируют сополимеризацию алкенов. Введение заместителей в мостиковый фрагмент в большинстве случаев приводит к снижению каталитической активности, однако бывают и исключения [122, 123, 124] (схема В35).

Другие двузвенные мостики. Пожалуй, наиболее интересным примером металлоценов с двузвенными мостиками, отличными от C_2 , являются комплексы, в которых мостик формируется за счет донорно-акцепторного взаимодействия (например, $P \rightarrow B$, [125], схема В36). Отдельные представители таких комплексов [126, 127] демонстрируют интересные каталитические свойства, высокую активность и низкую избирательность к мономеру благодаря подвижности донорно-акцепторного мостика, способного обратимо разрываться при повышенных температурах. *Анса*-цирконоцены с протяженными мостиками (трех- и более-звенными) в полимеризации пропилена обычно неактивны [109].

Схема В36.



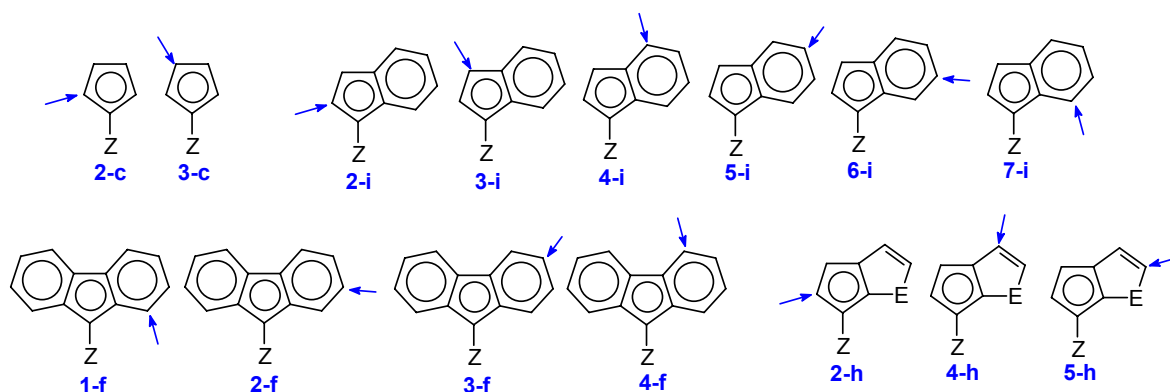
В работе [128], посвященной расчетам методом DFT каталитических частиц, интермедиагов и переходных состояний для 54 комплексов гафния, показано, что короткий мостик между циклопентадиенильными лигандами приводит к дестабилизации катионных частиц, росту экзотермичности образования π -комплексов и увеличению активационного барьера для процесса продолжения цепи, но утверждается, что влияние длины мостика является менее значимым в сравнении со стерическими и электронными эффектами заместителей.

В3.2.2. Стерические эффекты заместителей и каталитические свойства.

Так как настоящая работа посвящена дизайну эффективных и универсальных катализаторов полимеризации алкенов, основное внимание при рассмотрении каталитических свойств *анса*-металлоценов направлено на рассмотрение изотактической полимеризации.

Наибольшее значение для этого процесса, как уже упоминалось ранее, имеют C_2 -симметричные *анса*-комплексы [38] (мостик связывает два одинаковых η^5 -фрагмента, антиориентированных относительно металла). Для оценки влияния *заместителей* на активность этих соединений в первую очередь следует произвести деление комплексов по типам η^5 -связанных лигандов (циклопентадиенильные, инденильные комплексы, "гетероцены") и позициям замещения. Такие варианты положения заместителей для комплексов различных типов с мостиками в синтетически наиболее доступной позиции (1-инденил, 6-гетеропенталенил-) приведены на схеме В37. Флуоренильные C_2 -симметричные комплексы в изотактической полимеризации пропилена мало эффективны.

Схема В37. Положение заместителей в циклопентадиенильных (с), инденильных (i), флуоренильных (f) комплексах и гетероценах (h).



Разделять стерический и электронный эффект заместителя, расположенного близко к каталитическому центру (любое положение в циклопентадиенильных комплексах, позиции i-2, i-3 и i-4 в инденильных), затруднительно, и в данном разделе влияние заместителей будет рассмотрено "в целом", без различия стерической и электронной составляющих. "Чистые" электронные эффекты (например, проявляющиеся, например, для случаев 5-i и 6-i, схема В37) будут рассмотрены в разделе В3.2.3.

C₂-симметричные бис-циклопентадиенильные комплексы. Было показано, что уже введение метильной группы в положение 3-с [16] приводит к получению катализатора изотактической полимеризации - $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-MeC}_5\text{H}_3)_2]\text{ZrCl}_2$. Увеличение объема заместителя в позиции 3-с приводит к некоторому снижению каталитической активности, но кардинально повышает стереоселективность полимеризации [129]. Принципиальное влияние на комплекс каталитических свойств оказывает и замещение в положение 2-с: наличие метильной группы приводит к увеличению молекулярной массы образующегося полимера за счет подавления процесса β -гидридного переноса на мономер. Этот прием - введение заместителя в соседнее к мостиковой группе положение - в настоящее время является общим при дизайне эффективных *C₂*-симметричных металлоценовых катализаторов полимеризации.

C₂-симметричные бис-1-инденильные комплексы. Комплексы этой структурной группы являются более эффективными катализаторами изотактической полимеризации пропилена по сравнению с бис-циклопентадиенильными, даже с учетом более трудоемкого синтеза замещенных некоторых инденов по сравнению с циклопентадиенами. На комплекс каталитических свойств наибольшее влияние оказывают заместители в положениях 2-i, 3-i и 4-i (Схема В37).¹³

Синтетически наиболее простым является введение заместителей в позицию 3-i. Замещение в это положение оказывает существенное влияние на стереоселективность бис-

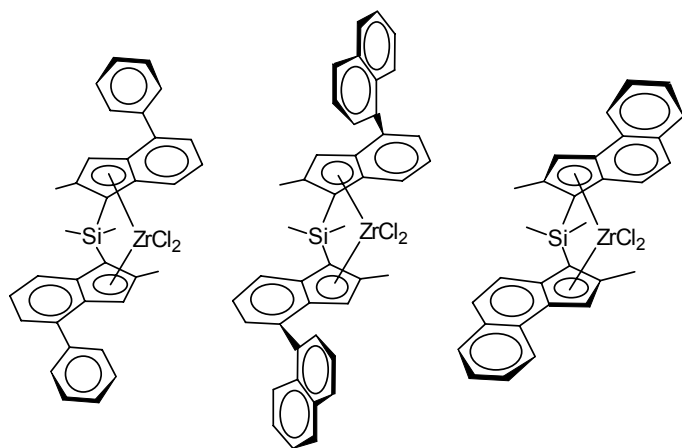
¹³ Исследованию введения электронодонорных заместителей в позиции 5-i и 6-i посвящена Глава 3 настоящей работы.

инденильных *анса*-комплексов, однако, в отличие от бис-циклопентаденильных систем, введение метильной группы в 3-й приводит к потере стереоселективности [130], так как стерическое влияние конденсированного C₆ фрагмента индена и метильной группы в положении 3-й взаимно компенсируется. Экспериментальные результаты (получение атактического полипропилена) подтверждают и теоретические исследования [37, 131]. Замена метильной группы на *трет*-бутильную приводит к *анса*-комплексам, катализирующим изотактическую полимеризацию [132].¹⁴

Замещение в позиции 4-й также приводит к увеличению стереоселективности. Однако увеличение объема алкильной группы, начиная с какого-то момента, приводит к снижению стереоселективности полимеризации [131], что коррелирует с результатами компьютерного моделирования [129]. "Стерическим оптимумом" для заместителя в позиции 4-й является, по-видимому, арильная группа и ее аналоги [133].

Метильный заместитель в позиции 2-й, согласно расчетам, слегка увеличивает стереоселективность полимеризации [129, 131]. Экспериментальные данные это подтверждают, однако наибольший эффект от введения заместителя в положение 2-й проявляется в повышении региоселективности и увеличении молекулярной массы полимера. Именно 2-замещенный инденильный *анса*-комплекс, [Me₂Si(2-MeInd)₂]ZrCl₂ приблизился по характеристикам получаемого полипропилена к суппортированным катализаторам Циглера-Натта [134].

Схема В38. 2,4-дизамещенные инденильные *анса*-комплексы - высокоэффективные катализаторы полимеризации пропилена.



Максимальный эффект достигается при одновременном замещении в позиции 2-й и 4-й. Изображенные на схеме В38 2-метил-4-арилинденильные [133] и 2-метилбензинденильные [135] *анса*-цирконоцены демонстрируют высокую активность, катализируя образование изотактического полипропилена с высокой молекулярной массой. В настоящее время именно эти и близкие им по

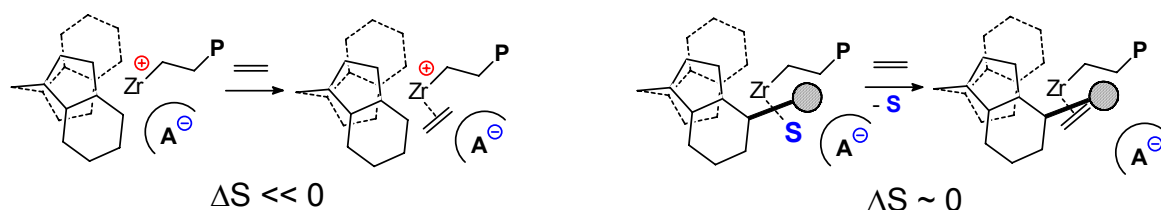
структуре комплексы рассматриваются как наиболее перспективный класс металлоценовых катализаторов стереорегулярной полимеризации пропилена.

¹⁴ См. Главу 1 настоящей работы: аналогичные закономерности установлены нами и для -СMe₂-мостиковых бис-инденильных комплексов.

Теоретическое исследование [136] было посвящено моделированию *сополимеризации* этилена и пропилена на цирконоценовых катализаторах - производных 2,4-дизамещенных инденов. Авторы показали, что введение объемных заместителей в положение 2 инденильных фрагментов должно приводить к резкому увеличению молекулярной массы за счет подавления процесса β -гидридного переноса на мономер, что коррелирует с экспериментальными данными. Вместе с тем, увеличение объема заместителя в положении 2-*i* закономерно приводит к затруднениям на стадии координации мономера. Проблема имеет альтернативное решение, поиску которого, а также обсуждению полученных результатов и посвящена Глава 3 настоящей работы.

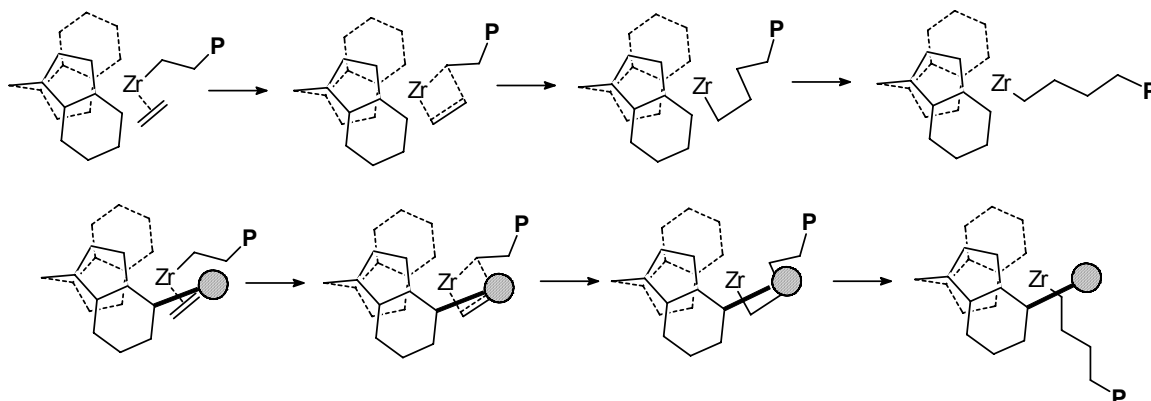
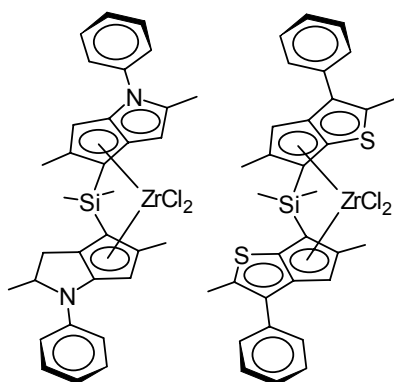
Следует также отметить, что в работе [137] предложено принципиально новое объяснение аномально высокой каталитической активности 2-метил-4-аридинденильных комплексов. На основе анализа кинетических данных авторы предположили, что благодаря наличию объемных арильных заместителей в положении 4 каталитические частицы этих комплексов имеют структуру, отличную от большинства металлоценов, а именно: содержат координированный растворитель (схема В39), представляя собой сольватно-разделенные ионные пары. Следствием такой координации является нулевое (или даже слегка положительное) изменение энтропии при координации мономера, что приводит к снижению активационного барьера. Кроме того, в сольватно-разделенном комплексе менее вероятны агостические взаимодействия, провоцирующие процессы потери цепи и слегка затрудняющие координацию мономера.

Схема В39. Координация алкена бис-инденильными и бис-(4-аридинденильными) комплексами: энтропийный фактор.



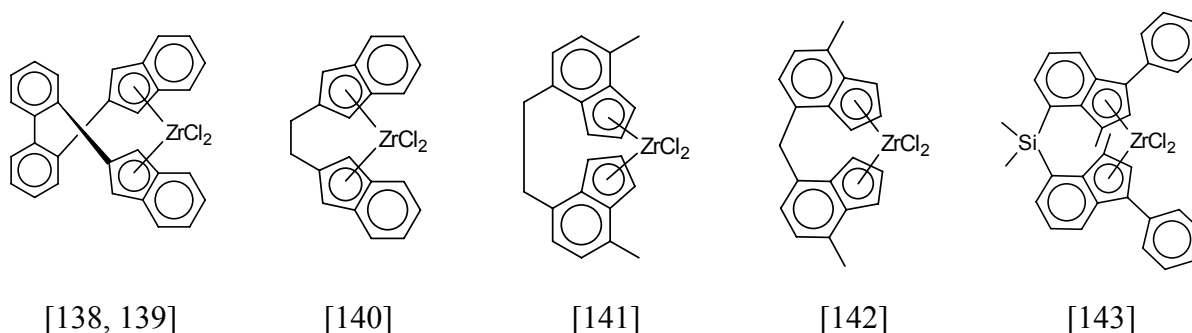
Следует также учитывать возможность содействия объемных заместителей в положении 4 инденильного кольца "уводу" растущей полимерной цепи от атома циркония, облегчающему внедрение мономера на последующей стадии (схема В40).

***C*₂-симметричные "гетероцены".** В конце 1990-х Ewen и сотрудники синтезировали и исследовали ряд комплексов, структурно подобных 2-метил-4-аридинденильным системам [144, 145]. Принципиальное отличие этих соединений состоит в замене инденильного фрагмента гетероаналогом - циклопента[b]тиофеном, пирролом, etc (схема В41). Как и в случае с инденильными комплексами, наиболее эффективными оказались системы, содержащие заместители в позициях 2-*h* и 4-*h* (схема В37) на основе циклопента[b]тиофена.

Схема В40.Схема В41. "Гетероцены" - структурные аналоги 2-метил-4-аринденильных комплексов.

Анса-лиганды с мостиками в положениях 1 для индена или 9 для флуорена синтетически наиболее доступны (см. раздел В4.2), однако ряд работ был посвящен синтезу и исследованию каталитических свойств комплексов, содержащих мостиковые фрагменты в менее "традиционных" положениях. Был получен ряд 2-инденильных [138, 139, 140] и 4-инденильных комплексов [141, 142, 143] (схема В42). 2-Инденильные комплексы не продемонстрировали выдающихся каталитических свойств, а среди 4-инденильных систем высокую активность показали только замещенные комплексы с SiMe_2 -мостиком [143].

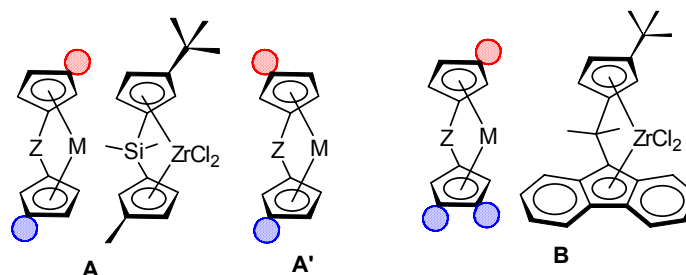
Практическое использование этих соединений ограничено меньшей синтетической доступностью бис-инденильных лигандов.

Схема В42. Бис-инденильные *анса*-цирконоцены с мостиковыми фрагментами в положениях 2 и 4.

Основным преимуществом *C*₁-симметричных *анса*-цирконоценов является их большая синтетическая доступность по сравнению с *C*₂-симметричными металлоценами. Она обусловлена тем, что основной метод получения *C*₂-симметричных комплексов - реакции переметалли-

рования производных щелочных металлов - приводит к смесям *рац*- и *мезо*-форм, разделение которых во многих случаях представляет собой непростую задачу (подробнее - см. раздел В4.3); при синтезе некоторых C_1 -симметричных металлоценов (тип В, схема В43) эта проблема снимается.

Схема В43. Структурные типы C_1 -симметричных *анса*-металлоценов, способных катализировать изотактическую полимеризацию Тип А - в процессе синтеза возможно образование псевдо-мезо формы А'. Тип В - диастереомерии нет.



Однако индекс изотактичности, достигнутый при использовании C_1 -симметричных металлоценов, обычно не превышает 80%, вследствие чего широкого практического применения эти комплексы не нашли.

В3.3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.

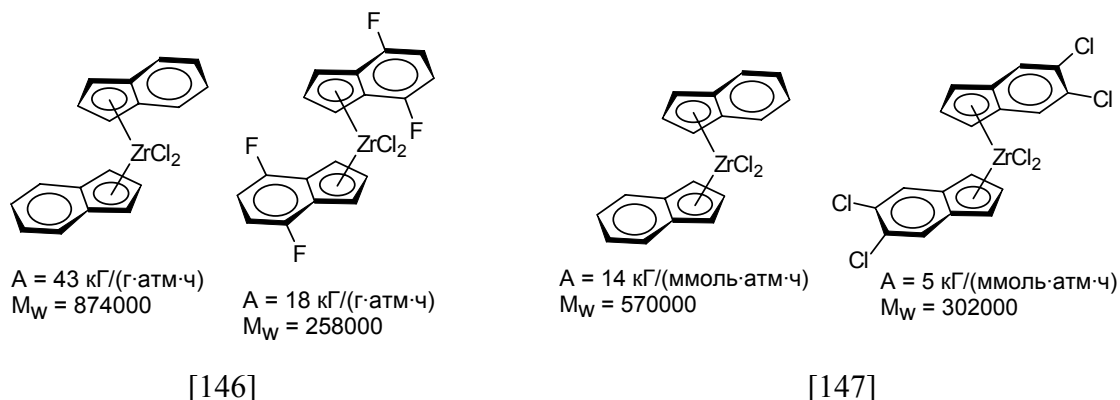
Оживленная дискуссия развернулась еще в начале 90-х (и продолжается до сих пор) вокруг влияния электронных эффектов заместителей в η^5 -связанных лигандах на каталитические свойства металлоценов.

В3.3.1. Электроноакцепторные заместители.

Уже в начале 90-х годов было экспериментально установлено, что наличие электроноакцепторных заместителей приводит к снижению каталитической активности цирконоценов и уменьшению молекулярной массы образующегося полимера [146]: так, введение атомов F в положения 2 и 4 инденильного фрагмента (схема В44) привели к более чем двукратному падению активности и почти четырехкратному снижению молекулярной массы при полимеризации этилена.

В работе [147] такое влияние заместителей объясняется тем, что электронодефицитные комплексы более склонны к ассоциации с противоионом. Кроме того, снижение электронной плотности на атоме металла должно приводить к упрочнению σ -связи Zr-C (и увеличению активационного барьера для стадии внедрения мономера).

Схема В44. Сравнительная активность в полимеризации этилена бис-инденильных комплексов Zr с электроноакцепторными заместителями.



В3.3.2. Электронодонорные заместители.

Вопрос о том, способны ли электронодонорные заместители оказывать определяющее влияние на каталитические свойства комплекса, и до сих пор является если не открытым, то в достаточной мере обсуждаемым. В начале 90-х годов разные группы исследователей порой делали противоположные выводы на основе анализа однотипных экспериментальных данных. Так, в работе [148], посвященной изучению активности в ряду дизамещенных цирконоцендихлоридов $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$, был сделан вывод о том, что именно электронодонорные свойства заместителей определяют активность (которая коррелировала с константами Гаммета). Напротив, в работе [149] утверждалось, что электронные свойства заместителей не имеют принципиального значения. Последнее утверждение является по меньшей мере спорным, т.к. сравнительный анализ металлоценов проводился авторами [149] без учета стерических факторов заместителей. Этот учет, безусловно, затрудняет анализ, но является необходимым, как было отмечено Pino и сопр. в работе [146]. В работе [147] был продемонстрирован небольшой, но несомненно положительный эффект от введения метильных заместителей в положения 5 и 6 бис-инденильного комплекса.

Влияние электронодонорных заместителей непосредственно на структуру *анса*-цирконоценов рассмотрено в работе [109]: оно заключается в увеличении расстояния Cr-Zr, что закономерно приводит к увеличению каталитической активности. Вторым структурным следствием введения электронодонорных фрагментов является некоторое увеличение угла Cen-Zr-Cen^* , что, с одной стороны, делает атом Zr менее доступным для координации мономера, но, с другой стороны, затрудняет тесный контакт с противоионом - что, с учетом уменьшения эффективного заряда на атоме Zr также должно приводить к росту каталитической активности.

Исследование [128] посвящено моделированию полимеризации этилена в 54 сэндвичевых комплексах Hf. Авторами работы было сделано следующее заключение о последствиях введе-

ния электронодонорных заместителей: (1) стабилизация катионных интермедиатов, (2) дестабилизация π -комплексов, (3) стабилизация переходных состояний, и, следовательно (4) снижение активационного барьера для стадии продолжения цепи. Также было отмечено, что электронные эффекты сильнее проявляются в инденильных комплексах по сравнению с циклопентаденильными.

Как было показано Нифантьевым и сотр. [150], введение электронодонорных фрагментов в молекулу цирконоцена является фактором, облегчающим разделение пары "цирконоцен-катион" - "противоион". Такое разделение облегчает подход мономера и, по всей видимости, стадию продолжения цепи. Также было отмечено, что цирконоцены с донорными заместителями могут проявлять каталитическую активность при низких соотношениях Al/Zr. Последнее принципиально важно, так как перенос алкильной группы от атома Zr на алюминий для *анса*-цирконоценов определенных структурных типов является существенным (если не основным) путем потери цепи.

Введение электронодонорных фрагментов в молекулу также должно способствовать диссоциации цирконий-алюминиевых комплексов за счет снижения эффективного положительного заряда на атоме циркония.

Таким образом, объемные заместители (стерически) и электронодонорные фрагменты (*которые могут находиться и в удалении от каталитического центра!*) симбатно влияют на параметры, имеющие принципиальное значение для каталитической активности цирконоценов. Но объемные заместители затрудняют координацию и внедрение мономера, чего при введении электронодонорных фрагментов можно избежать на стадии дизайна лиганда: например, структура инденильных комплексов может быть модифицирована по удаленным от атома металла положениям 5 и/или 6. Такая модификация, практически не затрагивая ближайшего окружения каталитического центра, должна приводить к улучшению каталитических свойств металлоцена.

Энергетический вклад агостических взаимодействий невелик, но пренебрегать ими не следует, так как они могут влиять на конформацию растущей полимерной цепи, препятствуя как внедрению мономера, так и протеканию важного на стадии роста цепи процесса back-skip. Безусловно, агостические взаимодействия стабилизируют цирконоцен-катион - но стоит ли такая стабилизация затруднений на стадиях координации и внедрения мономера? И не будет ли более выгодным задействовать иные механизмы стабилизации цирконоцен-катионов?

Эти вопросы вновь приводят нас к проблеме влияния донорных заместителей в молекуле металлоценового катализатора полимеризации на его активность. И получить ответы на них

можно только экспериментальным путем - чему и посвящена важная часть настоящей работы (глава 3).

В4. Синтез металлоценов 4 группы.

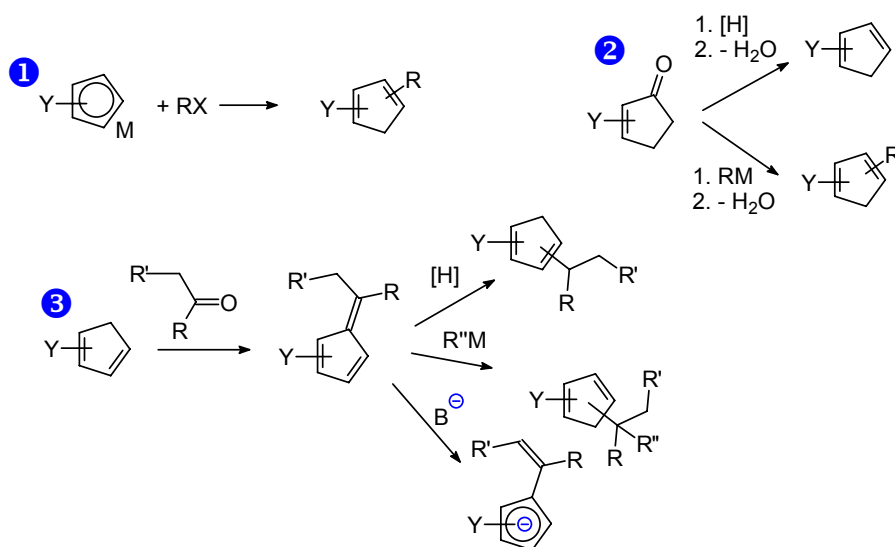
В рамках настоящей работы наибольший интерес представляют методы получения *анса*-комплексов, способных эффективно катализировать изотактическую полимеризацию пропилена. Синтез этих соединений включает в себя получение моно-циклопентадиенильных и бис-циклопентадиенильных лигандов, и их последующее превращение в металлоцены. Огромный объем экспериментального материала, отраженный в тысячах публикаций по теме исследования, затрудняет создание исчерпывающего обзора по теме. Частные обзоры, посвященные синтетическим подходам к моно- и бис-циклопентадиенильным лигандам, были нами опубликованы ранее. Настоящий раздел представляет собой некую попытку обобщения, содержащую общую характеристику тех или иных методов с характерными примерами, иллюстрирующими их применение.

В4.1. СИНТЕЗ МОНО-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ.

В4.1.1. Получение замещенных циклопентадиенов.

Основные общие методы получения замещенных циклопентадиенов приведены на схеме В45.

Схема В45. Общие методы получения замещенных циклопентадиенов.



1 *Алкилирование или арилирование циклопентадиенидов*, несмотря на свою простоту, имеет ряд существенных ограничений. Циклопентадиениды щелочных металлов гладко взаимодействуют с первичными галогенидами [151], реакции с вторичными и третичными галоген-

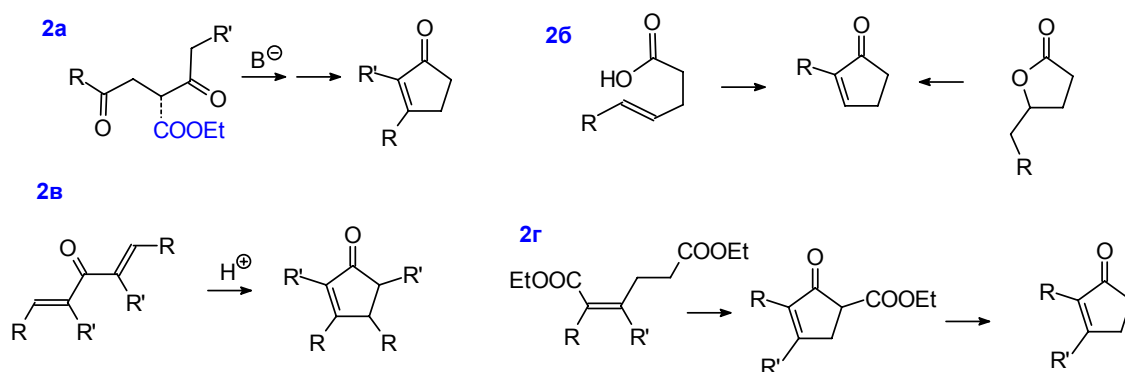
производными осложняются элиминированием [152]. Высокие выходы продуктов достигнуты при проведении реакции в жидком аммиаке [153, 154] или THF [152]. Алкилирование циклопентадиенов можно успешно проводить в присутствии катализаторов межфазного переноса, используя в качестве оснований растворы щелочей [155, 156] или NaH [156]. Циклопентадиениды магния также реагируют с алкилгалогенидами, выходы продуктов умеренные [157, 158].

В качестве циклопентадиенилирующих агентов также с успехом использовались никелоген и циклопентадиениды меди (I). Применение никелогена позволяет получать, в частности, CrCHaI_3 [159, 160], а также вводить в реакцию галогенкарбоновые кислоты [161]. Реакции с участием циклопентадиенидов меди осложняются восстановительной димеризацией RX [162].

2 *Восстановление или алкилирование циклопентенонов.* Циклопентеноны, исходные соединения для реализации подхода 2, могут быть получены с использованием различных методов, в основном использующих реакции конденсации (схема В46).

Катализируемая основаниями конденсация дикарбонильных соединений или дикетоэфиров с последующим гидролизом (2а, схема В46) - удобный метод получения циклопентенонов, используемый, например, в синтезе 3-метилциклопентенона из гександиона-2,5 [163, 164] и 3-фенилциклопентенона алкилированием натрацетоксусного эфира феноцилбромидом с последующей циклизацией [165].

Схема В46. Основные методы получения циклопентенонов.



Кислотно-катализируемая циклизация непредельных кислот или γ -лактонов (2б, схема В46) - второй удобный метод получения циклопентенонов. Он нашел применение в синтезе 2-алкилциклопентенонов [166, 167, 168] и 2,3-диалкилциклопентенонов [169, 170, 171].

Реакция Назарова и ее многочисленные модификации (2в, схема В46) являются, пожалуй, наиболее универсальным методом получения замещенных циклопентенонов различной структуры. В своем классическом варианте (циклизация дивинилкетонов) ее применяли в синтезе 2,3,4,5-тетраметилциклопентенона [172] и его конденсированных аналогов [173]. По механизму реакции Назарова протекает и циклизация диолов $\text{HO-RR}'\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ [174]. Удобным методом получения алкилциклопентенонов является также циклизация эфиров непредельных кислот

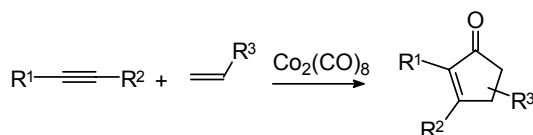
[175]. Ацилирование алкенов непредельными кислотами или их производными с последующей циклозаацией по Назарову приводит к циклопентенонам с удовлетворительными выходами [176, 177, 178]. Подобно реакции Назарова протекает и кислотнo-катализируемая циклизация (гидроксиалкил)дихлорциклопропанов [179] (схема В47, 1), а также дегидратация тетрагидропиранонов [180] (схема В47, 2).

Схема В47. Синтез 2,4-диметилциклопентенона и 2,3,4,5-тетраметилциклопентенона.



Конденсация эфиров ненасыщенных дикарбоновых кислот (2г, схема В46) представляет собой еще один удобный метод синтеза циклопентенонов [181, 182]. Современный метод получения циклопентенонов различной структуры основан на реакции Pauson-Khand.¹⁵ Взаимодействие алкина, алкена и СО в присутствии значительного количества (вплоть до эквивалента) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ позволяет получать продукты различной структуры (в том числе и недоступные с использованием реакций конденсации, схема В48) [183, 184, 185, 186]. Реакция может быть проведена и в каталитическом варианте, в присутствии комплексов Rh [187], Co [188, 189, 190], Ir [191]. Реакции посвящен ряд обзоров, например, [192].

Схема В48. Реакция Pauson-Khand.

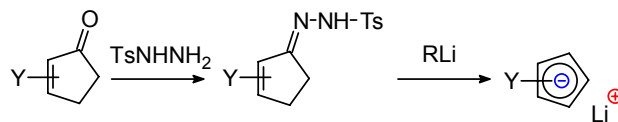


Несмотря на кажущуюся простоту, на стадии превращения циклопентенонов в замещенные циклопентадиены зачастую возникают проблемы. Для того, чтобы реакции по кетогруппе циклопентенона протекали гладко и с высокими выходами, желательно наличие заместителя в положении 3 циклопентенона, и отсутствие объемных групп в соседних с $\text{C}=\text{O}$ положениях. На стадии восстановления или алкилирования во многих случаях реакция осложняется протеканием 1,4-присоединения (заместители в положении 3 препятствуют этому процессу). Основные затруднения возникают на стадии отщепления воды: реакция в некоторых случаях приводит к образованию экзоциклических продуктов дегидратации, а также сопровождается протеканием процессов диенового синтеза, катионной димеризации, олигомеризации. Выбор реагента для дегидратации играет важную роль при восстановлении циклопентенонов. Стандартные "мягкие" реагенты (I_2 в эфире) мало эффективны, использование сильных кислот приводит к

¹⁵ В отечественной литературе встречается как минимум 4 варианта русской транслитерации для этой реакции. Этим и обусловлено использование английских имен в настоящей работе.

низким выходам продуктов [178, 193]. Удовлетворительные результаты были достигнуты применением катионообменных смол [194], а также $MgSO_4$ в гексане [195, 186]. Достаточно надежным методом, синтетически эквивалентным последовательности восстановления/дегидратация, является реакция Шапиро [196] (схема В49).

Схема В49. Реакция Шапиро в получении замещенных циклопентадиенов



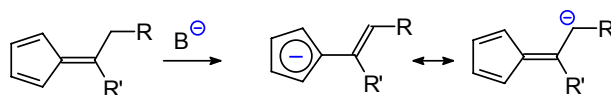
Реакцию Шапиро целесообразно задействовать при получении нестабильных циклопентадиенов, склонных к термической или кислотно катализируемой олигомеризации.

3 Восстановление или алкилирование фульвенов. Фульвены циклопентадиенильного ряда являются доступными: относительно высокая С-Н кислотность циклопентадиенов позволяет получать эти соединения взаимодействием циклопентадиенов с альдегидами и кетонами (схема В45, **3**) в протонных растворителях с использованием катализа основаниями умеренной силы. Стандартная система для проведения реакции - спиртовые растворы щелочей [197]. Более современный метод, обеспечивающий максимальные выходы фульвенов, включает в себя проведение реакции в метаноле в присутствии вторичных аминов [198, 199, 200].

6-Алkil- и 6-арилзамещенные фульвены склонны к нуклеофильному присоединению в положение 6. Особенно легко и необратимо протекает взаимодействие с гидридами [197, 201, 200] и металлоорганическими соединениями [202, 200, 203], приводящее к замещенным циклопентадиенам (схема В45, **3**).

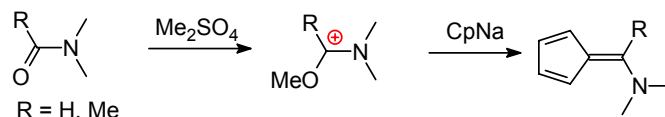
Следует отметить, что алкилфульвены и сами по себе являются потенциальными лигандами циклопентадиенильного типа, т.к. способны депротонироваться под действием сильных стерически нагруженных оснований с образованием анионов (схема В50) [204].

Схема В50. Депротонирование алкилфульвенов.



6-Аминофульвены, в отличие от 6-алкилфульвенов, реагируют с нуклеофилами с образованием продуктов замещения. Эти соединения по сравнению с 6-алкилфульвенами менее доступны, их синтез требует предварительной предварительной активации амидов (пример - схема В51,[205])

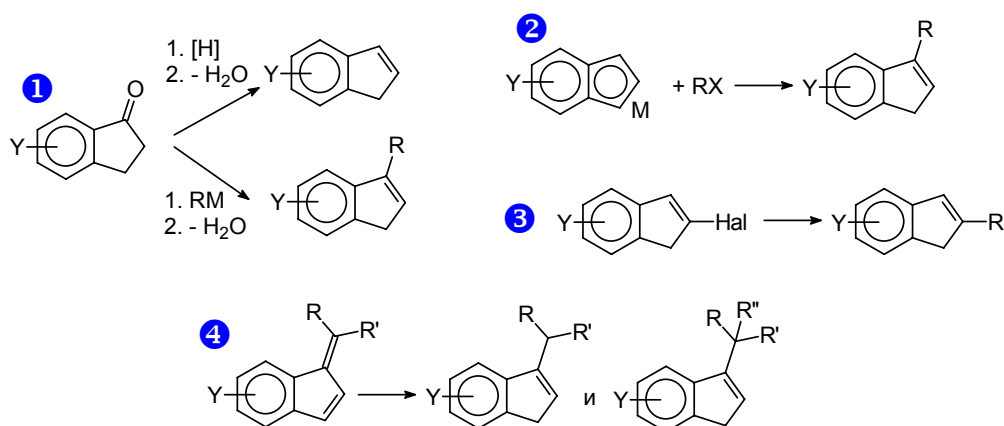
Схема В51. Получение 6-(N,N-диметиламино)фульвенов.



В4.1.2. Получение замещенных инденов.

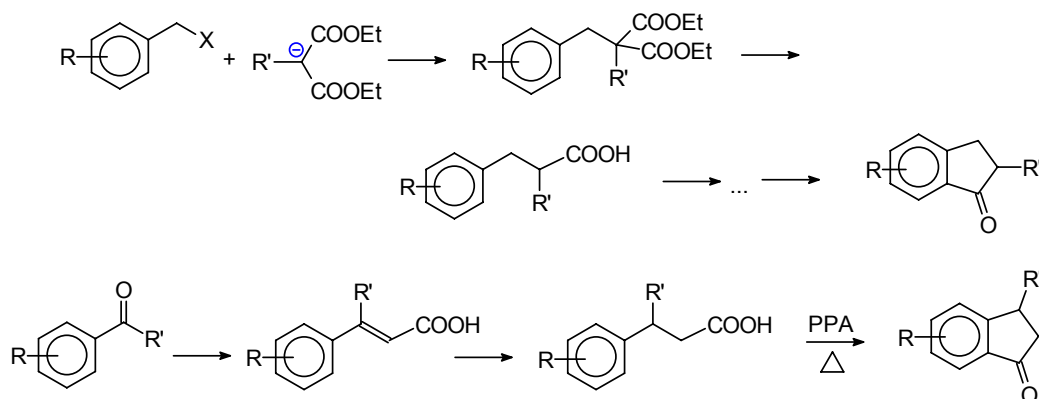
Замещенные индены представляют собой наиболее важный (и, вследствие этого, наиболее изученный) класс лигандов для получения сэндвичевых комплексов металлов 4 группы. Общие методы синтеза замещенных инденов приведены на схеме В52.

Схема В52. Общие методы получения замещенных инденов.



1 *Восстановление или алкилирование инданонов.* Наиболее очевидным путем к замещенным инданонам-1 является внутримолекулярное ацилирование производных 3-фенилпропионовой кислоты и ее аналогов. Последние могут быть получены малоновым синтезом, или же с использованием реакции Кневенагеля (схема В53).

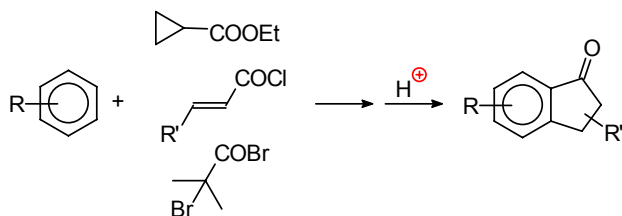
Схема В53. Синтез инданонов через арилпропионовые кислоты.



В реакцию вводят собственно кислоты (циклизация в расплаве NaCl + AlCl₃ [206], полифосфорной кислоте [207, 208]), однако максимальные выходы продуктов достижимы при ацилировании хлорангидридов в присутствии AlCl₃ и при соблюдении принципа разбавления

[133, 209, 210]. Существенно более простой является реакция ацилирования аренов производными ненасыщенных или галогенкарбоновых кислот с последующей кислотнокатализируемой циклизацией (схема В54) по механизму, аналогичному реакции Назарова.

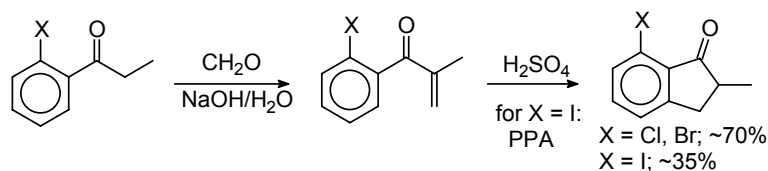
Схема В54. Синтез инданонов через ацилирование / кислотнокатализируемую циклизацию.



Метод широко используется для получения инданонов различной структуры (с использованием в качестве субстратов диалкилбензолов [211, 212, 213], индана [214, 212], тетралина [215, 216, 214], бензодиоксина [217]). Реакция зачастую осложняется образованием смесей изомеров.¹⁶

С использованием вышеперечисленных методов могут быть получены 4- (или 7-) галогенинданоны, удобные исходные соединения в синтезе 4(7)-арилинденов [218]. Дополнительно в синтезе 7-галогенинданонов использовали реакцию Манниха (схема В55) с последующей циклизацией арилвинилкетона [219].

Схема В55. Реакция Манниха в синтезе 7-галогенинданонов.



2-Метил-4(7)-арилинданоны и их структурные аналоги, являющиеся исходными соединениями для мостиковых лигандов бис-инденильного типа, могут быть получены как через арилпропионовые кислоты [133, 220], так и на основе 4(7)-галогенинданонов по реакции Сузуки [219, 211].

Основным методом получения инданонов-2 является окисление инденов по Прилежаеву [134].

Препаративное значение для получения инденов имеет восстановление замещенных инданонов-1 (схема В52, ①). В качестве восстановителя используется LiAlH_4 в эфире [221, 222, 146, 223], NaBH_4 в системе метанол-THF [218, 133, 224, 220, 219], метанол-толуол [211], в метаноле в присутствии CeCl_3 [196] или в этаноле [212]. Применяли также комплексный гидрид $\text{NaAlH}_2(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})_2$ [215]. При использовании в качестве субстратов 2-алкилинданонов-1 для

¹⁶ Глава 3 настоящей работы включает отдельное теоретическое и экспериментальное исследование этой реакции для 1,2-диалкилбензолов

дегидратации спиртов обычно применяли кислотный катализ с азеотропной отгонкой воды при кипячении в бензоле или толуоле [например, 218, 225, 133, 219, 212]. Было показано, что в отсутствие заместителей в положении 2 дегидратация сопровождается протеканием катионной димеризации продуктов [226], что обуславливает снижение выхода и необходимость в использовании альтернативных способов проведения реакции - например, перегонки над KHSO_4 [146, 221].

Взаимодействие инданонов-1 с литий- и магнийорганическими соединениями обычно протекает с высокими выходами. Образующиеся третичные спирты легко отщепляют воду с образованием замещенных 3-алкил- [218, 221, 208, 227], 3-арил [228, 229, 230, 231], 3-гетарил-1Н-инденов [232, 233] (схема В52, ❶). В отличие от инданонов-1, инданоны-2 под действием реактивов Гриньяра и литийорганических соединений легко образуют енолят-анионы, выходы продуктов присоединения - от умеренных до средних [231, 212, 230, 234]. Для увеличения выхода реакцию можно проводить в присутствии LaCl_3 [235].

❷ *Алкилирование инденов.* В отличие от циклопентадиенидов, направление алкилирования которых определяется стерическими факторами, индениды щелочных металлов алкилируются селективно, с образованием 1(3)-алкилинденов (схема В52, ❷). В остальном реакции протекают аналогично реакциям циклопентадиенидов, однако более высокая нуклеофильность инденов обуславливает высокие выходы продуктов. Реакции можно проводить в различных растворителях, используя в качестве субстратов первичные и вторичные галогениды [236, 221, 237, 238, 239, 202, 240, 153]. Для синтеза *трет*-алкилинденов удобно применять межфазный катализ (избытки основания и *трет*-бутилгалогенида), достигая выходов ~80% [156]. Индениды магния также могут быть введены в реакцию, однако для эффективной сольватации в реакцию следует проводить в присутствии НМРА [241].

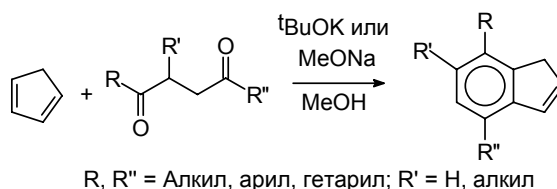
❸ *Кросс-сочетание галогенинденов.* Введение алкильной или арильной группы в положение 2 индена может быть успешно осуществлено с использованием реакций кросс-сочетания 2-галогенинденов с металлоорганическими соединениями (схема В52, ❸). 2-Броминдены являются относительно доступными соединениями, получаемыми через бромирование-дегидробромирование инденов [242] или дегидратацией бромгидринов [238]. Реакции кросс-сочетания с магнийорганическими соединениями проводят, используя в качестве катализаторов $[\text{dppp}]\text{NiCl}_2$ [218] или $[\text{dppf}]\text{PdCl}_2$ [238]. В реакцию было введено и цинкорганическое соединение [237].

❹ *Восстановление или алкилирование фульвенов.* Бензофульвены могут быть получены аналогично фульвенам циклопентадиенильного ряда [243, 244, 245, 212]. Восстановление или алкилирование приводит к 1(3)-алкилинденам (схема В52, ❹) [245, 246, 202]. Доступность 1(3)-

алкилинденов по реакции алкилирования (метод ②) обусловила то, что метод с использованием фульвенов находит ограниченное применение.

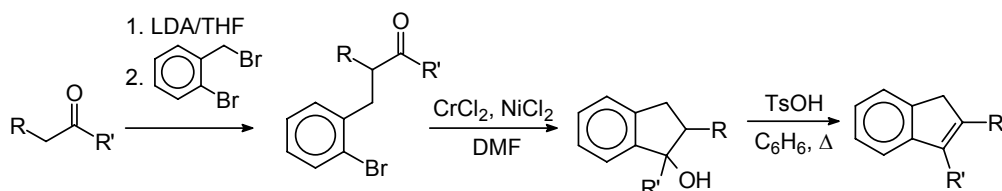
Прочие методы получения инденов. Удобный метод получения незамещенных в пятичленное кольцо инденов основан на конденсации цикlopентадиена с γ -дикарбонильными соединениями (схема B56) [134, 247, 248, 249].

Схема B56. Синтез инденов конденсацией цикlopентадиена с γ -дикарбонильными соединениями.



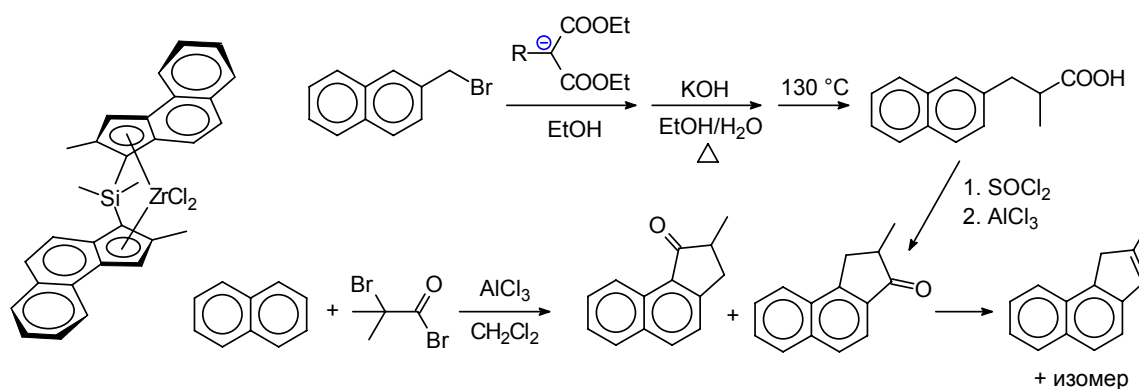
Алкилирование кетонов 2-бромбензилбромидами с последующей циклизацией приводит к 3-монозамещенным или 2,3-дизамещенным инденам (схема B57) [250, 251].

Схема B57. Синтез инденов взаимодействием 2-бромбензилбромида с кетонами.



Бензиндены. Наряду с 2-алкил-4-арилинденильными комплексами, в качестве перспективных каталитических систем рассматриваются *анса*-металлоцены, содержащие 2-алкилбенз[е]инденильные фрагменты (схема B58) [66, 135, 133]. Бенз[б]индены могут быть получены с использованием двух методов, аналогичных используемым для синтеза 2-метиленденов (схема B58).

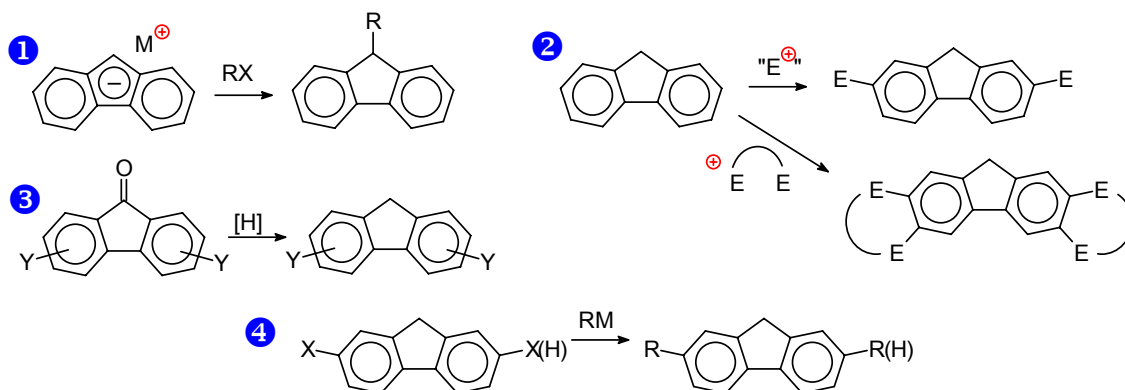
Схема B58. 2-Метилбенз[е]инденильный *анса*-цирконоцен и методы получения 2-метилбенз[е]индена.



В4.1.3. Получение замещенных флуоренов.

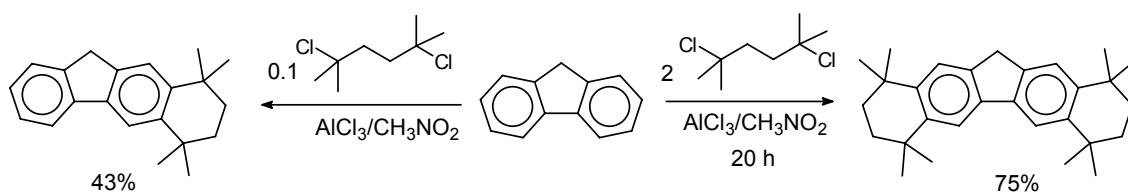
① *Алкилирование флуоренидов* щелчных металлов приводит к продуктам замещения в положение 9 (схема В59, ①) [252, 253, 254, 239, 255] и тем самым блокирует возможность дальнейшего использования флуоренов в синтезе мостиковых лигандов. По этой причине, для химии металлоценов большее значение имеют методы, позволяющие получать флуорены, замещенные в бензольное кольцо (схема В59, ②-④).

Схема В59. Общие методы получения замещенных флуоренов.



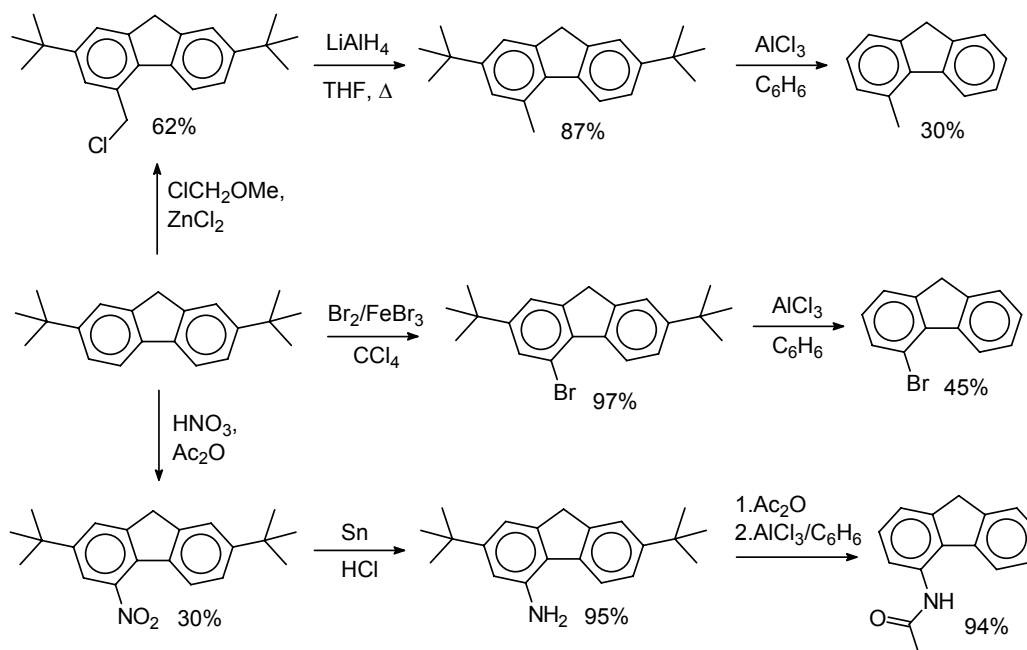
② *Электрофильное замещение флуоренов* (схема В59, ②) ориентировано в положения 2 и 7. Ацилирование флуорена можно проводить в различных условиях, получая как моно-, так и дизамещенные продукты [256, 257]. Полученные карбонильные соединения легко восстанавливаются в алкилфлуорены. Ацилирование также может быть проведено постадийно (схема В60, [258]).

Схема В60. Пример использования реакции алкилирования для получения замещенных флуоренов.



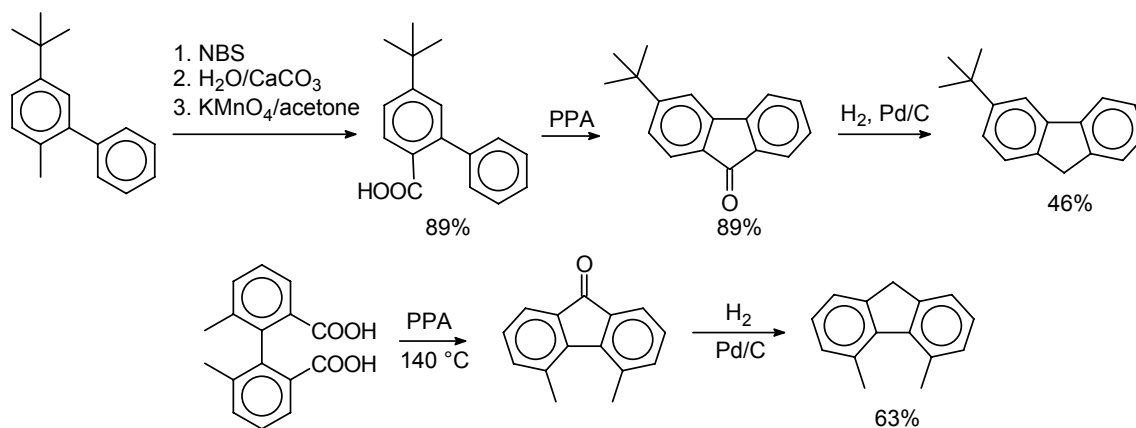
Важным исходным соединением для проведения селективного замещения в положение 4 флуорена (схема В61) является 2,7-ди-*трет*-бутилфлуорен, получаемый трансалкилированием с использованием ионола в присутствии AlCl_3 [259].

Схема В61. 2,7-Ди-*tert*-бутилфлуорен в синтезе 4-замещенных флуоренов.



③ **Восстановление флуоренов.** Исходными соединениями для синтеза флуоренов являются 1,1'-биарил-2-карбоновые и 1,1'-биарил-2,2'-дикарбоновые кислоты. Для восстановления использовали каталитическое гидрирование (схема В62).

Схема В62. Примеры использования биарилкарбоновой [260] и биарилдикарбоновой [256] кислот в синтезе замещенных флуоренов.



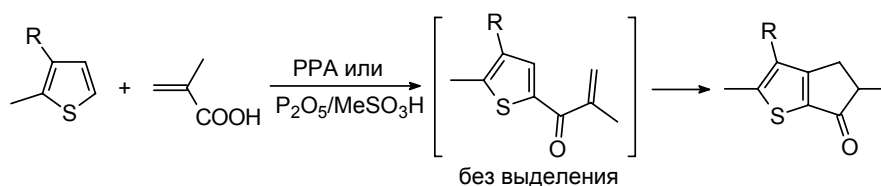
④ **Замещение галогена в галогенфлуоренах.** 2-Иод- и 2,7-дииодфлуорен могут быть превращены в алкил-, алкинил-, или арилпроизводные взаимодействием с реактивами Гриньяра в присутствии катализаторов кросс-сочетания [257, 261, 262] (схема В59, ④).

В4.1.4. Получение гетероаналогов индена и флуорена.

Интерес к гетероаналогам индена и флуорена обусловлен каталитическими свойствами, демонстрируемыми металлоценами на их основе - "гетероценами" (схема В41). Гетероаналогам индена и флуорена посвящен отдельный обзор [263]. Методы синтеза этих соединений во многом аналогичны используемым при получении замещенных инденов и флуоренов. Разница - в реакционной способности по отношению к электрофилам, легкости металлирования, меньшей по сравнению с бензолом термической и химической устойчивости; вследствие этого в некоторых случаях возникает необходимость в использовании специфических реагентов и методик.

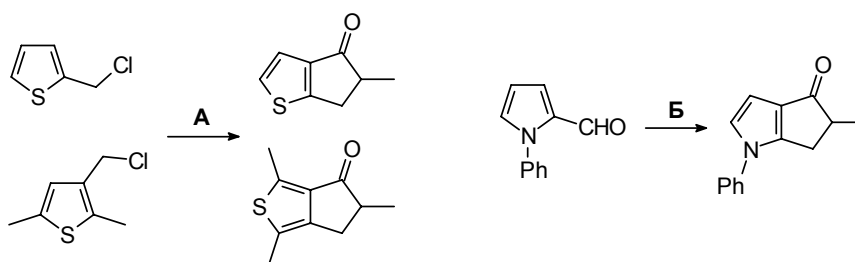
Аналогично инденам, производные тиапенталена обычно получают восстановлением или алкилированием кетонов, доступных по реакции ацилирования/циклизации тиофенов непредельными кислотами (схема В63) [264, 145]. Альтернатива заключается в использовании малонового синтеза [265], последний метод позволяет также синтезировать гетеропенталены ряда пиррола [145], а также циклопента[с]тиофены [265] (схема В64).

Схема В63. Получение 4,5-дигидро-6H-циклопента[b]тиофен-6-онов.



Ацилирование производных тиофена метакриловой кислотой первоначально приводит к тиенилвинилкетонам (схема В63). Эти соединения могут быть получены также и с использованием других методов (взаимодействием амидов тиенилкарбоновых кислот + RMgX или RLi ; по реакции Манниха) и введены в кислотно-катализируемую реакцию циклизации [266].

Схема В64. Получение гетероаналогов инданона-1 с использованием малонового синтеза.



А: 1. $\text{NaCMe}(\text{COOEt})_2$, EtOH, Δ 2.5 h; 2. KOH, EtOH/ H_2O , Δ 4 h; 3. HCl; 4. 150 °C; 5. PPA. Б: 1. $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CHMeCOOEt}$, NaH, THF; 2. $\text{H}_2/\text{Pd-C}$, EtOH; 3. KOH, MeOH, Δ 4 h; 4. HCl; 5. PPA.

Восстановление и алкилирование гетероаналогов инданона с последующей дегидратацией обычно протекает с высоким выходом [267, 145, 266].

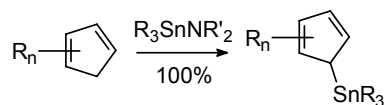
Некоторые методы синтеза гетероаналогов флуорена рассмотрены в разделах 2.6.1 и 2.6.2 настоящей работы.

Для получения гетероаналогов бензиндена были использованы подходы, аналогичные приведенным на схемах В63 и В64 (субстраты - тианафены [265], индолы [268]).

В4.1.5. Получение элементоорганических производных циклопентадиена и его аналогов.

Синтезу и свойствам элементзамещенных циклопентадиенов и аналогичных соединений посвящена обширная библиография, в том числе обзоры [269, 270]. Основной метод получения элементзамещенных циклопентадиенов, инденов, флуоренов и их гетероаналогов основан на реакциях обмена между циклопентадиенидами активных металлов и $R_nE\text{H}aI$. Таким методом, с использованием литиевых, натриевых или магниевых солей, с высокими выходами получают кремний- [271, 272, 273, 274, 275], германий- [276, 277, 278], олово- [276, 277, 278, 279] и фосфорорганические производные [280, 281]. Последние (особенно - собственно циклопентадиенилфосфины) с высокими выходами получены переметаллированием циклопентадиенидов таллия [282]. Для получения станнированных производных эффективны триалкиламидостаннаны $R_3\text{SnNR}'_2$ [283] (схема В65). Циклопентадиенилбораны также получают взаимодействием $R_2\text{BH}aI$ с циклопентадиенилстаннанами [284].

Схема В65. Получение циклопентадиенилстаннана с использованием $R_3\text{SnNR}'_2$.



Элементзамещенные циклопентадиены и их аналоги под действием сильных оснований образуют циклопентадиениды, используемые в синтезе комплексов переходных металлов. Кроме того, циклопентадиенилсиланы и -станнаны способны и сами выступать в качестве эффективных циклопентадиенилирующих реагентов; более подробно последний момент рассмотрен в разделах В4.3 и Главе 1 настоящей работы.

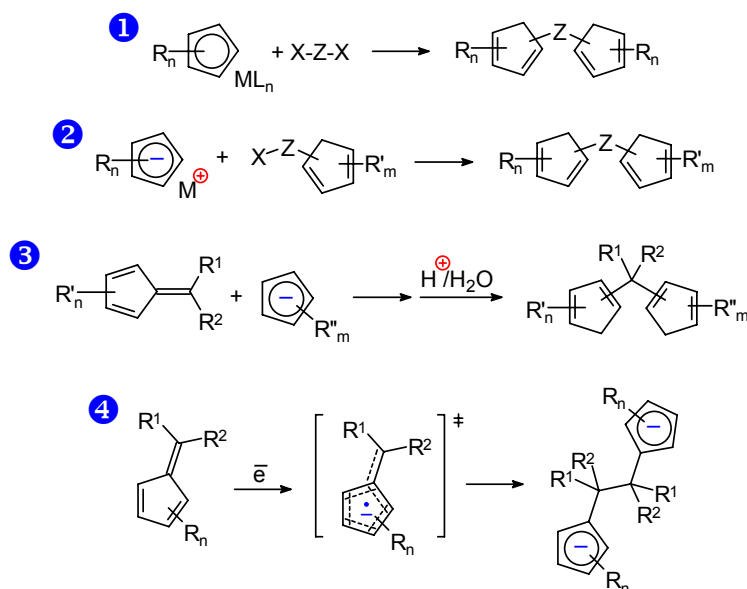
В4.2. СИНТЕЗ БИС-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ.

Бис-циклопентадиенильные лиганды, исходные соединения для получения *ансамбле*-металлоценов, могут быть получены с использованием различных методов. Существенной частью настоящей работы является опубликованный в 1998 году обзор¹⁷, в котором обсуждались синтетические подходы к мостиковым лигандам бис-циклопентадиенильного типа. Этот обзор достаточно полно отражал состояние темы на конец 1996 года, поэтому в данном разделе целесообразно остановиться только на ряде ключевых моментов, а также отметить важнейшие новые, опубликованные за последние 15 лет, результаты.

В4.2.1. Общие методы синтеза бис-циклопентадиенильных мостиковых соединений.

На схеме В66 приведены основные общие подходы к бис-циклопентадиенильным мостиковым соединениям.

Схема В66. Общие синтетические подходы к мостиковым соединениям бис-циклопентадиенильного типа.



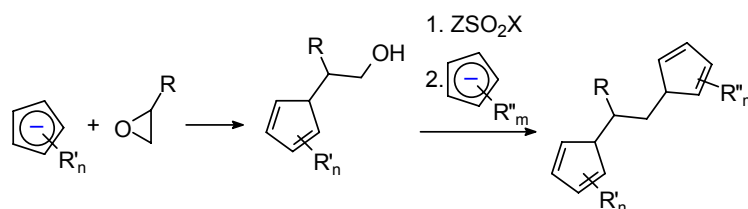
1 *Взаимодействие циклопентадиенидов с дигалогенпроизводными.* Стерически незагруженные циклопентадиениды щелочных металлов и их реагируют с дигалогенпроизводными Z-X-Z с образованием симметричных мостиковых соединений. Реакция зачастую осложняется побочными процессами элиминирования дигалогенпроизводных, а также депротонированием промежуточно образующихся R_nCrZX с образованием фульвенов (видимо, последнее и обуславливает низкие выходы при использовании в качестве Z-X-Z *гем*-дигалогеналканов [285, 286, 287]). Гладко реагируют дихлорсиланы, для достижения количественных выходов продуктов рекомендуется использование катализа солями Cu (I) - CuSCN, CuCN, [297]. Через циклопентадиениды щелочных металлов могут быть получены лиганды, содержащие мостики >BR [288, 289], >GeR₂ [290], >PR [291, 292, 293], -CHRCHR- [294], и др., однако дигалогенбораны и дигалогенфосфины в ряде случаев требуют использования циклопентадиенидов таллия [295, 296, 291].

2 *Взаимодействие циклопентадиенидов с R'_mCrZX .* Реакцией циклопентадиенидов (инденидов, флуоренидов) щелочных металлов с избытками дигалогенпроизводных X-Z-X могут быть получены соединения R'_mCrZX . С близкими к количественному выходами реакция протекает при использовании дихлорсиланов [например, 16, 298, 212, 211, 299, 300, 301], одна-

¹⁷ Ивченко П. В., Нифантьев И. Э. Бисциклопентадиенильные мостиковые соединения. // Ж.Орг.Хим., 1998, т. 34, № 1, с. 9-38

ко в ряде случаев гладко реагируют и 1,ω-дигалогеналканы (1,2-дибромэтан, 1,3-дибромпропан etc.) [например, 302, 227, 303, 304, 305]. $R'_m\text{CpZ}X$ далее вводят в реакцию с циклопентадиенидами, что приводит к несимметричным мостиковым соединениям. Метод широко использовался для получения лигандов - предшественников хиральных C_1 -симметричных комплексов. Частным случаем этой реакции является нуклеофильное раскрытие оксиранов под действием циклопентадиенидов, с превращением спиртов в алкил(арил)сульфонаты и последующим их введением в реакцию с другим циклопентадиенидом (схема В67) [306, 307, 308]. Последний метод позволяет получать с удовлетворительным выходом и несимметричные соединения с хиральным двучленным углеродным мостиком CHRCH_2 , синтез которых через дигалогенпроизводные XCHRCH_2X проблематичен.

Схема В67. Получение бис-циклопентадиенильных соединений с $-\text{CHRCH}_2-$ мостиком с использованием оксиранов.



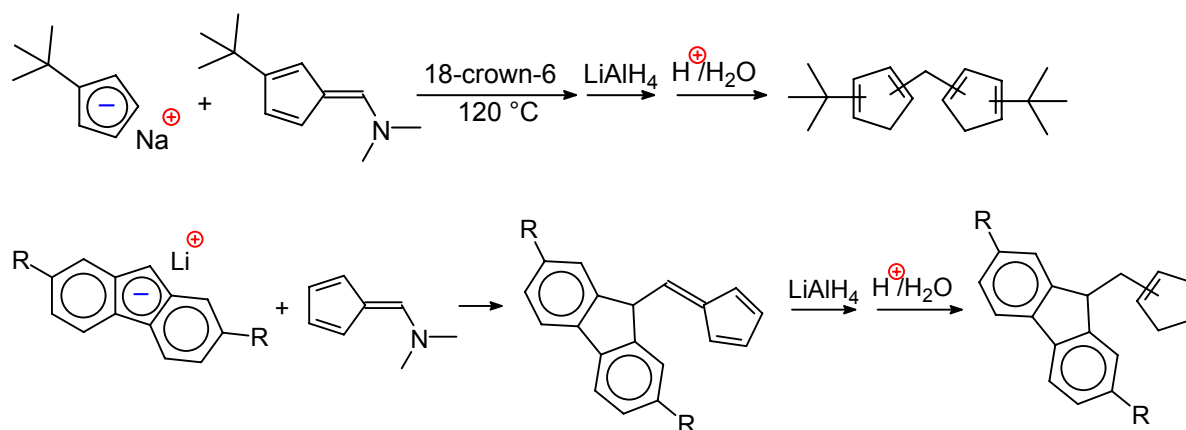
③ *Взаимодействие циклопентадиенидов с фульвенами.* Достаточно давно известно, что фульвены способны взаимодействовать не только с алкиллитиевыми и алкилмагниевыми производными, но и с циклопентадиенидами щелочных металлов с образованием бис-циклопентадиенильных соединений с алкилиденовыми мостиками (схема В66). Гладко и с высокими выходами реакция протекает между фульвенами циклопентадиенильного ряда и инденидами [например, 309, 310, 311, 132, 312, 313] или флуоренидами [например, 314, 315, 316, 201, 313, 317, 257] щелочных металлов. На момент начала настоящей работы общий синтетический подход к симметричным бис-циклопентадиенильным и бис-инденильным соединениям разработан не был.¹⁸

Незамещенные в положение 6 фульвены ряда циклопентадиена, как правило, крайне нестабильны, вследствие чего в синтезе лигандов с $-\text{CH}_2-$ мостиком используются 6-(диалкиламино)фульвены (пример - на схеме В68).

④ *Восстановительная димеризация фульвенов.* Одноэлектронное восстановление фульвенов ряда циклопентадиена приводит к образованию анион-радикалов, способных димеризоваться с образованием бис-циклопентадиенидов с двучленными мостиками (схема В66). Реакция аналогична пинаконовому восстановлению кетонов. В качестве восстановителя Brintzinger использовал активированный CCl_4 магний [320, 321], однако более мягким и универсальным

восстановителем оказался амальгмированный кальций [322, 323, 324]. Фульвены ряда индена и флуорена аналогичных продуктов димеризации с удовлетворительными выходами не образуют. Метод использовался для получения соединений с двучленными мостиками $-\text{CHRCHR}-$ и $-\text{CRR}'\text{CRR}'-$.

Схема В68. Получение бис-циклопентадиенильных соединений с $-\text{CH}_2-$ -мостиком с использованием б-(диалкиламино)фульвенов [318, 319].

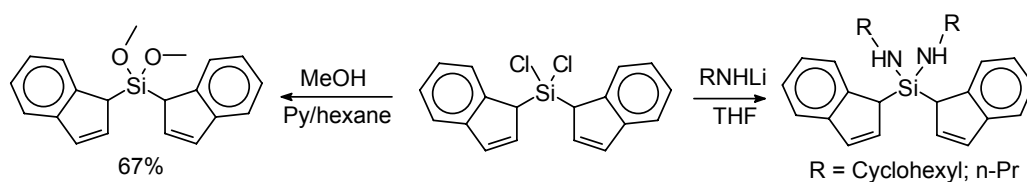


В4.2.2. Специфические методы синтеза лигандов бис-циклопентадиенильного типа, прекурсоров каталитически активных цирконоценов.

В опубликованном нами ранее обзоре¹⁷ содержится практически исчерпывающая информация о методах получения бисциклопентадиенидов различной структуры по состоянию на конец 1996 года. Несмотря на то, что к началу 21 века наметился некоторый сдвиг приоритетов в металлоценовом катализе и связанный с этим "отход" от *анса*-комплексов, работы в области дизайна бис-циклопентадиенильных лигандов продолжались. Одним из наиболее перспективных направлений является модификация лигандов, с целью создания на их основе иммобилизованных металлоценовых катализаторов.

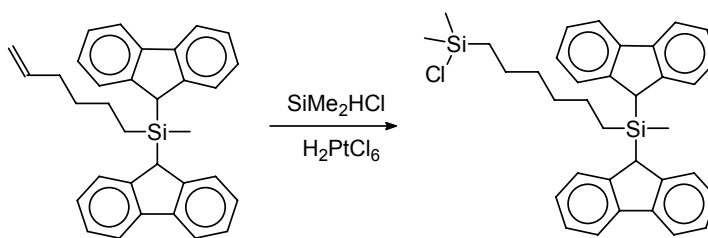
В качестве путей для такой модификации рассматриваются введение в мостик электронодонорных фрагментов (схема В69, [325, 326]), кратных связей с последующим гидросилилированием (схема В70, [327, 328]).

Схема В69. Модификация мостиковых лигандов введением электронодонорных заместителей при мостиковом фрагменте.



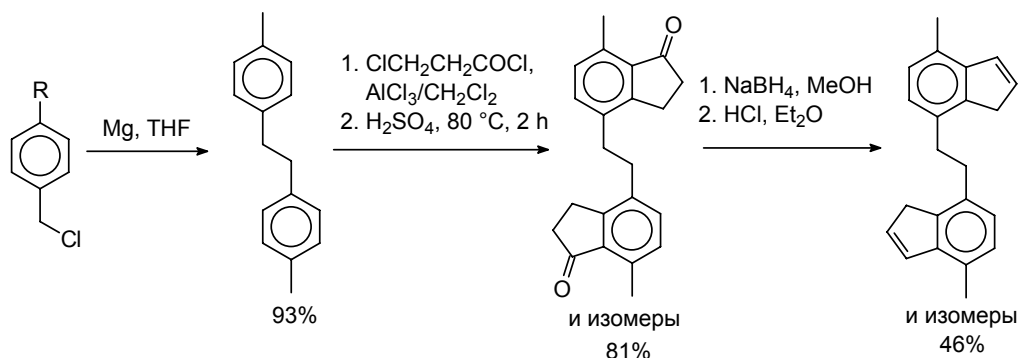
¹⁸ См. Главу 1 настоящей работы.

Схема В70. Гидросилилирование лигандов с алкенильным заместителем в мостиковом фрагменте.



Кроме того, несомненный интерес представляет синтез инденильных и, в меньшей степени, флуоренильных лигандов с локализацией мостика в отличных от "обычного" (1 (3) для индена, 9 для флуорена) положениях. В частности, был получен ряд бис-(4-инденильных) лигандов (схема В71, [141, 142]) металлоцены на основе которых продемонстрировали высокую каталитическую активность.

Схема В71. Синтез бис(4-инденильных) соединений с этиленовым мостиком.



В4.3. СИНТЕЗ МЕТАЛЛОЦЕНОВ 4 ГРУППЫ.

Настоящий раздел посвящен обзору синтетических подходов к каталитически активным прекурсорам металлоценовых катализаторов - преимущественно, *анса*-цирконоценам.

К образованию молекулы *анса*-комплекса могут приводить два принципиально различных пути. Первый основан на использовании мостикового лиганда бис-циклопентадиенильного типа, второй заключается в создании мостикового фрагмента уже в молекуле комплекса. Первый подход является основным, подавляющее большинство известных к настоящему моменту комплексов синтезировано с его использованием; второй подход изучен слабо, и его синтетический потенциал пока еще не раскрыт.

Кроме того, не следует забывать и о возможности модификации органического лиганда в молекуле *анса*-металлоцена. Этот путь к получению известных, а также принципиально новых структурных типов комплексов представляется перспективным, однако также мало исследован.

Анса-цирконоцены (в особенности - дихлорпроизводные циркония (IV)) представляют собой, как правило, термически и фотохимически устойчивые соединения, умеренно чувствительные к гидролизу, что позволяет вести экспериментальную работу с ними без применения

специальной техники, используя стандартные аргон-вакуумные линии и широкий спектр растворителей и реагентов.

Специфика задачи, стоящей перед исследователями, занимающимися дизайном и синтезом *анса*-цирконоценов, обусловлена особенностями геометрии этих соединений. Как уже упоминалось в разделе В2.4, в зависимости от структуры органического лиганда соответствующий цирконоцен может существовать в виде стереоизомеров, различающихся по каталитической активности, вследствие чего возникает необходимость в получении комплексов высокой (более 95%) диастереомерной чистоты. По этой причине, с одной стороны, необходимо стремиться к увеличению суммарного химического выхода смеси стереоизомеров *анса*-комплекса; с другой стороны, привлекательной представляется идея разработки стереоселективных методов синтеза целевых (рацемических) форм.

В4.3.1. Синтез исходя из мостиковых бисциклопентадиенов.

Получение мостиковых лигандов бис-циклопентадиенильного типа является неотъемлемой частью большинства работ, включающих синтез *анса*-цирконоценов. Основным общим методом получения *анса*-цирконоценов является взаимодействие производных щелочных (реже - щелочноземельных) металлов с галогенидом циркония. Помимо производных активных металлов, исследовалось использование олово- и кремнийорганических соединений. Альтернативный метод заключается во взаимодействии непосредственно бисциклопентадиенильного лиганда с активным комплексом циркония - амидом, алкилпроизводным и т.п. Последний подход в ряде случаев приводил к очень хорошим результатам, однако широкого распространения не получил.

Производные щелочных металлов: реакция с $ZrCl_4$. Наиболее очевидный метод синтеза *анса*-комплексов циркония (IV) заключается во взаимодействии соответствующего дилитиевого (реже - дикалиевого или динатриевого) производного с $ZrCl_4$. Считается, что основным побочным процессом, приводящим к снижению выхода целевого соединения, является образование олигомерных структур.

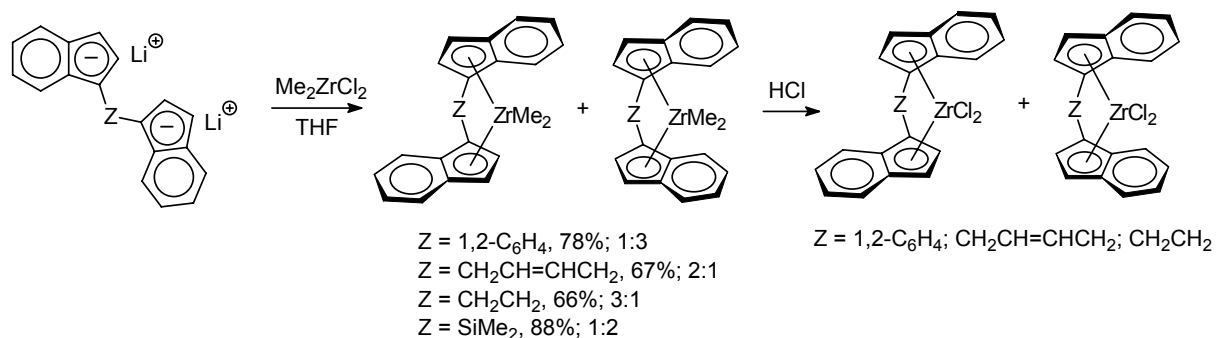
Первые *анса*-цирконоцены исходя из дилитиевых производных бисциклопентадиенов были получены в середине 70-х годов, при этом в качестве растворителя чаще всего использовали тетрагидрофуран (ТНФ). ТНФ - "традиционный" для металлоорганики растворитель, однако его использование в синтезе *анса*-комплексов, как правило, приводит к умеренным выходам целевых продуктов. Одна из причин, по всей видимости, заключается в высокой растворимости в ТНФ как дилитиевого производного лиганда, так и $ZrCl_4(ТНФ)_2$, что влечет за собой необходимость соблюдения принципа разбавления [например, 111] и затрудняет масштабирование методики.

Для увеличения общего выхода *анса*-цирконоценов в настоящее время используют менее полярные растворители, в частности, толуол [133], CH_2Cl_2 [223], эфир [329, 145], пентан [330, 223].

Эффективность использования дикалиевых производных вместо дилитиевых отмечена в работах [331, 135].

Производные щелочных металлов: реакция с ZrCl_2Me_2 . При использовании в реакции с LLi_2 вместо ZrCl_4 получаемого *in situ* комплекса ZrCl_2Me_2 наблюдалось заметное увеличение выхода *анса*-диметилцирконоценов [332]; последние (за исключением $[\text{Ind}_2\text{SiMe}_2]\text{ZrMe}_2$) под действием HCl могут быть количественно превращены в соответствующие дихлорпроизводные (схема В72). Следует отметить, что соотношение диастереомеров, образующихся при реакции LLi_2 с ZrCl_2Me_2 , заметно отличается от соотношения 1:1, характерного для взаимодействия LLi_2 с ZrCl_4 .

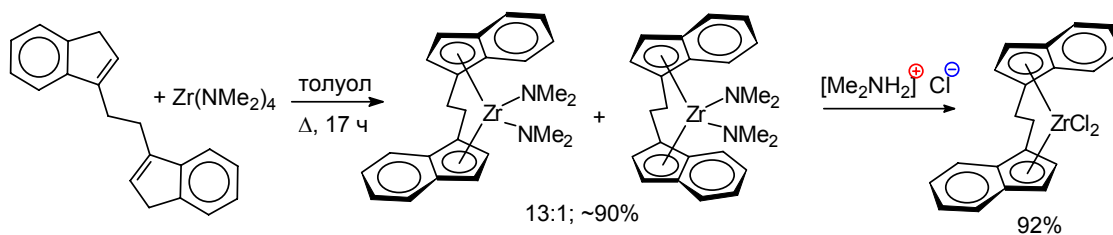
Схема В72. Синтез *анса*-цирконоценов взаимодействием LLi_2 с ZrCl_2Me_2 .



Синтез непосредственно из мостиковых бисциклопентадиенов. Альтернативой реакции металлоорганических производных мостиковых лигандов с галогенидами циркония является взаимодействие собственно лигандов с активными соединениями циркония - амидами, алкилпроизводными и т.п.

Использование $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ в синтезе циклопентадиенильных и инденильных комплексов циркония было впервые предложено Лаппертом в 1968 году [333]. В 1995 году Jordan [334] использовал реакцию для получения *анса*-цирконоценов: было показано, что $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ взаимодействует с 1,2-бис(инденил)этаном с высоким выходом и с преимущественным образованием рацемической формы *анса*-комплекса (схема В73).

[Схема В73](#). Получение $[\text{EBI}]\text{ZrCl}_2$ взаимодействием 1,2-бис(инденил)этана с $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$.



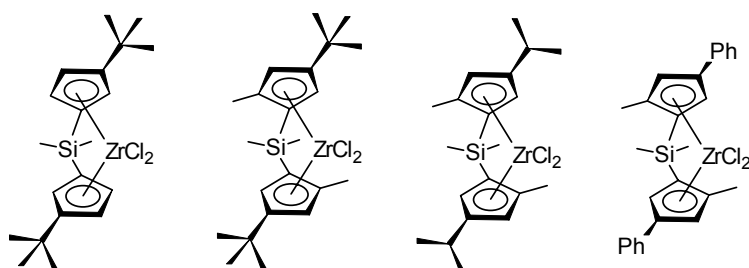
Реакция является обратимой: показано [335], что соотношение *рац*-/*мезо* 13:1 достигается только в присутствии диметиламина (если образующийся амин удалять из реакционной смеси, образуется смесь диастереомеров в соотношении 1:1). Метод эффективен для получения простых бис-инденильных комплексов с CMe_2 и SiMe_2 мостиками [336, 337].

Разделение диастереомеров. Наиболее часто используемым (но далеко не самым эффективным) методом разделения *рац*- и *мезо*-форм является кристаллизация. Устойчивость *анса*-металлоценов падает при переходе от циклопентадиенильных к флуоренильных комплексам, однако проблема разделения диастереомеров для последних неактуальна (симметрия C_1 или C_s). Бис-инденильные *анса*-комплексы по стабильности в растворе занимают промежуточное положение - но именно они представляют наибольший интерес в качестве потенциальных катализаторов стереорегулярной полимеризации. Разделение диастереомеров бис-инденильных *анса*-цирконоценов в большинстве случаев облегчается меньшей растворимостью рацемических форм по сравнению с *мезо*-формами [133, 135].

Так как практический интерес представляют именно рацемические формы *анса*-цирконоценов, поиск путей изомеризации *мезо*-форм в рацематы является задачей с высоким приоритетом.

Ряд исследований был посвящен изучению фотоизомеризации *анса*-цирконоценов. В [338] исследовали воздействие УФ-излучения (ртутная лампа) на ряд бис-циклопентадиенильных комплексов (схема В74) в бензоле или толуоле.

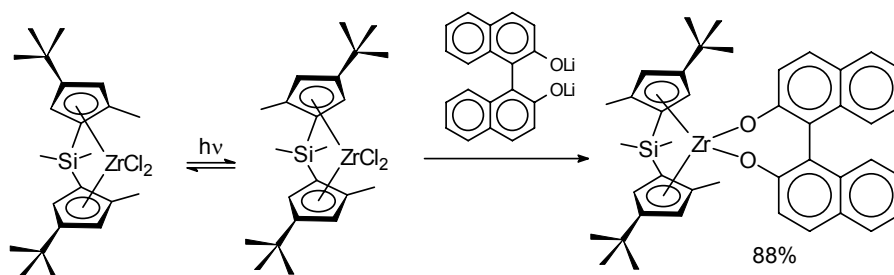
[Схема В74](#). *Анса*-цирконоцены, исследованные в работе [338].



Во всех случаях фотостационарное состояние характеризовалось соотношением *рац*-/*мезо*-, близким к 1:1, однако добавление бинафтолата лития, обладающего избирательной реак-

ционной способностью по отношению к *рац*-формам цирконоценов, позволило эффективно сдвинуть это равновесие (схема В75).

Схема В75. Сдвиг равновесия добавлением бинафтолата [338].



В работе [339] исследовали фотоизомеризацию (ртутная лампа, 366 нм) бис-инденильных комплексов. В таблице В3 приведены соотношения *рац*- и *мезо*-форм для фотостационарного состояния.

Таблица В3. Соотношение *рац*-/*мезо*- для фотостационарного состояния ряда бис-инденильных *анса*-цирконоценов.

Соединение	<i>рац</i> -/ <i>мезо</i> -
$[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-}4,6\text{-}^1\text{Pr}_2\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	0.11
$[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-}4\text{-PhInd})_2]\text{ZrCl}_2$	0.25
$[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Benzindenyl})_2]\text{ZrCl}_2$	0.35
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	1.2
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{-Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	1.6
$[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	1.7
$[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{H}_4\text{-Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	>100

Очевидно, для получения рацемических форм бис-инденильных комплексов использование фотоизомеризации бесперспективно.

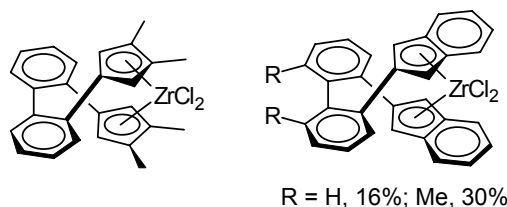
В работе [340] был предложен метод получения чистых *рац*-форм бис-инденильных *анса*-комплексов, заключающийся в многочасовом нагревании смесей *рац*- и *мезо*-форм в диметоксиэтаноле (или других сольватирующих растворителях) в присутствии хлоридов лития или магния. Авторы сообщают, что в этих условиях для ряда бис-инденильных комплексов наблюдается количественное превращение *мезо*-форм в рацематы.¹⁹ Аналогично, изомеризация протекает и в присутствии солей аммония [341] при многочасовом нагревании в THF или толуоле.

¹⁹ Этот метод использован нами в настоящей работе для получения псевдо-*рац*-форм бис-инденильных комплексов, см. раздел 3.2.4.

Наконец, обогащение одной из диастереомерных форм может быть достигнуто частичной деструкцией менее стабильной формы, однако далеко не во всех случаях *мезо*-форма является менее стабильной [342].

Стереоселективный синтез. Структура органического лиганда может быть подобрана таким образом, что становится возможным образование единственной диастереомерно и даже энантиомерно чистой формы *анса*-цирконоцена. Первые работы в этой области были выполнены под руководством Brintzinger и Katz [343], а также Rheingold [138]: взаимодействием с $ZrCl_4$ дилитиевых производных бис-циклопентадиенильных [343] и бис-инденильных [138] лигандов с бифениленовым мостиком были синтезированы диастереомерно чистые цирконоцены; в последнем случае при $R=Me$ образуется единственный энантиомер (схема В76)

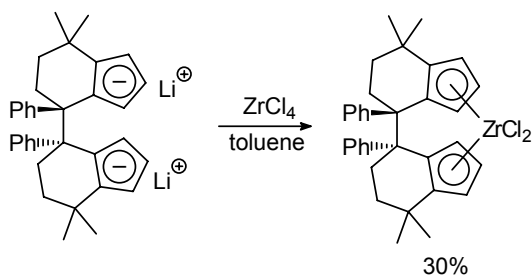
Схема В74. C_2 -симметричные *анса*-цирконоцены с бифениленовым мостиком.



Очевидно, лигандами с бифениленовыми мостиками круг соединений, способных образовывать единственный диастереомер *анса*-цирконоцена, не ограничивается. [344].

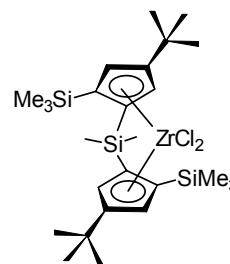
При использовании бис-циклопентадиенильных лигандов, содержащих объемные заместители в α -положении относительно мостика, образованию *мезо*-форм препятствуют стерические факторы. Так, например, в [345] отмечено образование исключительно *рац*-формы стерически затрудненного комплекса (схема В77).

Схема В76. *Анса*-цирконоцены, исследованные в работе [344].

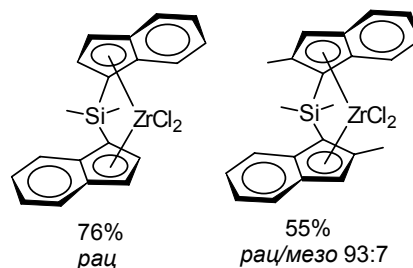


Сообщалось о том, что раце-селективность получения *анса*-цирконоценов увеличивается при использовании вместо $ZrCl_4(THF)_2$ комплекса $ZrCl_4(TMEDA)$ [346] (схема В78).

Схема В77. Единственная стабильная форма *анса*-цирконоцена, содержащего объемный заместитель в α -положении к $-SiMe_3$ -мостику [345].



[Схема В78](#). Общий выход и *раце*-селективность при использовании $ZrCl_4(TMEDA)$ [346].



Наконец, при использовании в качестве субстратов $ZrCl_3(2,4\text{-ди-}i\text{-трет-бутилфенолята})$ и дилитиевого производного $(2\text{-метилбенз[e]инденил})_2SiMe_2$, *раце*-селективность достигала 80% (выход *рац*-формы составил 44%) [347].

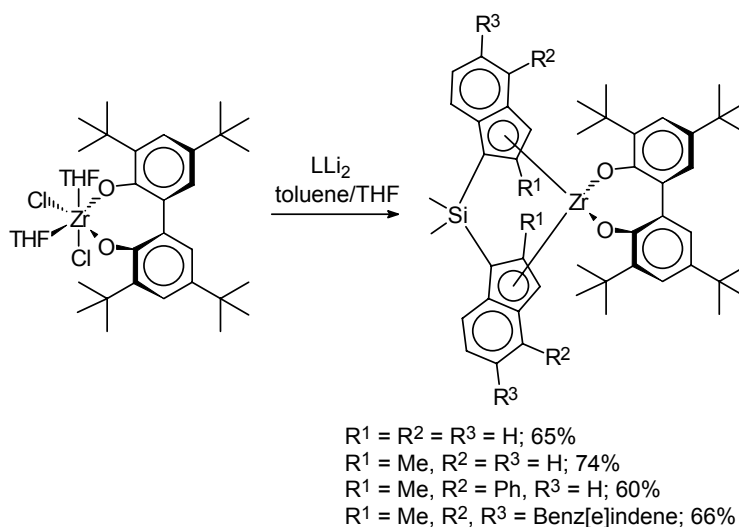
Однако наиболее эффективные *раце*-селективные синтетические подходы к *анса*-цирконоценам основаны на использовании соединений общей формулы $ZrCl_2L$, где L - хелатный лиганд, имеющий выгодную для образования *рац*-формы, "трансоидную" структуру.

В 2001 году Damrau, Brintzinger и сотрудники [348, 349] сообщили об эффективном использовании бифенолятных комплексов (схема В79).

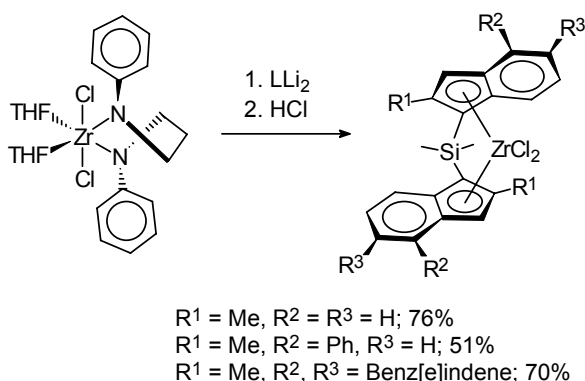
Jordan и сотр. предложили применять для *раце*-селективного синтеза бис-инденильных *анса*-цирконоценов циклический амид $ZrCl_2(PhNCH_2CH_2CH_2NPh)$ [350, 351, 352, 353, 354, 355]. Существенным преимуществом этого метода по сравнению с методом Damrau и Brintzinger является легкость превращения амидных комплексов в *анса*-цирконоцендихлориды (схема В80)

Наконец, наш коллега Lars Kolling для получения 2-метил-4-арилинденильных комплексов предложил использование $ZrCl_2(PhPCH_2CH_2CH_2PPh)$ [356], однако максимальный достигнутый для *рац*- $[(2\text{-Me-4-(}i\text{-tert-BuC}_6\text{H}_4)\text{Indenyl})_2SiMe_2]ZrCl_2$ выход составил лишь 48%.

[Схема В79](#). *Раце*-селективный метод синтеза *анса*-цирконоценов с использованием стерически нагруженных бифенолятов [348, 349].



[Схема B80](#). Раце́мо-селективный метод синтеза *анса*-цирконоценов с использованием $ZrCl_2(PhNCH_2CH_2CH_2NPh)$ [348, 349].

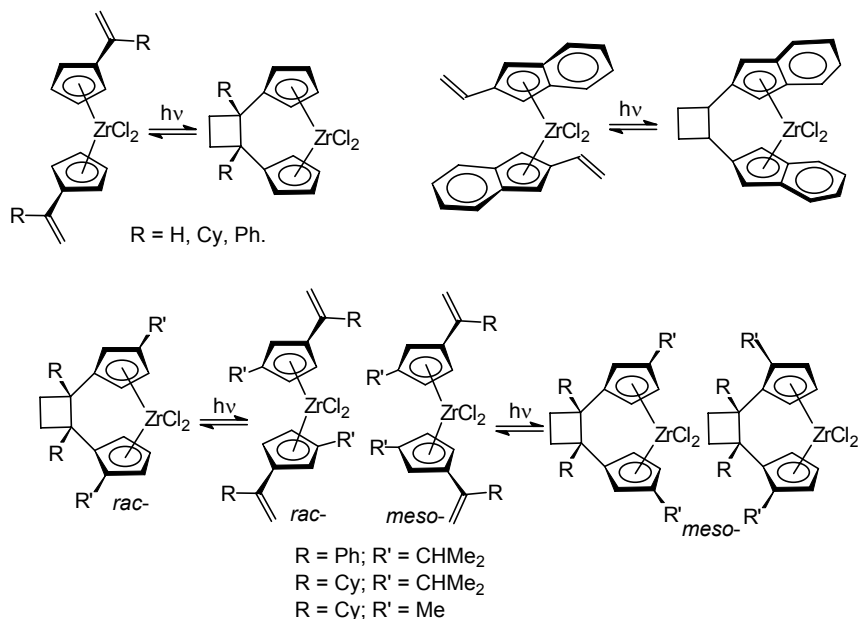


Наконец, наш коллега Lars Kolling для получения 2-метил-4-арилindenильных комплексов предложил использование $ZrCl_2(PhPCH_2CH_2CH_2PPh)$ [356], однако максимальный достигнутый для *рац*- $[(2-Me-4-(tert-BuC_6H_4)Indenyl)_2SiMe_2]ZrCl_2$ выход составил лишь 48%.

В4.3.2. Внутримолекулярные реакции цирконоценов, приводящие к образованию мостикового фрагмента.

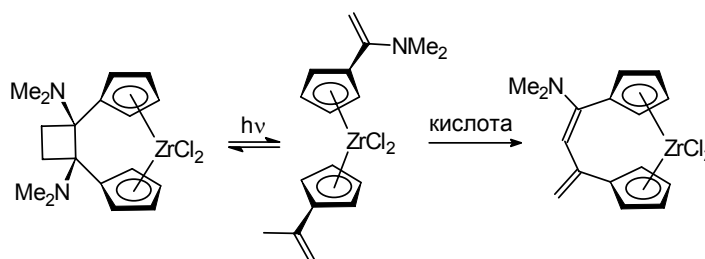
Один из подходов, изложенный в ряде работ группы под руководством Erker, использует внутримолекулярную реакцию [2+2] циклоприсоединения в 1,1'-бис(алкенил)цирконоценах. Исходные соединения могут быть легко получены взаимодействием анионов замещенных фульвенов с $ZrCl_4$. Продукты этой реакции в случае дизамещенных циклопентадиенов представляют собой смеси *рац*- и *мезо*-форм. В некоторых случаях эти формы удается разделить. При УФ-облучении бис(алкенил)цирконоцены превращаются в *анса*-комплексы [122, 123, 357] (схема B81).

[Схема B81](#). [2+2] фотоциклизация алкенил-замещенных сэндвичевых комплексов в *анса*-цирконоцены.



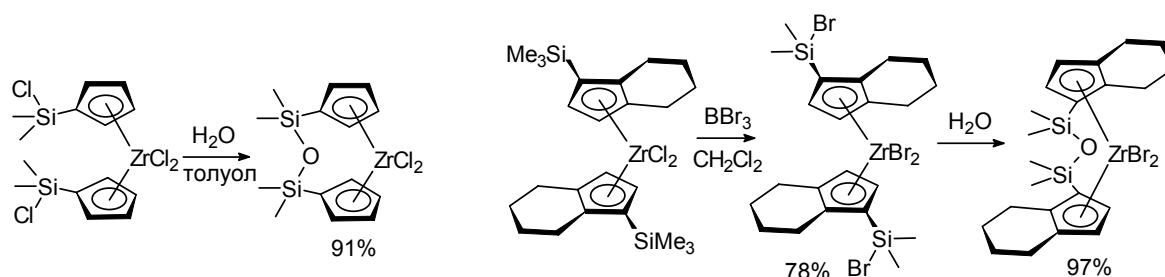
В ту же реакцию способны вступать и диметиламиноэтилен-замещенные цирконоцены [358] (схема В82), однако димеризация этих соединений преимущественно протекает по механизму реакции Манниха и приводит к *анса*-цирконоценам с трехчленным мостиком; присутствие каталитических количеств кислот Льюиса сильно ускоряет последнюю реакцию [359, 360, 361](схема В82).

Схема В82. Диметиламиноэтилен-замещенные сэндвичевые комплексы: [2+2] фотоциклизация и внутримолекулярная реакция Манниха, приводящие к *анса*-цирконоценам.



Представляющие теоретический интерес циклопентаденильный [362] и тетрагидроинденильный [363] *анса*-цирконоцены с трехчленным тетраметилдисилоксановым мостиком были получены с высокими выходами гидролизом SiMe_2X -замещенных комплексов (схема В83).

Схема В83. Синтез *анса*-цирконоценов с тетраметилдисилоксановым мостиком гидролизом $-\text{SiMe}_2\text{X}$ -замещенных сэндвичевых комплексов.

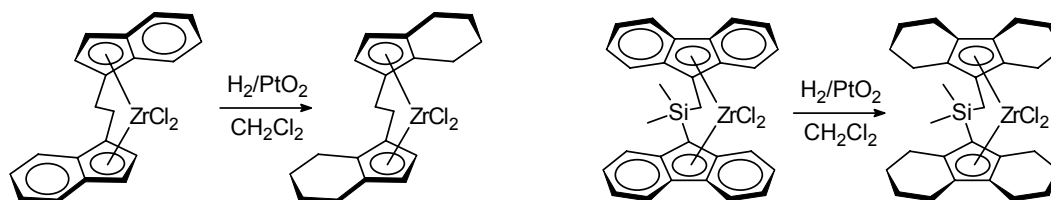


Следует также упомянуть и рассмотренные в разделе В3.2.1 (схема В36) металлоцены с донорно-акцепторными мостиками [125, 126, 127].

В4.3.3. Модификация органического лиганда в молекуле *анса*-комплекса циркония (IV).

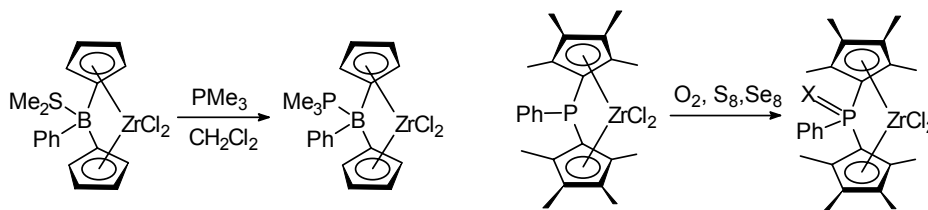
Пожалуй, наиболее известной реакцией рассматриваемой группы является гидрирование шестичленных ароматических колец в инденильных [9, 364, 331, 365] и флуоренильных [366, 367, 308] комплексах (Схема В84). Удовлетворительные выходы продуктов отмечены только для *анса*-цирконоценов с двучленными (C_2 и C-Si) мостиками.

Схема В84. Примеры получения тетрагидроинденильного [9] и октагидрофлуоренильного [367] *анса*-цирконоценов.



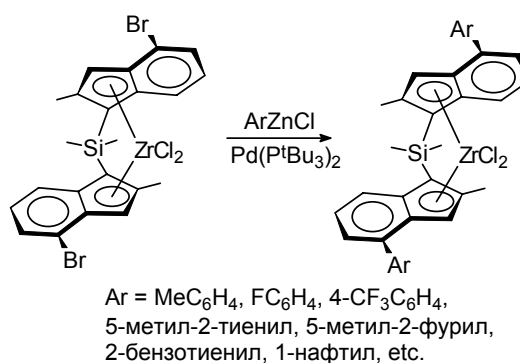
Наличие реакционноспособного (в особенности - акцепторного, В [118] или Р (III) [368]) гетероатома в мостике позволяет проводить модификацию последнего (схема В85), приводящую к изменению каталитических свойств *анса*-цирконоценов.

Схема В85. Примеры модификация мостиковой группы *анса*-цирконоценов, содержащей акцепторный гетероатом.



Модификации цирконоценов, содержащих атомы галогена в качестве заместителей в лигандах инденильного или флуоренильного типа, были посвящены исследования, выполненные группой под руководством А. З. Воскобойникова [369]. С использованием палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания ими были синтезированы представители различных структурных типов каталитически активных комплексов, в частности, аналоги комплекса Шпалека (исходя из 2-метил-4-броминденильных *анса*-цирконоценов, схема В86).

Схема В86. Синтез бис(2-метил-4-арилинденильных) *анса*-цирконоценов с -SiMe₂- мостиком исходя из 4-бромпроизводных по реакции Негиши.



С очевидностью важными с точки зрения практического использования являются суппортирование или иммобилизация металлоценов с целью создания каталитических систем, сочетающих в себе гетерогенность и моноцентровость - иными словами, технологичность и "металлоценовые" характеристики образующихся полимеров. Вопросам суппортирования и

иммобилизации посвящен ряд обзоров [370, 371, 372, 373]. Одним из эффективных методов иммобилизации является сополимеризация алкенил-замещенных металлоценов; существенный вклад в развитие этой темы был сделан под руководством Н. Alt [261, 301, 306, 374].

Глава 1.

АНСА-ЦИРКОНОЦЕНЫ С ОДНОЧЛЕННЫМ УГЛЕРОДНЫМ МОСТИКОМ .

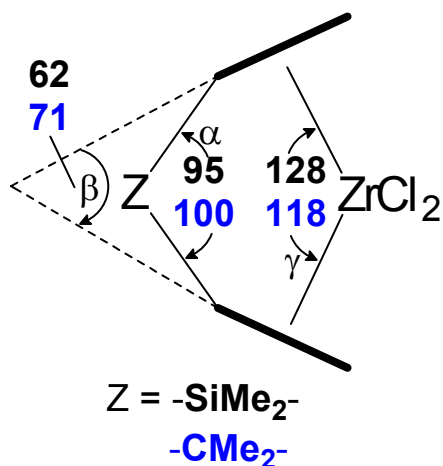


Рисунок 1.1. Основные структурные параметры простейших анса-цирконоценов.

Как было отмечено во вводной части настоящей работы, одним из ключевых факторов, влияющих на геометрию анса-комплекса, является природа мостика, связывающего циклопентадиенильные кольца, определяющая общую геометрию металлоцена. Это утверждение можно проиллюстрировать, сравнив основные структурные параметры простейших бис-инденильных анса-цирконоценов, содержащих $-\text{SiMe}_2-$ и $-\text{CMe}_2-$ мостиковые группы (рисунок 1.1). В цирконоcene с $-\text{CMe}_2-$ мостиком угол между циклопентадиенильными кольцами на 10° больше, и в то же время величина угла Cep-Zr-Cep на 10° меньше наблюдаемой для комплексов с $-\text{SiMe}_2-$ мостиком. Совокупность этих факто-

ров приводит к большей "открытости" атома циркония в C_1 -мостиковых комплексах. На момент начала настоящей работы вопрос о каталитических свойствах замещенных анса-цирконоценов с одночленным углеродным мостиком, представляющих собой отдельный класс комплексов со специфической геометрией, оставался открытым в силу немногочисленности синтезированных соединений. Для того, чтобы дать на него ответ, необходимо было разработать общий метод синтеза C_1 -мостиковых замещенных бис-циклопентадиенильных, бис-инденильных лигандов и цирконоценов на их основе - новой структурной группы C_2 -симметричных металлоценов.

1.1. ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛИДЕНБИСЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ И АЛКИЛИДЕНБИСИНДЕНОВ.

Известные к моменту начала настоящей работы бисциклопентадиены с алкилиденовыми мостиками, нашедшие применение в синтезе анса-цирконоценов, были получены взаимодействием литиевых или натриевых производных различных циклопентадиенов (инденов, флуоренов) с соответствующими фульвенами [18, 311, 375]. Реакции протекают гладко и с высокими выходами только в случае несимметричных соединений (к примеру, при взаимодействии литиевых производных флуоренов с фульвенами ряда циклопентадиена) и не могут быть эффективно использованы при получении симметричных бис-циклопентадиенильных и бис-инденильных лигандов по причине умеренных выходов целевых продуктов. Кроме того, затруднено и масштабирование синтеза, обусловленное необходимостью использования литийорганических соединений для депротонирования замещенных циклопентадиенов, инденов или флуоренов.

Ранее было показано, что циклопентадиен [376], а также инден и флуорен [377] *в принципе способны* в присутствии оснований взаимодействовать с альдегидами и кетонами, образуя бис-циклопентадиенильные (инденильные, флуоренильные) соединения с алкилиденовыми мостиками. В описанных случаях выходы целевых продуктов были низкими, препаративного значения методы не имели.

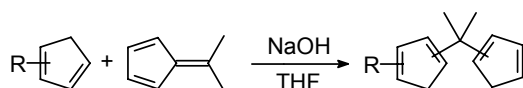
Предпринятое нами исследование ставило целью разработку общего метода синтеза замещенных алкилиденбисциклопентадиенов и их аналогов. Приступая к работе, мы исходили из следующих предпосылок:

1. Кислотность циклопентадиенов в апротонных растворителях соизмерима с кислотностью воды: так, циклопентадиены и инден с высокими выходами алкилируются в условиях межфазного катализа [156].
2. Фульвены получают из циклопентадиенов взаимодействием последних с карбонильными соединениями в присутствии оснований [198, 197], что позволяет сделать вывод о принципиальной возможности получения целевых бис-циклопентадиенильных соединений с высокими выходами непосредственным взаимодействием циклопентадиенов с карбонильными соединениями: следует лишь найти оптимальные условия для проведения реакции.

Исходя из первой предпосылки, мы предположили, что вместо циклопентадиенидов щелочных металлов для реакции с фульвенами можно использовать собственно циклопентадиены. С учетом того, что циклопентадиениды натрия и калия могут быть получены взаимодействием циклопентадиена с NaOH или KOH в тетрагидрофуране (THF) , [378], мы начали исследование с изучения возможности использования этой двухфазной системы.

Оказалось, что при реакции циклопентадиена, алкилциклопентадиенов и индена с 6,6-диметилфульвеном в системе NaOH/THF с удовлетворительными выходами образуются соединения с метилэтилиденовым мостиком (схема 1.1).

Схема 1.1. Взаимодействие 6,6-диметилфульвена с циклопентадиенами и инденом.

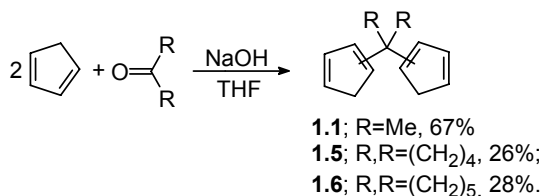


- 1.1; R = H, 82%
 1.2; R = Me, 31%;
 1.3; R = *t*-Bu, 36%;
 1.4; CpR = 1-инденил, 42% .

Принимая во внимание второе соображение, представлялось перспективным исследовать реакцию ряда замещенных циклопентадиенов и инденов с ацетоном и другими карбонильными соединениями в различных системах основание/растворитель с целью получения бис-циклопентадиенильных соединений, минуя стадию выделения соответствующих фульвенов.

Первоначально мы показали, что реакция ацетона с двумя эквивалентами циклопентадиена в системе NaOH/THF приводит к получению 2,2-бис(циклопентадиенил)пропана **1.1** с удовлетворительным (67%) выходом. Аналогично ацетону реагировали также циклопентанон и циклогексанон, образуя соединения **1.5** и **1.6** (схема 1.2).

Схема 1.2. Взаимодействие циклопентадиена с кетонами в системе NaOH/THF.



В то же время, использованная для получения **1.1-1.6** система (NaOH/THF) оказалась неэффективной при проведении реакции между карбонильными соединениями и замещенными циклопентадиенами, а также инденом. Поэтому было предпринято специальное исследование с целью поиска системы основание/растворитель для достижения поставленной цели: разработки общего одностадийного метода получения широкого круга бис-циклопентадиенильных и бис-инденильных соединений с одночленным углеродным мостиком.

Мы предположили, что использование вместо THF бидентатного растворителя - диметоксиэтана - позволит решить проблему вследствие увеличения основности MOH за счет более эффективной сольватации катиона щелочного металла. В результате серии экспериментов на примере пары инден-ацетон была найдена система KOH/диметоксиэтан (DME), в которой образование соответствующего бис-инденильного соединения - 3-[1-(1*H*-инден-3-ил)-1-метилэтил]-1*H*-индена **1.7** протекало с удовлетворительным выходом (71%). Следует отметить, что при использовании NaOH в том же растворителе выход **1.7** не превышает 30%.

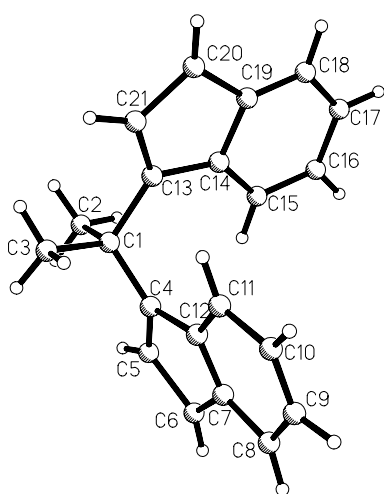


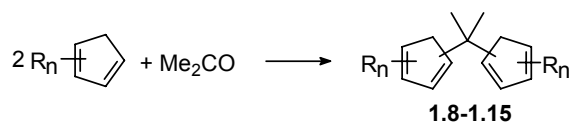
Рисунок 1.2. Молекулярная структура 2,2-бис((1*H*)инден-3-ил)пропана **1.7**.

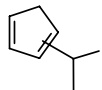
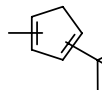
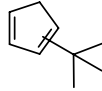
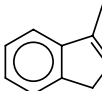
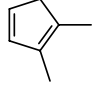
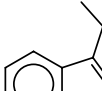
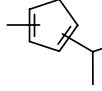
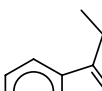
Строение бис-инденильного соединения было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Молекулярная структура изображена на рисунке 1.2. Величины длин связей и валентных углов в молекуле **1.7** соответствуют ожидаемым; некоторый интерес представляет лишь кристаллическая структура: элементарная ячейка имеет группу симметрии $A_{21}/222$ и включает 8 структурно-независимых молекул.

Было показано, что система KOH/ DME может быть использована в синтезе широкого круга соединений с метилэтиленовым мостиком: так, взаимодействием с ацетоном различных замещенных циклопентадиенов и инденов были получены ранее неизвестные углеводороды **1.8-1.15** общей формулы

$\text{Cr}^\# \text{CMe}_2 \text{Cr}^\#$, где $\text{Cr}^\#$ -замещенный циклопентадиен или инден (см. таблицу 1.2).

Таблица 1.2. Взаимодействие замещенных циклопентадиенов и инденов с ацетоном (KOH/DME, соотношение реагентов 2:1, $\sim 80^\circ \text{C}$).



Продукт реакции	Исходный циклопентадиен (инден) CrR_n ¹⁾	Время р-ции, ч.	Выход ²⁾	Продукт реакции	Исходный циклопентадиен (инден) CrR_n ¹⁾	Время р-ции, ч.	Выход ²⁾
1.8		2	44	1.12		4	60
1.9		2	39	1.13		3	65
1.10		4	43	1.14		4	62
1.11		4	43	1.15		4	48

¹⁾Исходные замещенные циклопентадиены и индены представляют собой смеси изомеров по положению двойных связей;

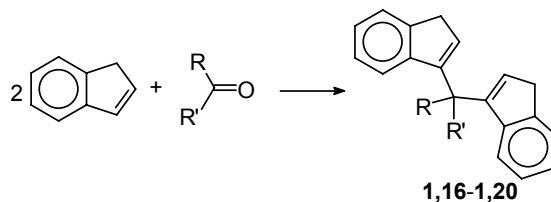
²⁾Продукты выделены и спектрально охарактеризованы в виде дилитиевых производных.

Также было исследовано взаимодействие индена с различными карбонильными соединениями. Было установлено, что гладко и с удовлетворительными выходами реакция протекает только с незатрудненными кетонами; некоторые альдегиды также вступают в реакцию. В результате были получены новые бис-инденильные лиганды **1.16-1.20** с одночленными углеродными мостиками. Затрудненные кетоны - ацетофенон, метилизопропилкетон, бензофенон, пинаколин и дициклопропилкетон - целевых продуктов не образовывали, причем в двух последних случаях не были выделены даже соответствующие фульвены (результаты экспериментов приведены в таблице 1.3).

Соединения **1.1-1.6** и **1.8-1.15** представляют собой смеси изомеров по положению двойных связей. Интерпретация их спектров ЯМР в ряде случаев затруднительна. Для подтвержде-

ния структуры, а также для дополнительной очистки были приготовлены дилитиевые производные **1.2a**, **1.3a**, **1.8a-1.15a**. Было установлено, что дилитиевое производное **1.2a** представляет собой смесь изомеров по положению метильной группы в соотношении 55:45; **1.3a**, **1.8a-1.15a** являются индивидуальными.

Таблица 1.3. Взаимодействие индена с различными карбонильными соединениями (соотношение реагентов 2:1, ~80 °С).



Продукт реакции	Кетон	Время р-ции, ч	Выход, %	Продукт реакции	Кетон	Время р-ции, ч	Выход, %
1.16		2	62	1.19		3	73
1.17		2	76	реакция не идет		6	-
1.18		2	68	1.20		5	60
		4	17			4	80
реакция не идет		6	-			4	82

1.2. ПОБОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ С АЦЕТОНОМ. ОБЩИЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ.

1.2.1. Реакция 1,3-диметил циклопентадиена и 1-метил-3-фенилциклопентадиена с ацетоном.

Выше было отмечено, что при проведении реакции между ацетоном и 1,3-дизамещенными циклопентадиенами в системе KOH/DME в случае 1-метил-3-изопропил- и 1-метил-3-трет-

бутилциклопентадиена образуются целевые *бис*-циклопентадиенильные соединения с метилэтилиденным мостиком.

Однако как 1,3-диметил-, так и 1-метил-3-фенилциклопентадиен в тех же условиях реагируют с образованием других продуктов. 1,3-Диметилциклопентадиен образует сложную смесь, единственным выделяемым перегонкой в вакууме компонентом является спиросоединение **1.21**. (схема 1.3), бис-циклопентадиенильное соединение с 1-метилэтилиденным мостиком не образуется. Аналогичный **1.21** продукт **1.22** является, напротив, основным (60%) при взаимодействии с ацетоном 1-метил-3-фенилциклопентадиена (схема 1.3).

Схема 1.3. Образование спиросоединений при реакции 1,3-дизамещенных циклопентадиенов с ацетоном.

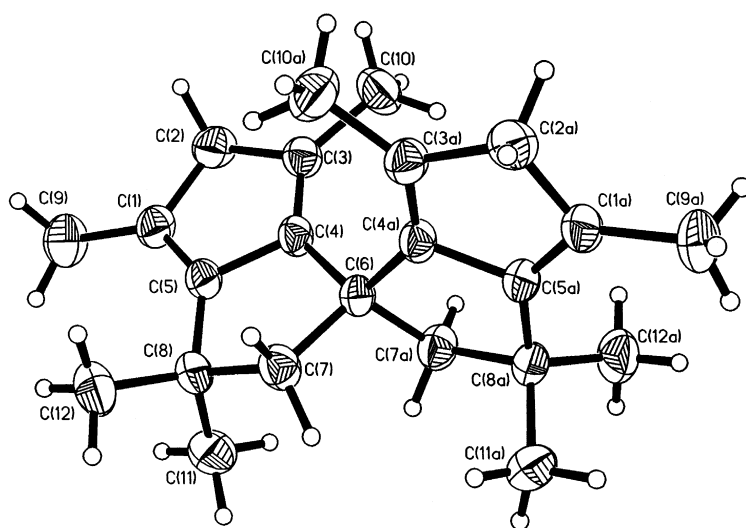
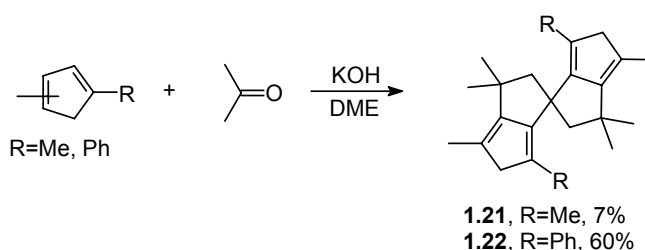


Рисунок 1.3. Молекулярная структура соединения **1.21**.

Строение соединения **1.21** было доказано методом рентгеновского структурного анализа (пространственная группа $C_{2/c}$, $Z = 4$). Молекулярная структура приведена на рисунке 1.3. Молекула представляет собой спироциклическую систему; ненасыщенное кольцо является плоским, насыщенное кольцо имеет конформацию конверта, в котором атом C(7) выведен из плоскости.¹⁷

Для объяснения образования **1.21** и **1.22** нами было выдвинуто предположение о том, что в условиях катализа основанием ацетон вступает в альдольно-кетоновую реакцию, частично тримеризуясь, а образовавшийся в результате *форон* реагирует с дизамещенными циклопентадиенами с образованием спиросоединений.

Для подтверждения этой гипотезы мы решили исследовать взаимодействие различных циклопентадиенов с *фороном* в стандартных условиях (KOH/ДМЕ).

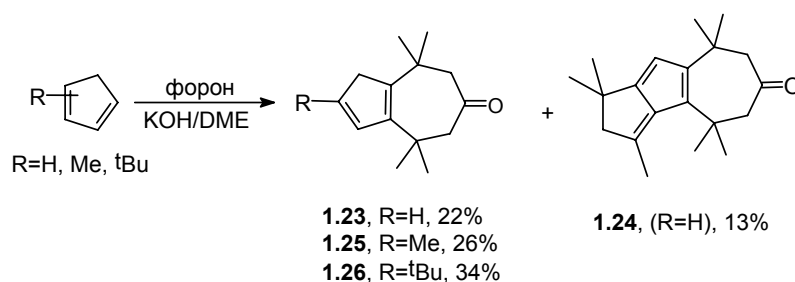
¹⁷ Величины длин связей и валентных углов **1.21** приведены в таблице П1 Приложения 1.

1.2.2. Взаимодействие форона с различными циклопентадиенами.

Было изучено взаимодействие форона со следующими циклопентадиенами: незамещенным циклопентадиеном, метилциклопентадиеном, *трет*-бутилциклопентадиеном, 1,3-диметилциклопентадиеном и 1-метил-3-фенилциклопентадиеном. Было установлено, что:

- 1,3-Диметилциклопентадиен и 1-метил-3-фенилциклопентадиен (которые, реагируя с ацетоном, образуют спиросоединения **1.21** и **1.22**) при взаимодействии с фороном также образуют **1.21** и **1.22**, соответственно. Однако выходы этих продуктов реакции являются очень низкими, не более 5-10% (согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H).
- Незамещенный циклопентадиен, метилциклопентадиен и *трет*-бутилциклопентадиен, взаимодействуя с фороном, в качестве основного продукта реакции образуют кетоны **1.23**, **1.25** и **1.26**, соответственно. Побочным продуктом реакции форона с незамещенным циклопентадиеном является соединение **1.24** (схема 1.4).

Схема 1.4. Взаимодействие циклопентадиена и монозамещенных циклопентадиенов с фороном.



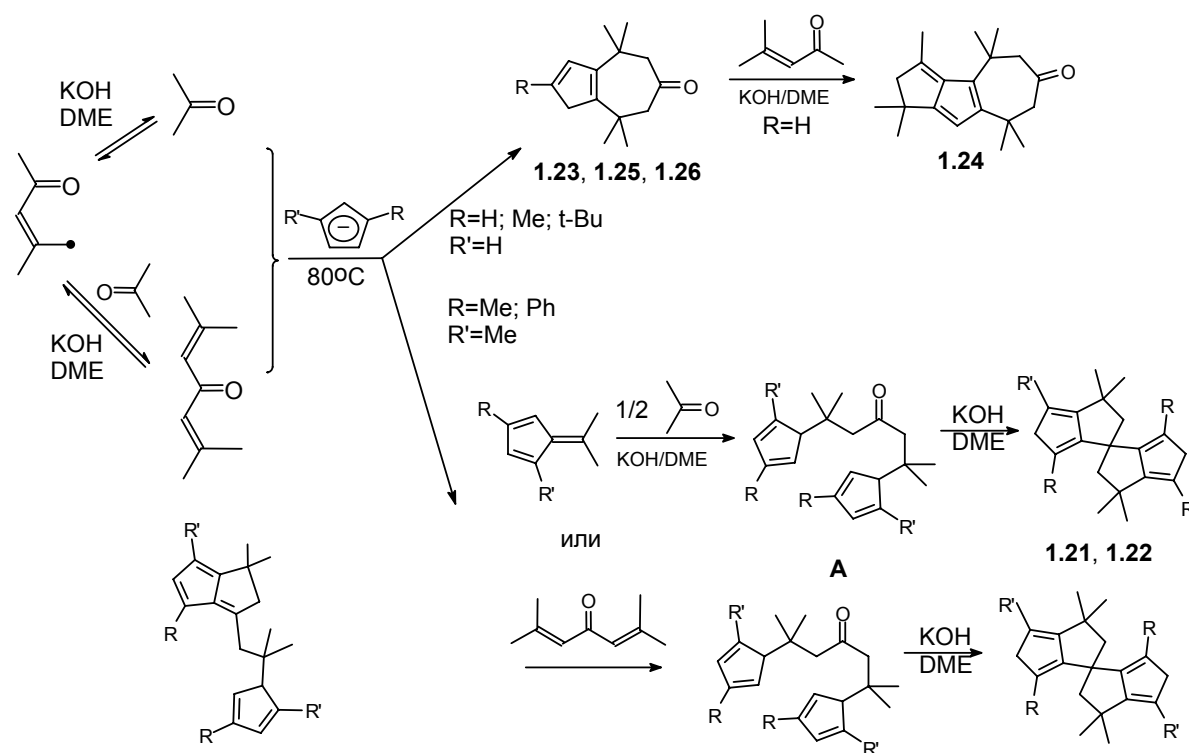
- При анализе продуктов взаимодействия незамещенного и монозамещенных циклопентадиенов с фороном заметных количеств спиросоединений, подобных **1.21** и **1.22**, *не обнаружено*.

Таким образом, нами было показано, что процесс взаимодействия циклопентадиенов с ацетоном является более сложным, чем предлагалось ранее. Предполагаемый механизм представлен на схеме 1.5. Очевидно, что как ацетон, так и форон, находясь в сильноосновной системе KOH/ДМЕ, по механизму альдольной конденсации или ретроальдольной реакции достаточно быстро превращаются в равновесную смесь: *ацетон* + *окись мезитила* + *форон*. Именно поэтому и образуется соединение **1.24** - формальный продукт реакции гексагидроазуленона **1.23** с окисью мезитила.

Незамещенный и монозамещенные циклопентадиены ($\text{R}'=\text{H}$) взаимодействуют с фороном достаточно быстро. Частичное разложение форона на ацетон и мезитилоксид не успевает реализоваться, и продукты **1.23**, **1.25**, **1.26** образуются с удовлетворительными выходами. В то же время, 1,3-дизамещенные циклопентадиены в силу стерических факторов образуют интермедиаты типа **A**, которые далее превращаются в спиросоединения **1.21** и **1.22**. По всей видимо-

сти, первый путь образования **A** (через промежуточное образование фульвенов, с последующим их взаимодействием с ацетоном) является предпочтительным; аргументом в пользу такого предположения является низкий выход **1.22** при реакции 1-метил-3-фенилциклопентадиена непосредственно с фороном (второй возможный путь образования **A**). Реакции с фороном также, по-видимому, препятствуют стерические факторы, вклад которых для 1,3-дизамещенных циклопентадиенов является существенным по сравнению с незамещенным циклопентадиеном и монозамещенными циклопентадиенами. Этими же стерическими факторами, видимо, обусловлено и практически полное отсутствие бис-циклопентадиенильных соединений с CMe_2 мостиком в реакционных смесях 1,3-диметилциклопентадиен (1-метил-3-фенилциклопентадиен) + ацетон / основание. Так как данные ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии не являются исчерпывающим доказательством строения соединения **1.23**, было предпринято его рентгеноструктурное исследование.

Схема 1.5. Взаимодействие циклопентадиенов с фороном: предполагаемый механизм реакции.



Кристаллы **1.23** моноклинные (пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$). Молекулярная структура соединения изображена на рисунке 1.4.¹⁸ В молекуле реализуется скрученная конформация семичленного кольца. Заметных отклонений длин связей и углов между связями от ожидаемых не обнаружено.

¹⁸ Величины углов и длин связей представлены в таблице П2 Приложения 1

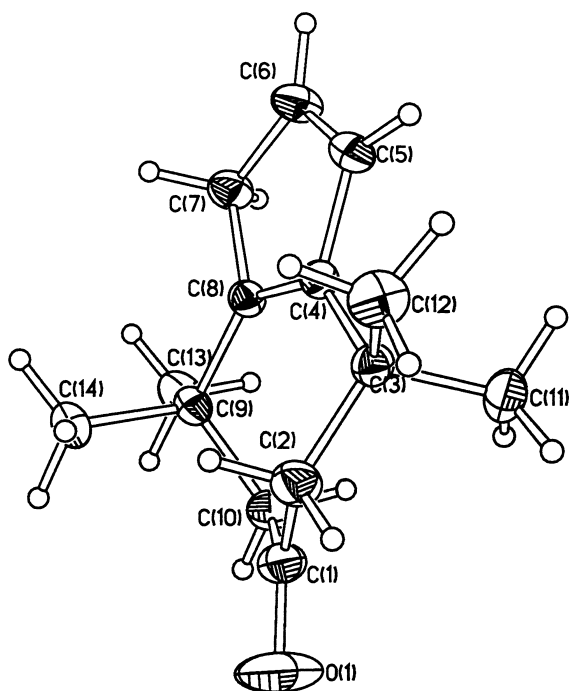


Рисунок 1.4. Молекулярная структура 1.23.

1.2.3. Синтез 1-метилэтилиденбис(1,3-диметилциклопентадиена) и (1-метил-3-фенилциклопентадиена).

Для проверки предположения о том, что образованию бис-циклопентадиенильных соединений исходя из 1,3-дизамещенных циклопентадиенов и ацетона препятствует протекание конкурирующей реакции между соответствующими фульвенами и образованным ацетоном енолят-анионом, нами было принято решение использовать для получения целевых продуктов взаимодействие между 1,3-диметил- или 1-метил-3-фенилциклопентадиеном и соответствующими фульвенами.

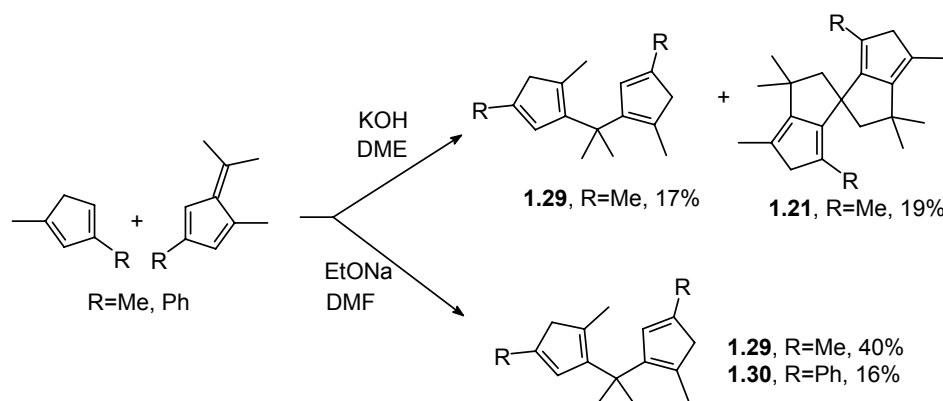
Фульвены **1.27** и **1.28** были получены взаимодействием соответствующих циклопентадиенов с ацетоном в спирте в присутствии слабого основания - пирролидина (общая методика описана в работах [198, 201]). Однако реакции требовали длительного времени (1-3 дня), в результате чего выход продукта в первом случае оказался умеренным вследствие протекания процессов димеризации и полимеризации исходного 1,3-диметилциклопентадиена (схема 1.6).

Схема 1.6. Получение 1,3-дизамещенных фульвенов.



При взаимодействии 1,3-диметилциклопентадиена с фульвеном **1.27** в системе KOH/DME мостиковое соединение **1.29** образовывалось, однако его выход был низким (17%), и наряду с ним в соотношении приблизительно 1:1 образовывалось спиросоединение **1.21**. В то же время в системе EtONa/DMF как 1,3-диметилциклопентадиен, так и 1-метил-3-фенилциклопентадиен гладко вступали в реакцию с соответствующими фульвенами **1.27** и **1.28**, образуя целевые бис-циклопентадиенильные мостиковые соединения **1.29** и **1.30**, при этом присутствия спиросоединений в реакционных смесях отмечено не было (схема 1.7).

Схема 1.7. Образование CMe₂-мостиковых соединений исходя из 1,3-диметил- и 1-метил-3-фенилциклопентадиена.

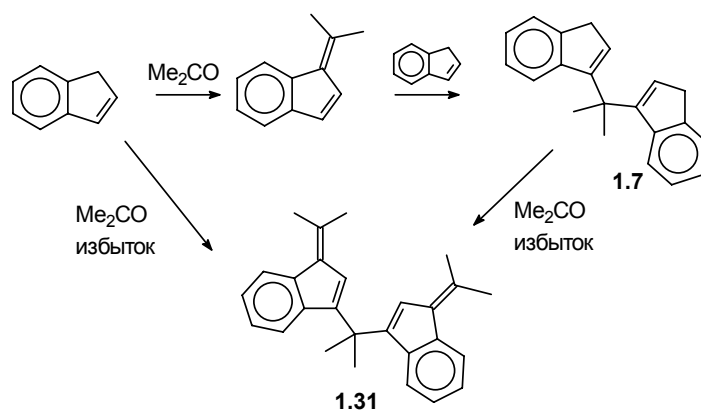


Увеличение выхода соединений **1.29** и **1.30** при использовании системы EtONa/DMF является еще одним подтверждением предложенного механизма образования спиросоединений, т.к. отсутствие воды в этой системе исключает протекание побочных реакций, обусловленных образованием равновесной смеси фульвен \rightleftharpoons [циклопентадиен + ацетон].

1.3. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2-БИС(ИНДЕНИЛ)ПРОПАНА.

Мы также показали, что в системе KOH/DME возможна и дальнейшая функционализация 2,2-бис(инденил)пропана. Так, **1.7** гладко реагирует с ацетоном в присутствии оснований с образованием дифульвена **1.31**. Интересно, что тот же дифульвен **1.31** может быть получен и непосредственно из индена и ацетона при введении в реакцию избытка последнего (схема 1.8).

Схема 1.8. Взаимодействие индена с ацетоном.



Строение углеводорода **1.31** подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Заметных отклонений длин связей и углов между атомами от ожидаемых не найдено. Пространственная группа тривиальна ($P2_1/a$), $Z=4$. Молекулярная структура приведена на рисунке 1.5.

Учитывая доступность соединений **1.7** и **1.31**, мы приняли решение рассмотреть альтернативные пути к углеводородам **1.13-1.15**, заключающиеся в:

- алкилировании дилитиевого производного **1.7** и
- нуклеофильном присоединении к дифульвену **1.31** (для получения **1.14** и **1.15**).

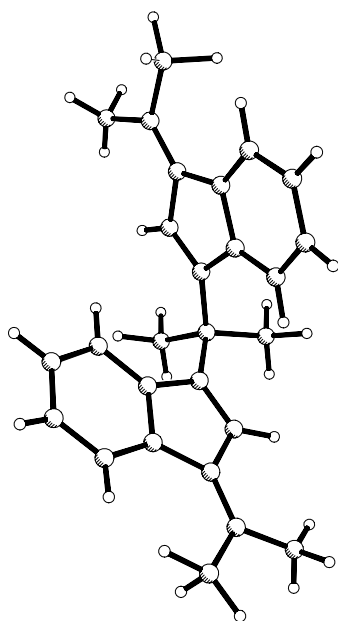
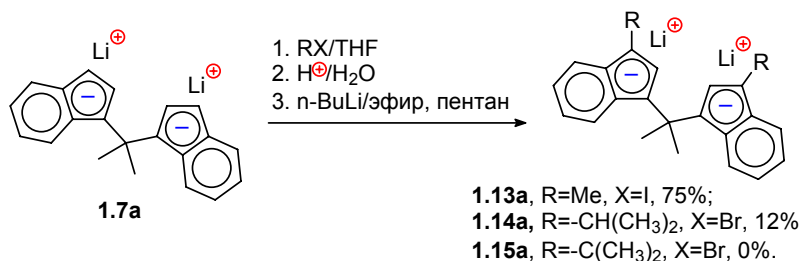


Рисунок 1.5. Молекулярная структура 1.31.

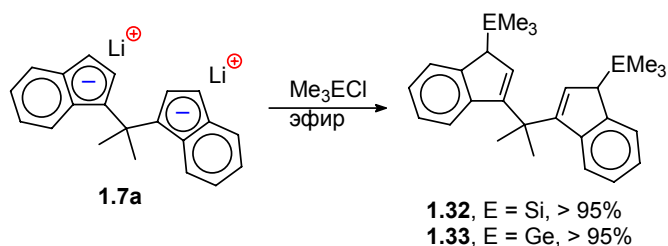
Было показано, что первым методом с высоким выходом можно получить только **1.13**, выход изопропильного аналога **1.14** составляет 12%, а **1.15** не образуется вообще (схема 1.9).

Схема 1.9. Алкилированием дилитиевого производного **1.7a**.



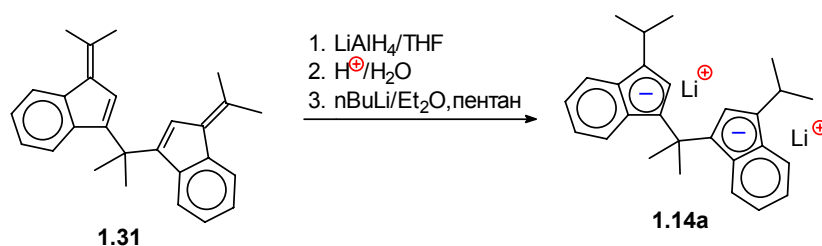
Соединения с SiMe₃- и GeMe₃- заместителями (соответственно **1.32** и **1.33**) аналогично **1.13** были получены исходя из дилитиевого производного **1.7a** с хорошими выходами (схема 1.10).

Схема 1.10. Взаимодействие дилитиевого производного **1.7a** с Me₃ECl (E = Si, Ge).



При поиске альтернативного подхода к **1.14** и **1.15** было изучено взаимодействие **1.31** с LiAlH₄ и MeLi. Было найдено, что кипячение **1.31** с LiAlH₄ приводит к образованию **1.14** (выделен в виде дилитиевого производного **1.14a**) (схема 1.11).

Схема 1.11. Восстановление дифульвена **1.31** алюмогидридом лития.



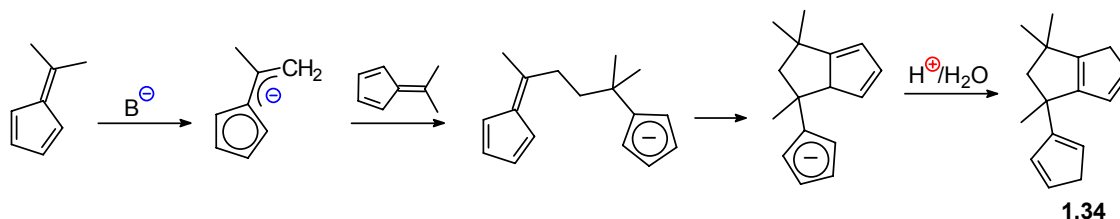
Неожиданной оказалась инертность **1.31** по отношению к LiMe: соединение *не реагировало даже при кипячении в THF в течение нескольких часов*.

Таким образом, метилированный бис-инден **1.13** предпочтительнее всего получать алкилированием дилитиевой соли **1.7a**, изопропильное производное **1.14** - исходя из дифульвена **1.31**, а *трет*-бутильное производное **1.15** - только конденсацией *трет*-бутилиндена с ацетоном.

1.4. ДИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ФУЛЬВЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ.

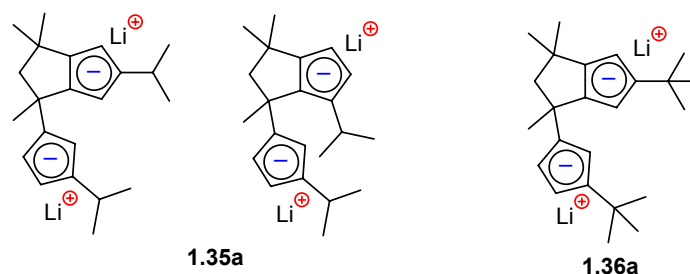
Димеризация 6,6-диметилфульвена в присутствии оснований с образованием бис-циклопентадиенильного мостикового соединения **1.34** известна достаточно давно [379, 380]. Механизм реакции включает в себя два последовательных нуклеофильных присоединения по экзоциклическим двойным связям пентафульвена (схема 1.12).

Схема 1.12. Димеризация 6,6-диметилфульвена в присутствии оснований.



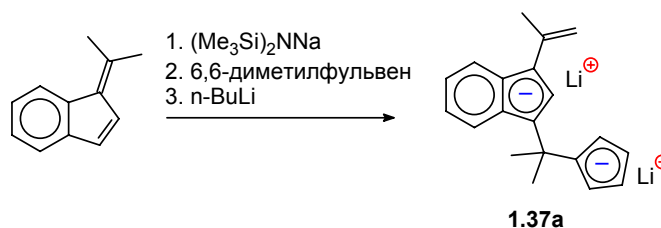
Для осуществления реакции различными исследователями в качестве оснований использовались CpNa , EtONa/EtOH или $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Li}$. Мы использовали в качестве депротонирующего реагента стехиометрическое количество (0.5 эквивалента) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$. Введя в эту реакцию 2-изопропил-6,6-диметил- и 2-*tert*-бутил-6,6-диметилфульвены, мы получили ранее неизвестные углеводороды **1.35** и **1.36**. Их изомерный состав сложен, поэтому были выделены дилитиевые производные **1.35a** и **1.36a**. Оказалось, что **1.35a** представляет собой смесь двух изомеров; **1.36a** - индивидуальное соединение (схема 1.13).

Схема 1.13. Дилитиевые производные продуктов димеризации 3-алкил-6,6-диметилфульвенов.



Для проведения перекрестной реакции были выбраны 6,6-диметилфульвен и 1-(1-метилэтилиден)(1H)инден: последний прибавлением эквивалента $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ в THF количественно перевели в соответствующий анион, к полученному раствору прибавили 6,6-диметилфульвен. В результате образовалось соединение **1.37a** (схема 1.14).

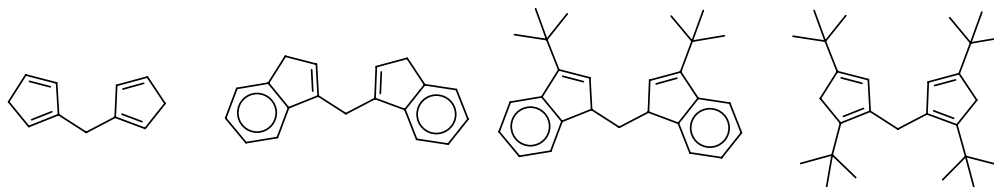
Схема 1.14. Перекрестная конденсация фульвенов.



1.5. ЛИГАНДЫ БИС-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОГО ТИПА С МЕТИЛЕНОВЫМ МОСТИКОМ.

Метиленовый мостик - простейший одночленный углеродный фрагмент, весьма привлекательный в силу своей стерической ненагруженности. К моменту начала наших исследований было синтезировано лишь несколько подобных соединений [285, 381, 287, 382] (схема 1.15).

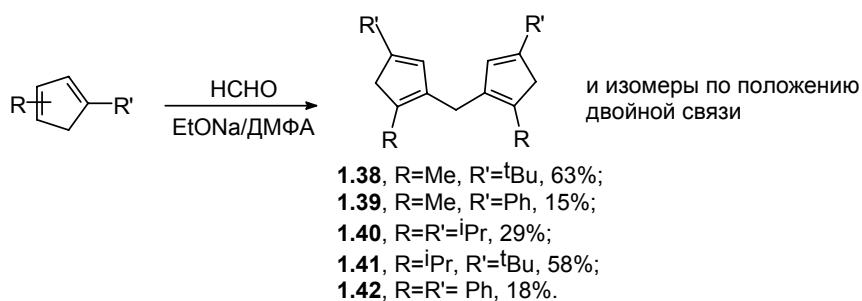
Схема 1.15. Известные на момент начала настоящей работы бис-циклопентадиенильные лиганды с метиленовым мостиком.



1.5.1. Синтез бис-циклопентадиенильных соединений с метиленовым мостиком.

В качестве исходных соединений для синтеза целевых бис-циклопентадиенильных соединений с метиленовым мостиком нами был выбран ряд 1,3-дизамещенных циклопентадиенов (схема 1.16). С использованием отработанной ранее методики (взаимодействием формалина в системе EtONa/ДМФА), были получены соответствующие бис-циклопентадиенильные соединения **1.38-1.42**:

Схема 1.16. Получение замещенных бис-циклопентадиенильных соединений с CH_2 -мостиком.

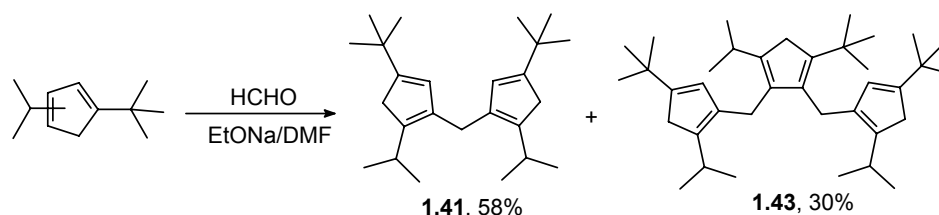


Следует отметить низкие выходы продуктов **1.39** и **1.41**, содержащих фенильные заместители. Этот факт может быть объяснен влиянием фенильного фрагмента, стабилизирующим образующийся в ходе реакции циклопентадиенид-анион и снижающим нуклеофильность этой частицы.

Весьма интересным является тот факт, что при взаимодействии 1-изопропил-3-*трет*-бутилциклопентадиена с формалином, кроме целевого бис-циклопентадиенильного соединения **1.41**, с выходом 30% образовывался и побочный продукт **1.43**, содержащий три циклопентадиенильных кольца, соединенных метиленовыми мостиками (схема 1.17). Образование аналогич-

ных продуктов было зафиксировано зарубежными коллегами в реакциях индениллития с 6,6-диметилфульвеном [383], с также 2-метилендена с формалином [382].

Схема 1.17. Взаимодействие 1-изопропил-3-*tert*-бутилциклопентадиена с формалином.



Вместе с тем при взаимодействии с формалином остальных 1,3-дизамещенных циклопентадиенов из выбранного нами ряда подобных продуктов в количествах, достаточных для выделения и идентификации, не образовывалось.

Идентификация соединения **1.43** по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C проблематична, поэтому было проведено его рентгеноструктурное исследование. Молекулярная структура изображена на рисунке 1.6.

Параметры кристаллической решетки: триклинная сингония (группа симметрии C_1); $a=12.1203(10)$, $b=12.6262(10)$, $c=13.8856(10)$; $\alpha=64.795(10)^\circ$, $\beta=66.851(10)^\circ$, $\gamma=68.803(10)^\circ$. Элементарная ячейка включает 2 молекулы соединения **1.43** и имеет объем $1719.02(2) \text{ \AA}^3$.¹⁹

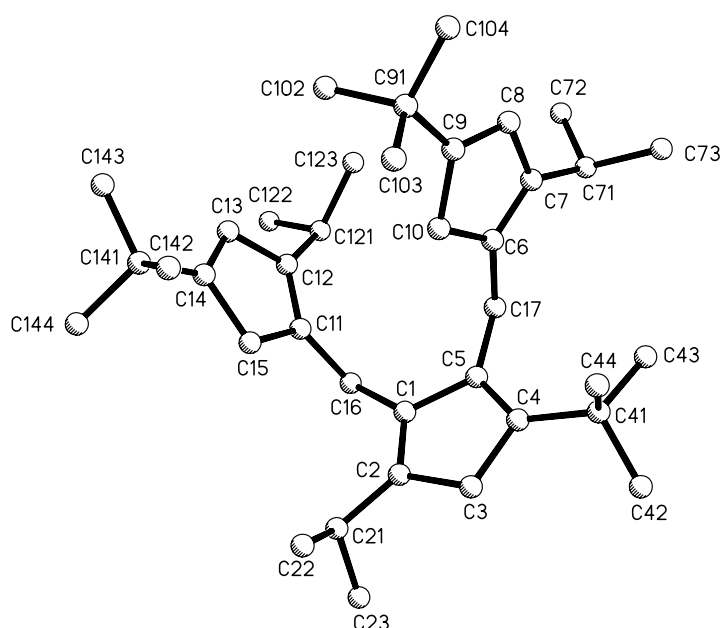


Рисунок 1.6. Молекулярная структура соединения **1.43**.

1.5.2. Синтез бис-инденильных соединений с метиленовым мостиком.

К моменту начала выполнения настоящей работы было синтезировано только два представителя бис-инденильных соединений обсуждаемого типа: Ind_2CH_2 и $(3\text{-}i\text{-Bu-Ind})_2\text{CH}_2$. Так как ранее было показано [133], что введение метильной группы в положение 2 инденильного фрагмента *анса*-цирконоцена, содержащего короткий мостик ($>\text{SiMe}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), приводит к увеличению молекулярной

массы получаемого полипропилена, было принято решение попытаться получить аналог синтезированного ранее $(3\text{-}i\text{-Bu-Ind})_2\text{CH}_2$, содержащий метильную группу в положении 2 инденильного кольца.

¹⁹ Величины длин связей и валентных углов **1.21** приведены в таблице ПЗ Приложения 1.

Кроме того, определенный интерес представляли и *бис*-инденильные соединения с метиленовым мостиком, содержащие метильную группу в положении 2 инденильных колец, и арильные заместители в положении 3. В качестве последних были выбраны *орто*-толил и α -нафтил.

2-Метил-3-*орто*-толилинден (**1.44**) и 2-метил-3-(α -нафтил)инден (**1.45**) были получены с высокими выходами взаимодействием 2-метилинданона-1 с соответствующими литийорганическими соединениями с последующей дегидратацией промежуточно образующихся спиртов. Синтезировать 2-метил-3-*трет*-бутилинден **1.46** аналогичным способом нам не удалось: при взаимодействии 2-метилинданона-1 с ${}^t\text{BuMgBr}$ образования целевого соединения зафиксировано не было (по данным спектроскопии ЯМР ${}^1\text{H}$ реакционная смесь содержала только исходный 2-метилинданон-1).

Альтернативный подход к 2-алкилинденам, предложенный ранее [218], заключается в катализируемом $\text{Ni}[\text{dppp}]\text{Cl}_2$ кросс-сочетании 2-броминдена с реактивами Гриньяра. Для получения **1.46** с использованием этого метода в качестве исходного соединения необходимо использовать 2-бром-3-*трет*-бутилинден **1.47**. Препаративный метод синтеза 2-бром-3-алкилинденов (по аналогии с получением 2-броминдена, [242]), заключающийся в бромировании 3-алкилиндена с последующим дегидробромированием образующегося дибромпроизводного в присутствии Et_3N , разработан в нашей лаборатории. Соединение **1.47** было получено этим методом с выходом 65-70%.

Мы установили, что 2-бром-3-*трет*-бутилинден вступает в реакцию кросс-сочетания в условиях, приведенных в работе [218]. При этом было обнаружено, что, в отличие от 2-броминдена, соединение **1.47** реагирует существенно медленнее, причем образуется смесь двух продуктов: целевого соединения **1.46** и 3-*трет*-бутилиндена в соотношении $\sim 2:1$. Учитывая близость физических свойств **1.46** и 3-*трет*-бутилиндена (разделение перегонкой или колоночной хроматографией не представляется возможным), мы предприняли попытку выделения **1.46**, основываясь на различии их реакционной способности. Исходя из того, что 2-алкилзамещенные индены в присутствии оснований крайне медленно реагируют с кетонами, мы ввели полученную смесь в реакцию с бензофеноном в системе KOH/DME . Как и ожидалось, 3-*трет*-бутилинден нацело прореагировал с бензофеноном, образовав соответствующий фульвен. Соединение **1.46** в этих условиях с бензофеноном не реагировало и было отделено от 6,6-дифенилфульвена перегонкой. От следов бензофенона, имеющего близкую с **1.46** температуру кипения, легко удалось отделиться хроматографией (схема 1.18).

Исходя из дизамещенных инденов **1.44**, **1.45** и **1.46** были синтезированы соответствующие *бис*-инденильные соединения с метиленовым мостиком (схема 1.19). Соединения **1.45** и

1.46 достаточно гладко реагировали с формалином в системе EtONa/DMF, образуя целевые соединения **1.49** и **1.50** с хорошими выходами, тогда как 2-метил-3-(*орто*-толил)-1*H*-инден (**1.44**) в этих условиях образовывал только соответствующий фульвен. Замена EtONa на более сильное основание, *трет*-бутилат калия, наряду с использованием избытка последнего привела к получению целевого *бис*-инденильного соединения **1.48**.

Схема 1.18. Получение 2-метил-3-*трет*-бутил-(1*H*)-индена.

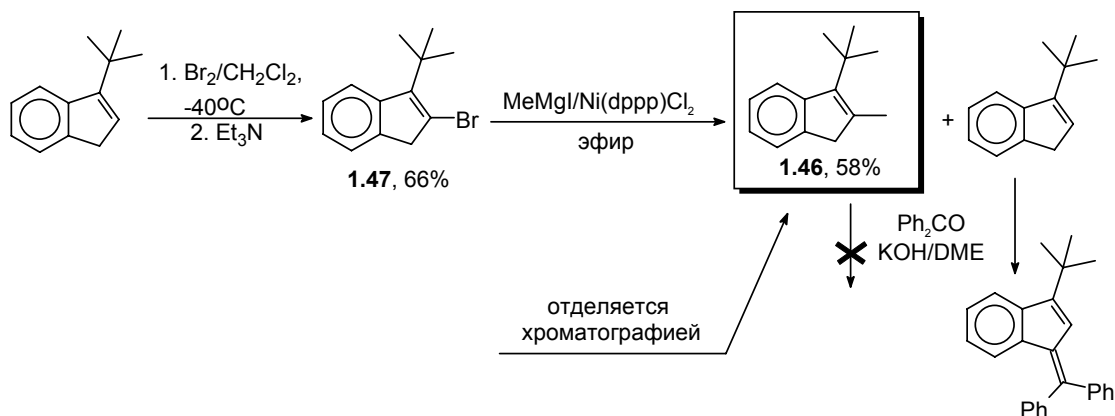
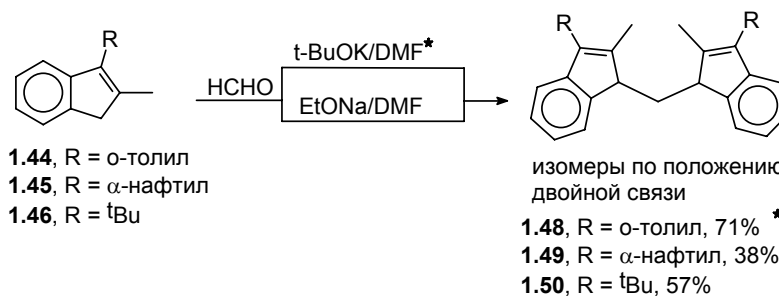


Схема 1.19. Получение *бис*-инденильных соединений с метиленовым мостиком.



1.6. СИНТЕЗ *анса*-КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕМЕНТОВ 4 ГРУППЫ ЧЕРЕЗ СТАННИЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БИС-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

1.6.1. Эффективность использования дистаннированных бисциклопентадиенов и бисинденов при получении комплексов Zr и Hf.

При получении *анса*-комплексов элементов 4 группы обычно используется наиболее простой метод, заключающийся во взаимодействии дилитиевых (реже- калиевых или магниевых) производных с MCl_4 (см. раздел В4.3 настоящей работы). Протекание реакции осложняется протеканием побочных реакций - образованием значительных количеств олигомерных и полимерных продуктов, а также окислительно-восстановительными процессами. Фактически, в каждом отдельном случае приходится экспериментально подбирать подходящие условия для проведения реакции - в частности, использовать принцип разбавления, что затрудняет масшта-

бирование реакций. Кроме того, с неизбежностью возникает проблема очистки продукта от галогенида щелочного металла.

Было показано [309], что использование литиевых солей при получении *анса*-цирконоценов с одночленным углеродным мостиком во многих случаях не позволяет достичь высоких выходов целевых продуктов. Это заставило нас предпринять отдельное исследование с целью поиска общего эффективного метода синтеза несложных *анса*-комплексов с различными короткими мостиками. Наиболее перспективной представлялась реакция переметаллирования дистаннированных или дисилилированных производных под действием MCl_4 ($M = Zr, Hf$).²⁰ При этом мы исходили из следующих предпосылок:

- простые силилированные и станнированные циклопентадиены (индены) синтетически доступны, могут быть получены из литиевых производных циклопентадиенов с практически количественными выходами и, как правило, не нуждаются в дополнительной очистке;
- стерически незатрудненные силилированные и станнированные циклопентадиены (индены) легко вступают в реакции переметаллирования с галогенидами переходных металлов, образуя соответствующие циклопентаденильные комплексы [384, 385, 386];
- работа с силилированными и станнированными циклопентадиенами (инденами), в отличие от литиевых солей циклопентадиенов, не требует использования сложной экспериментальной техники благодаря относительной устойчивости этих соединений к действию кислорода и влаги воздуха.

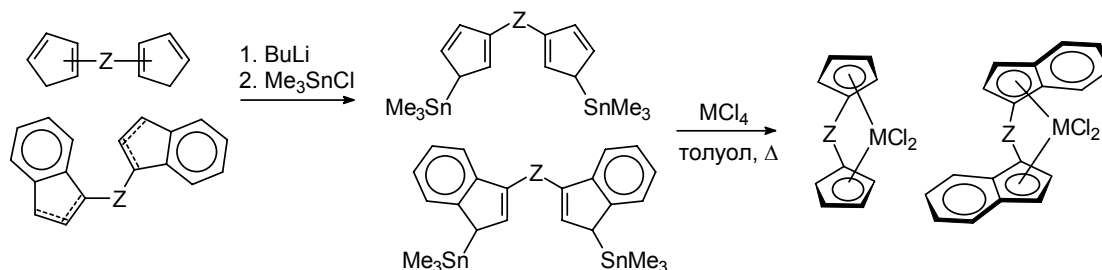
В качестве модельных был использован ряд простейших типов *анса*-металлоценов: два бис-циклопентаденильных с одночленными углеродным и диметилсилилиденным мостиками, а также три бис-инденильных, содержащих метилэтилиденный, диметилсилилиденный и диметиленовый мостики. Бис-циклопентаденильные или бис-инденильные соединения были обработаны минимальным избытком $BuLi$ и затем, без выделения дилитиевого производного, Me_3SnCl . Полученные дистаннированные производные без дополнительной очистки вводились в реакцию с MCl_4 (схема 1.20). Оказалось, что оптимальным для проведения реакции переметаллирования растворителем является толуол.

Важным результатом проведенных экспериментов следует признать высокий (практически количественный) выход *анса*-комплексов с одночленным углеродным мостиком, в противоположность не более чем умеренному при использовании общепринятого метода, через дилитиевые производные. Это позволило нам использовать дистаннированные бисциклопента-

²⁰ Параллельно с нашей исследовательской группой в этом направлении работал Лисовски, опубликовавший в 1995 году [387] результаты использования дистаннированного производного 1,2-бис(инденил)этана при получении соответствующего *анса*-цирконоцена. Наши исследования выполнены в 1992 году.

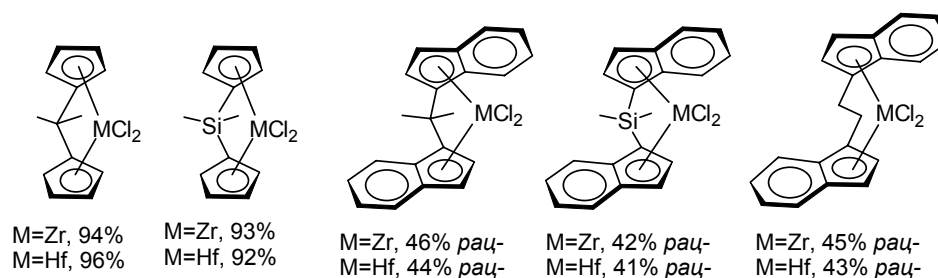
диены и бисиндены при получении более сложных *анса*-комплексов с алкилиденовыми мостиками.

Схема 1.20. Синтез *анса*-металлоценов переметаллированием дистаннированных производных под действием MCl_4 ($M = Zr, Hf$).



На схеме 1.21 приведены величины выходов продуктов (для бис-инденильных комплексов указаны величины выхода чистых рацемических форм).

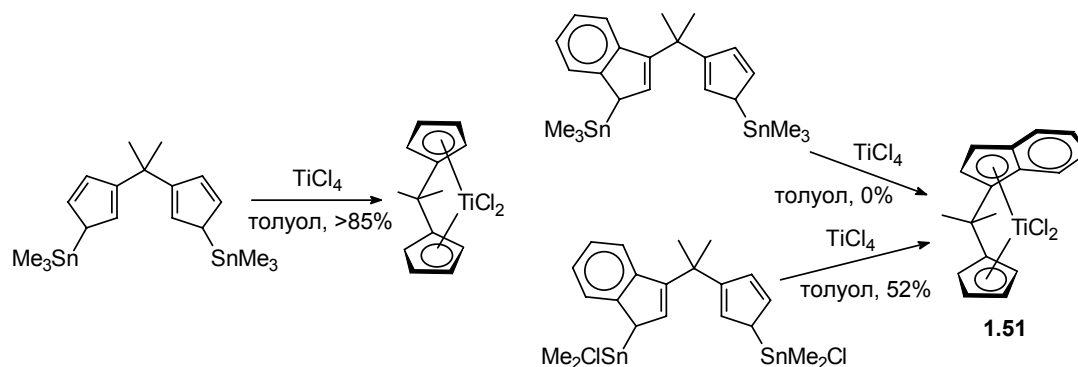
Схема 1.21. Синтезированные через переметаллирование *анса*-цирконоцены и гафноцены.



1.6.2. Использование дистаннированных бисциклопентадиенов и бисинденов в синтезе титаноценов.

Было исследовано взаимодействие дистаннированных бис-циклопентадиенов с $TiCl_4$. Оказалось, что в случае комплексов титана использованный нами подход имеет серьезные ограничения: могут быть получены только бис-циклопентадиенильные комплексы, в случае ди- $SnMe_3$ производных инденильных лигандов образуются продукты восстановления. Для снижения восстановительной способности станнированных инденов мы изменили окружение атомов олова в SnR_3 -фрагменте (донорную метильную группу заменили акцепторным атомом хлора), и в итоге с удовлетворительным выходом (52%) получили ранее не описанный титановый комплекс **1.51** (схема 1.22). Бис-инденильный комплекс с использованием реакции переметаллирования дистаннированных производных синтезировать не удалось.

Схема 1.22. Получение *ansa*-титаноценов с -CMe₂-мостиком.



Строение титаноцена **1.51** подтверждено методом РСА, молекулярная структура изображена на рисунке 1.7. Ячейка содержит две кристаллографически независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами.²¹ Тетраэдрическая геометрия мостикового атома С(9) существенно искажена: величина угла С(4)-С(9)-С(12) составляет 95.8°. Разница величин длин связей между атомом титана и атомами С инденильного фрагмента достигает 0.25Å, отражая тенденцию к $\eta^3+\eta^2$ -координации.

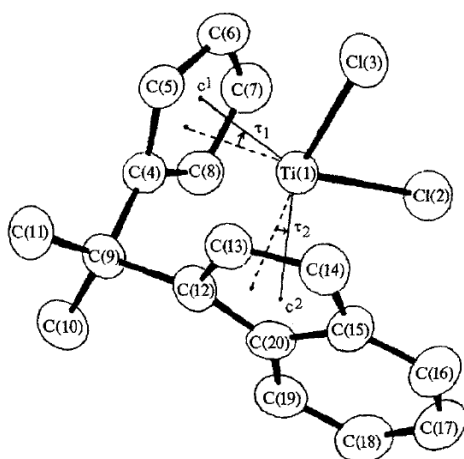


Рисунок 1.7. Молекулярная структура **1.51**.

1.7. ПОЛУЧЕНИЕ *ANSA*-КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕМЕНТОВ 4 ГРУППЫ С АЛКИЛИДЕНОВЫМИ И МЕТИЛЕНОВЫМ МОСТИКАМИ.

Практически все полученные нами бис-циклопентадиенильные лиганды были превращены в соответствующие *ansa*-металлоцены, главным образом *ansa*-цирконоцены и, в редких случаях, титаноцены и гафноцены. Синтезы проводились как через ди-станнированные производные в толуоле, так и через дилитиевые производные (с подбором растворителя). Вновь полученные комплексы для удобства изложения материала разделены на ряд структурных групп и рассмотрены ниже по отдельности.

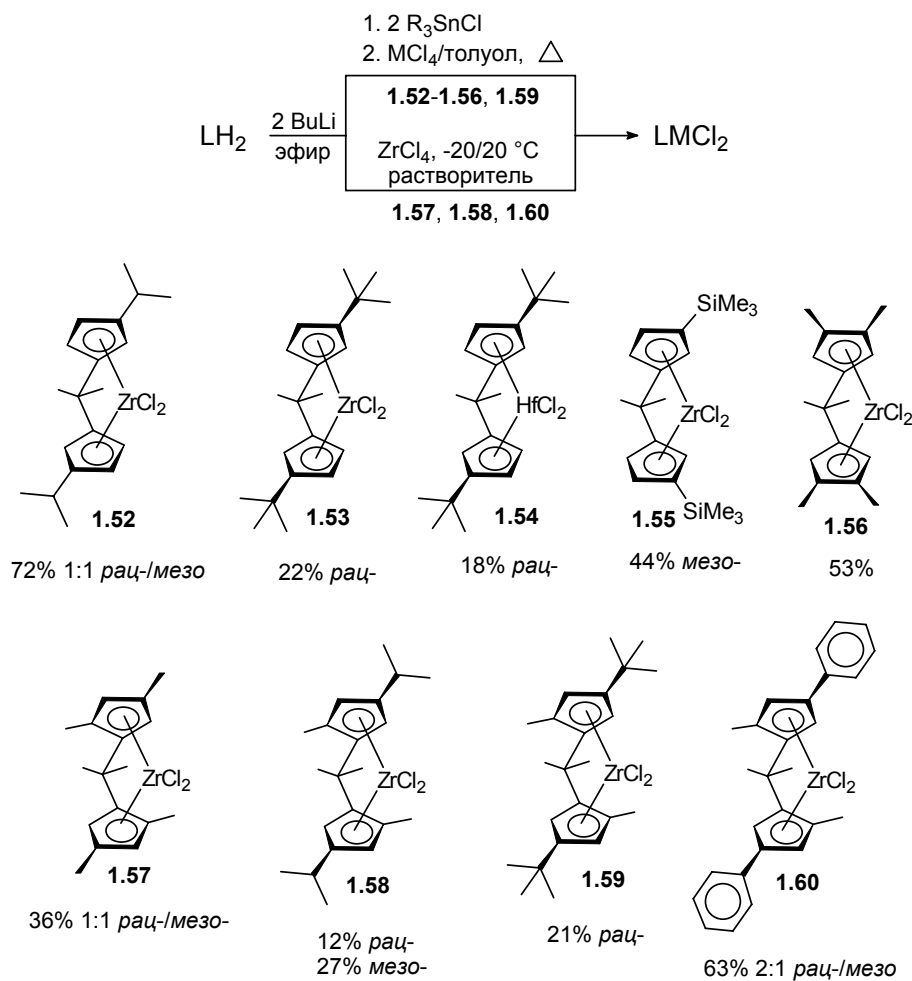
1.7.1. Бис-циклопентадиенильные *ansa*-комплексы с метилэтилиденовым мостиком.

Ansa-комплексы **1.52-1.60** с метилэтилиденовым мостиком были получены как прямым взаимодействием дилитиевых производных с ZrCl₄, так и переметаллированием дистаннированных производных (на схеме 1.23 приведены формулы соединений с указанием величин достигнутых выходов и диастереомерного состава продуктов).

²¹ Величины длин связей и валентных углов **1.51** приведены в таблице П4 Приложения 1.

Следует отметить, что введение алкильных заместителей в циклопентадиенильные кольца заметно повышает растворимость *анса*-цирконоценов, что приводит к снижению выхода продуктов (потери при кристаллизации), а также усложняет процедуру разделения *рац*- и *мезо*-форм. Все комплексы были очищены перекристаллизацией из эфира, за исключением соединения **1.58** (гексан), однако далеко не во всех случаях удалось выделить чистые *рац*-формы цирконоценов.

Схема 1.23. Синтез бис-циклопентадиенильных *анса*-комплексов с $-CMe_2-$ мостиком.



1.7.2. Бис-инденильные *анса*-комплексы с алкилиденовыми мостиками.

Ряд бис-инденильных комплексов **1.61-1.67** был получен аналогично бис-циклопентадиенильным комплексам (схема 1.24). Отметим, что дистаннированные бис-инденильные мостиковые соединения реагировали с $ZrCl_4$ заметно медленнее бис-циклопентадиенильных аналогов. Кроме того, невысокая растворимость комплексов **1.61-1.67** существенно упростила процедуру выделения чистых *рац*-форм. Ниже приведены структурные формулы полученных комплексов, величины достигнутых выходов, а также указаны растворители, использованные при перекристаллизации.

Схема 1.24. Синтез бис-инденильных *анса*-цирконоценов с -СMe₃-мостиком.

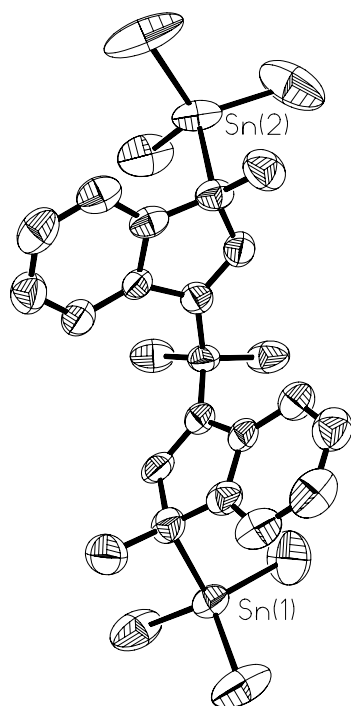
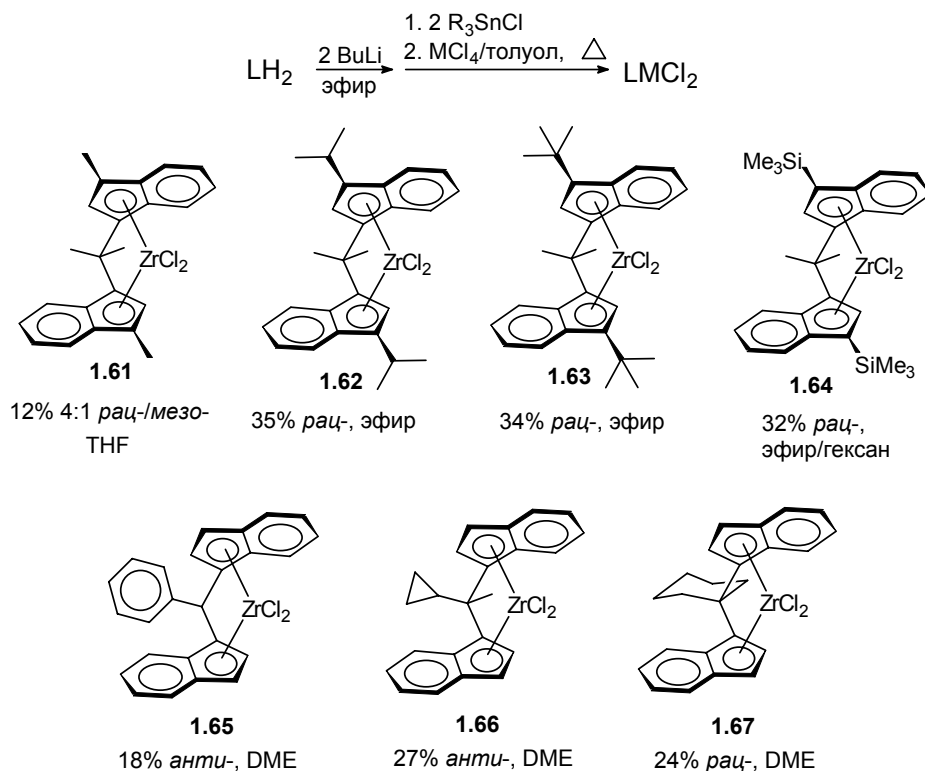
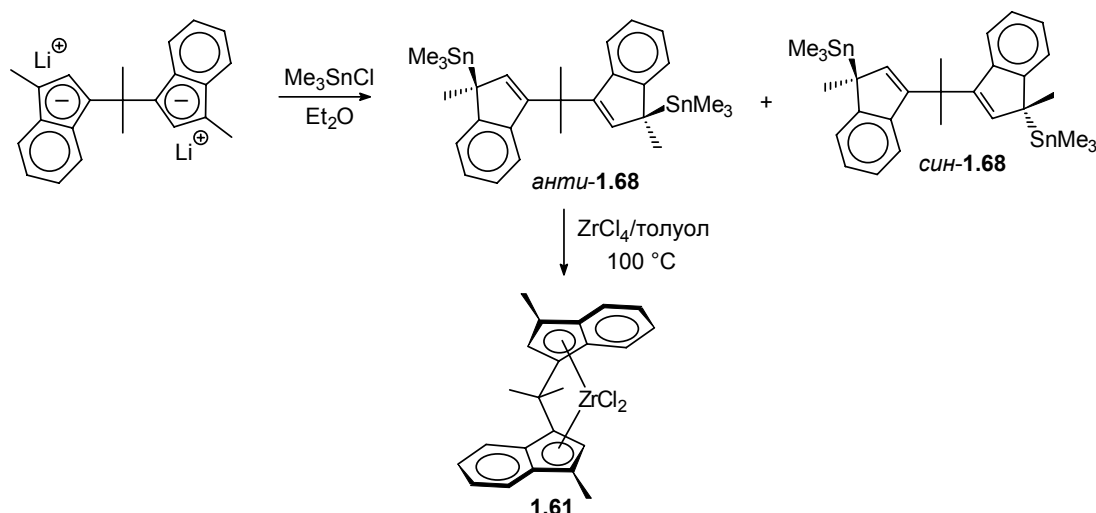


Рисунок 1.8. Молекулярная структура **1.68**.

При получении комплекса **1.61** мы предприняли попытку стереоселективного синтеза *рац*-формы бис-инденильного *анса*-цирконоцена с одночленным углеродным мостиком. Предпосылкой для этой попытки оказалась возможность выделения в чистом виде *анти*-формы бис-триметилстаннильного производного **1.68**. Строение **1.68** было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа, молекулярная структура изображена на рисунке 1.8.

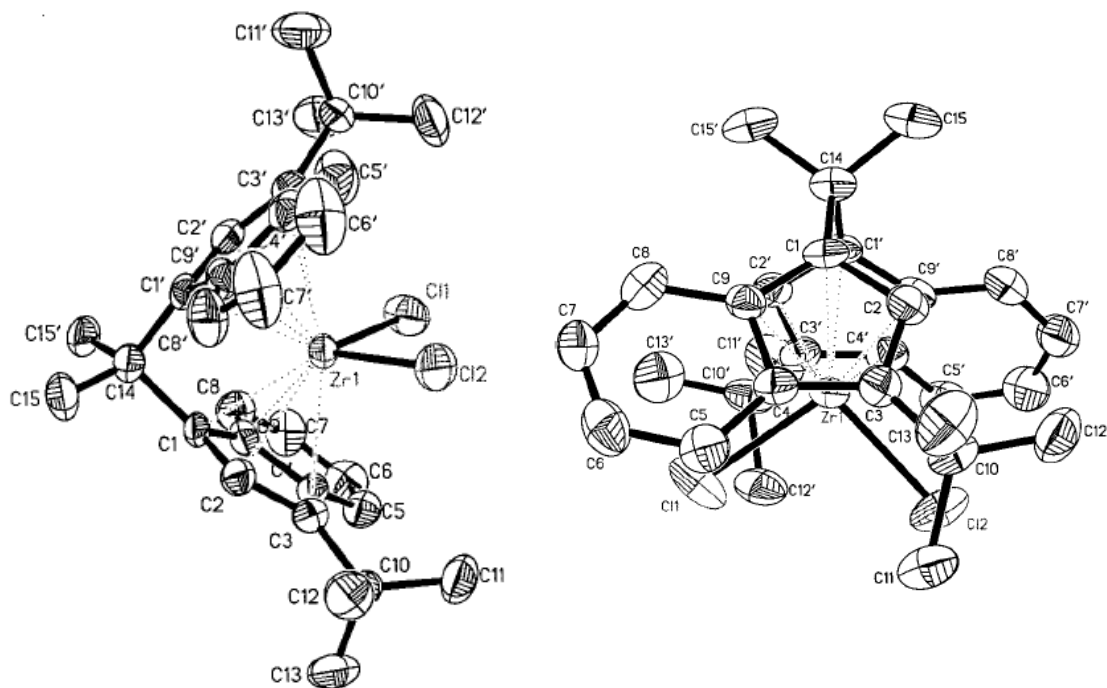
Соединение **1.68** взаимодействовало с ZrCl₄ стереоспецифично с образованием *рац*-**1.61** (что подтверждается ¹H ЯМР мониторингом, схема 1.25), но реакция протекала крайне медленно, и за время конверсии заметной части **1.68** в цирконоцен наблюдалась изомеризация продукта (образование *мезо*-формы **1.61**), осложненная накоплением в реакционной смеси полимерных продуктов неустановленной природы.

Схема 1.25. Раце́мо-селективный синтез *анса*-комплекса 1.61.

Для подтверждения структуры вновь полученных *анса*-цирконоценов **1.63**, **1.64** и **1.67** были проведены их рентгеноструктурные исследования.

Молекулярные структуры комплексов **1.63** и **1.64** приведены на рисунках 1.8 и 1.9, соответственно.²²

Атомы циркония координированы по η^5 типу с циклопентадиенильными фрагментами двух инденильных колец *анса*-лиганда. Расположение инденильных фрагментов соответствует C_2 симметрии комплексов, причем в случае **1.64** структурные искажения минимальны. Наличие короткого изопропилиденового мостика обуславливает заметные искажения в общей геометрии комплексов.

**Рисунок 1.9.** Молекулярная структура комплекса **1.63**.

²² Величины длин связей и валентных углов приведены в таблицах П5 и П6 Приложения 1

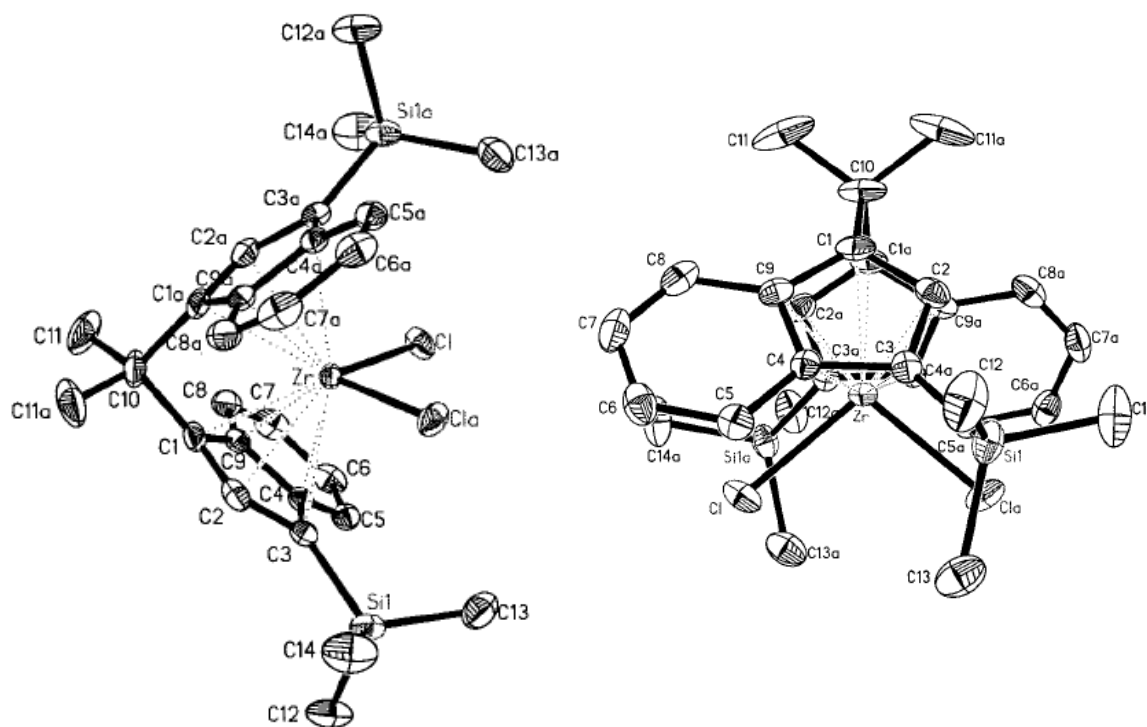


Рисунок 1.10. Молекулярная структура комплекса **1.64**.

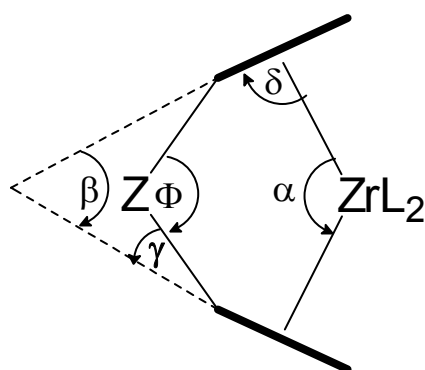


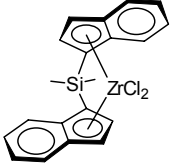
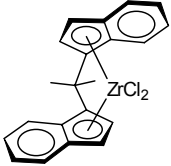
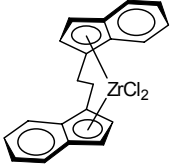
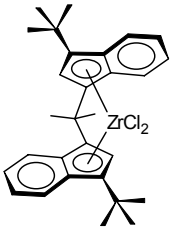
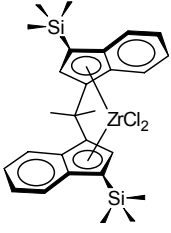
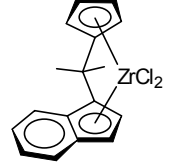
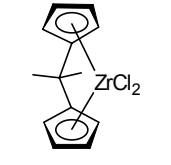
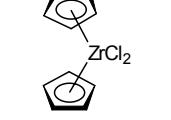
Рисунок 1.11. Основные геометрические параметры цирконоцена

Наиболее характерные геометрические параметры соединений **1.63**, **1.64** и ряда близких по структуре аналогов приведены в таблице 1.4.

В **1.63** и **1.64**, внутренний угол (Φ , рисунок 1.10) при мостиковом атоме углерода ($100.1(5)^\circ$ для **1.63** и $99.4(2)^\circ$ для **1.64**) лежит в интервале $99.0-100.3^\circ$, характерном для *анса*-цирконоценов с одночленным углеродным мостиком (**1.II**, **1.IV**, **1.V**). Углы γ между связями $C_{Cr}-C_{\text{Мостик}}$ и плоскостями соответствующих циклопентадиенильных фрагментов равны 13.6° ; 11.4° для **1.63** и 13.2° (оба) для **1.64**. Эти величины также близки наблюдаемым в **1.II**, **1.IV**, **1.V** ($12.6-14.6^\circ$). Примечательно, что для *анса*-комплексов с $-\text{SiMe}_2$ -мостиком (например, **1.I**) углы Φ при мостиковом атоме равны $94.3^\circ - 95.2^\circ$, а γ изменяется в интервале $16.0^\circ - 18.1^\circ$. В соединении **1.I** (и аналогичных комплексах с SiMe_2 -мостиком), меньшая величина угла Φ , равно как и большая величина γ по сравнению с CMe_2 -аналогами, приводит к менее заметным искажениям прочих геометрических параметров комплексов.

Угол α Cr-Zr-Cr' (Cr , Cr' - центроиды Cr колец), равный 118.3° для **1.63** и 117.4° для **1.64**, близок к наблюдаемому в комплексе **1.II** (118°) и незначительно превосходит наблюдаемые в

Таблица 1.4. Сравнение основных геометрических параметров **1.63**, **1.64** и некоторых цирконо-
ценов.

Соед.	Формула	Φ	α	γ	β	δ	$r(\text{Zr}-\text{C}_{\text{cp}}); \Delta r$	Лит.
1.I		94.4	127.8	17.4; 16.8	60.2	85.7	2.46-2.66; 0.20	134
1.II		100.3	118.	14.6	70.9	85.5	2.44-2.62; 0.18	388
1.III			125.3	-1.8; 1.2	60.4	87.2	2.44-2.62; 0.18	9
1.63		100.1	118.3	13.6; 11.4	75.2	85.0	2.45-2.65; 0.20	
1.64		99.4	117.4	13.2	72.6	85.0	2.45-2.65; 0.20	
1.IV		99.4	117.1	15.1; 12.6	71.6	85.7	2.45-2.63; 0.18	389
1.V		99.8	116.6	14.2	71.4	86.0	2.45-2.56; 0.12	390
1.VI			129.0		53.5	88.8	2.46-2.53; 0.07	391

соединениях **1.IV**, **1.V** (116.6, 117.1°). Следует отметить, что в немостиковых цирконоценах этот параметр изменяется в интервале 129.0 - 132.5°.

Важной структурной характеристикой металлоценов являются угол между плоскостями циклопентадиенильных колец и связями Cr-Zr (Cr - центроид циклопентадиенильного кольца), δ (рисунок 1.10), коррелирующий (наряду с величиной угла β) с "открытостью" атома циркония: чем меньше эти углы (относительно 90°), тем сильнее атом металла "выходит" из своеобразного "конверта", образованного *анса*-лигандом.

Основные геометрические отличия **1.63** от **1.II**, **1.IV**, **1.V** связаны с величиной угла β , а также величинами длин связей Zr-C_{Cr}. В **1.63**, β (75.2°) увеличен по сравнению с наблюдаемым в **1.II**, **1.IV**, **1.V** (70.9-71.8°). Напротив, **1.64** имеет диэдральный угол β меньший, нежели чем наблюдаемый в других комплексах.

Разброс величин длин связей Zr-C_{Cr} ($\Delta r = 0.25$ Å) в молекуле **1.64** заметно больше наблюдаемого в **1.II**, **1.IV**, **1.V** ($\Delta r = 0.11$ -0.20 Å). Для немостиковых цирконоценов эта величина составляет $\Delta r = 0.04$ -0.07 Å.

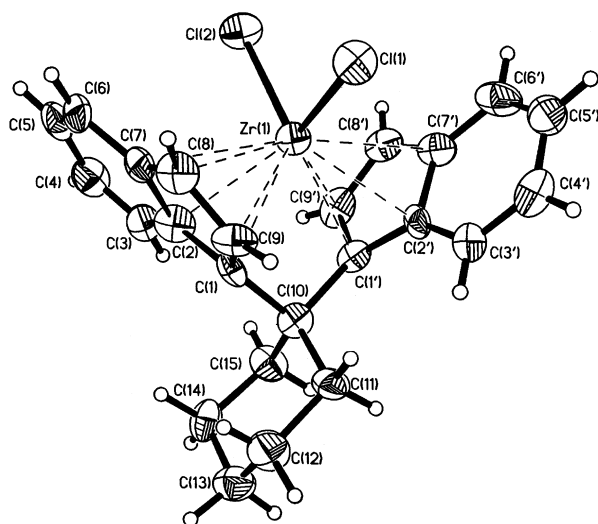


Рисунок 1.12. Молекулярная структура **1.67**.

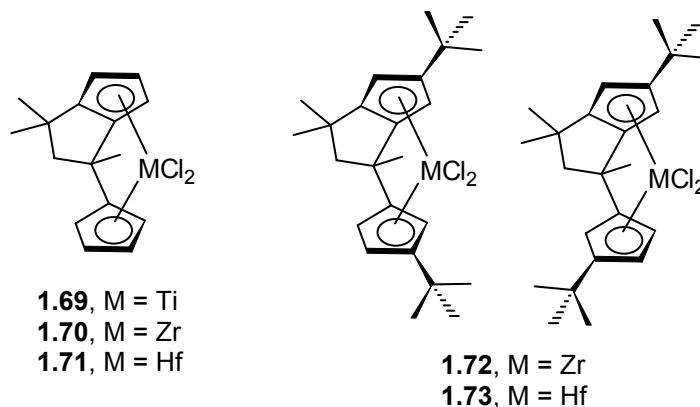
Наблюдаемые различия, по всей видимости, связаны с наличием объемных *трет*-бутильных заместителей при атомах C(3) инденильных фрагментов. Это предположение подтверждается наличием заметных отклонений связей C(3)-CtBu от плоскостей циклопентадиенильных колец (10.0° и 8.2°). Кроме того, величины длин связей Zr-C(3) и Zr-C(3') являются максимальными среди связей Zr-C(Cr). Различия между **1.63** и **1.64**, вероятно, обусловлены различным пространственным расположением триметилсилильной и *трет*-бутильной групп. Длина связи C(3)-CtBu (1.55 Å) существенно меньше длины C(3)-Si (1.87 Å). Таким образом, *трет*-бутильный заместитель находится ближе к координационной сфере Zr и может заметнее по сравнению с триметилсилильным влиять на каталитическую активность цирконоцена. Отклонение связи C(3)-Si в молекуле **1.64** от плоскости циклопентадиенильного кольца (8.0°) сравнимо с наблюдаемым для C(3)-CtBu в молекуле **1.63**.

Молекулярная структура соединения **1.67** приведена на рисунке 1.11.²³ Атом Zr координирован по обычному η^5 -типу с инденильными фрагментами *анса*-лиганда. Молекула имеет заметные напряжения вследствие наличия короткого циклогексиденового мостика - так, например, углы между связями C(1)-C(10) и C(1')-C(10), и плоскостями соответствующих Cp колец равны 13.7 и 14.9. Величина угла C(1)-C(10)-C(1') - 99.8° - значительно меньше тетраэдрического (109.5°). Углы между нормальными к плоскостям Cp и линиями Zr-центроид Cp составляют 5.1 и 4.9° для C(1)...C(9) и C(1')...C(9') колец, соответственно, что иллюстрирует "открытость" атома Zr. Кроме того, расстояния Zr-C(Cp) для разных колец не являются равными (это, по всей видимости, объясняется диссимметрией, вносимой в общую структуру циклогексильным кольцом в конформации ванны).

1.7.3. *анса*-Комплексы на основе димера фульвена.

К моменту начала настоящей работы комплексы на основе "димера фульвена" не были известны, и мы решили попытаться синтезировать соответствующие производные элементов 4 группы. В результате, при проведении реакции через дистаннированные производные, был получен ряд *анса*-комплексов титана, циркония и гафния **1.69-1.71**. Исходя из **1.29** в виде смесей изомеров были получены циркониевый и гафниевый комплексы **1.72** и **1.73** (схема 1.26).

Схема 1.26. *Анса*-металлоцены 4 группы на основе димера фульвена.



1.7.4. Бис-циклопентадиенильные *анса*-комплексы с метиленовым мостиком.

Исходя из всех синтезированных нами бис-циклопентадиенильных соединений с метиленовым мостиком был получен ряд *анса*-цирконоценов (схема 1.27, таблица 1.5).

²³ Величины длин связей и валентных углов приведены в таблице П7 Приложения 1.

Схема 1.27. Синтез бис-циклопентадиенильных *анса*-цирконоценов с -CH₂-мостиком.

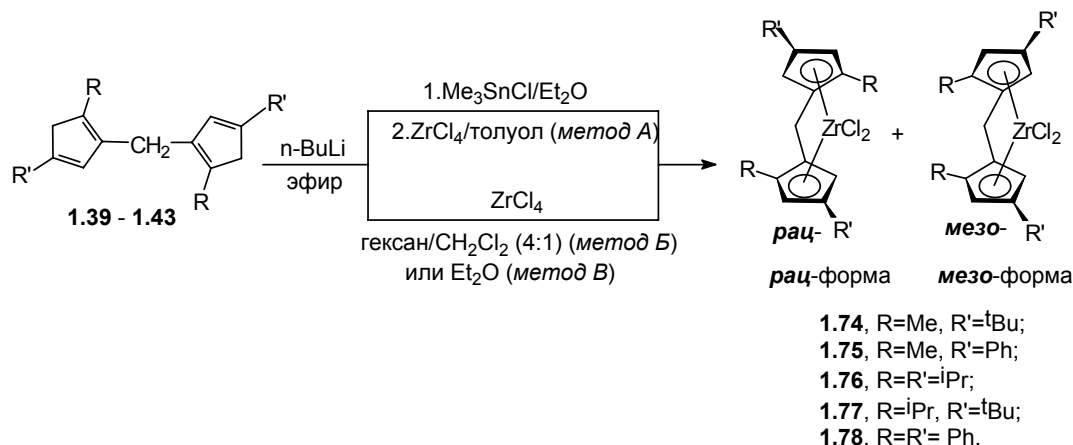


Таблица 1.5. Величины достигнутых выходов для соединений **1.74-1.78**.

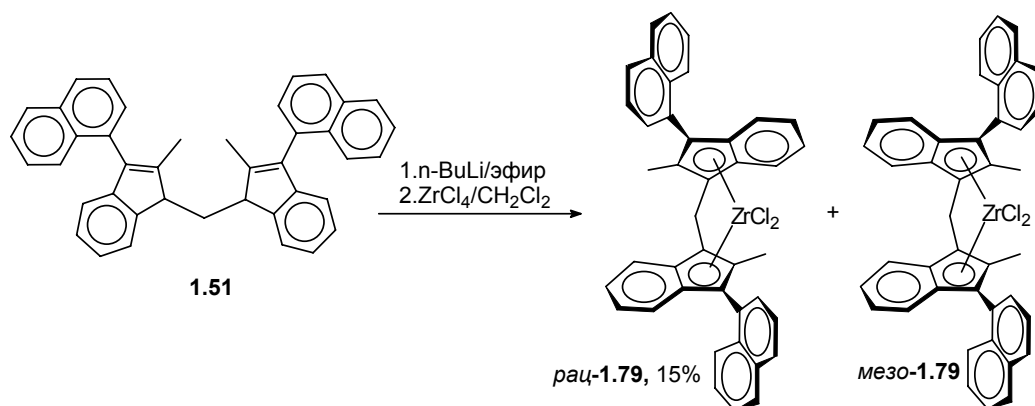
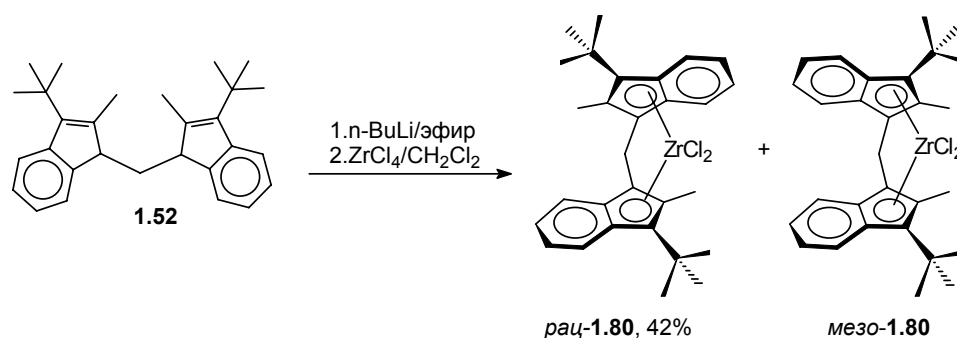
№	метод синтеза	чистая форма	смесь <i>рац/мезо</i> (соотношение)	общ.
1.74	А	9% (<i>мезо</i>)	42% (<i>рац/мезо</i> =2:1)	42%
1.75	Б	не выделено	67% (<i>рац/мезо</i> =1:1)	67%
1.76	Б	24% (<i>мезо</i>)	31% (смесь <i>рац/мезо</i> =1:1)	55%
1.77	Б	25% (<i>мезо</i>)	54% (<i>рац/мезо</i> ≈1:1)	79%
1.78	В	21% (<i>мезо</i>) клатрат с толуолом, 1:1	43% (<i>рац/мезо</i> =1:1) кристаллиз. в теч. 7 дней	64%

Во всех случаях *мезо*-формы оказались менее растворимыми, и выделить чистые *рац*-формы бис-циклопентадиенильных комплексов с -CH₂- мостиками не удалось.

1.7.5. Бис-инденильные *анса*-комплексы с метиленовым мостиком.

Бис-инденильные *анса*-цирконоцены **1.79** и **1.80** с метиленовым мостиком были получены взаимодействием дилитиевых производных с ZrCl₄ в хлористом метиле. *Рац*-формы этих соединений, в отличие от бис-циклопентадиенильных комплексов, оказались менее растворимыми, что позволило выделить их кристаллизацией. Вследствие высокой растворимости и крайне низкой скорости кристаллизации (из толуола, в течение 30 дней) выход *рац*-формы комплекса **1.79**, содержащего α-нафтильный заместитель, оказался низким; по тем же причинам не удалось выделить ни его *мезо*-форму, ни смесь диастереомерных форм (схема 1.28).

Растворимость *анса*-цирконоцена **1.80** оказалась заметно ниже наблюдаемой для соединения **1.79**, кристаллизацией из эфира удалось выделить чистую *рац*-форму комплекса, а упариванием маточного раствора с последующей кристаллизацией из толуола -и смесь диастереомерных форм **1.80** в соотношении *рац/мезо*=2:1 (схема 1.29).

Схема 1.28. Синтез *анса*-цирконоцена **1.79**.**Схема 1.29.** Синтез *анса*-цирконоцена **1.80**.

Также была предпринята попытка получения *анса*-цирконоцена, исходя из бис-инденильного соединения **1.50**, содержащего *орто*-толильные заместители, однако уже на стадии выделения дилитиевой соли соединения **1.50** мы столкнулись с рядом трудностей: из эфира дилитиевая соль не кристаллизовалась, а при замене растворителя на неполярный (пентан) - образовывала жидкую фазу, при введении которой в реакцию с $ZrCl_4$ образовалась сложная смесь, содержащая олигомерные продукты, выделить из которой спектрально чистый кристаллический продукт не удалось.

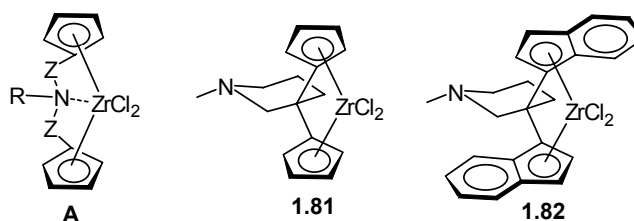
1.8. АНСА-ЦИРКОНОЦЕНЫС N-МЕТИЛПИПЕРИДИНОВЫМ МОСТИКОМ

Анса-цирконоцены, имеющие азотсодержащие функциональные группы в мостиковой фрагменте или боковой цепи [392, 393], представляют несомненный теоретический и практический интерес, так как донорный атом азота способен взаимодействовать как с катионным каталитическим центром, так и с другими компонентами каталитической системы, непосредственно влияя на активность металлоцена. Влияние донорного атома, как правило, крайне трудно оценить: если атом азота способен (как, например, в соединениях типа **A**) непосредственно взаимодействовать с атомом Zr , наблюдается заметное снижение каталитической активности. Для того, чтобы избежать подобных "прямых" взаимодействий, представлялось перспективным создать лиганды бис-циклопентаденильного типа, в которых атом азота удален от циклопента-

диенильных фрагментов и одновременно с тем из-за жесткости получаемого металлоцена не способен к образованию внутримолекулярной связи Zr-N.

В качестве целевых были выбраны комплексы **1.81** и **1.82** с N-метилпиперидиновым мостиком (схема 1.30).

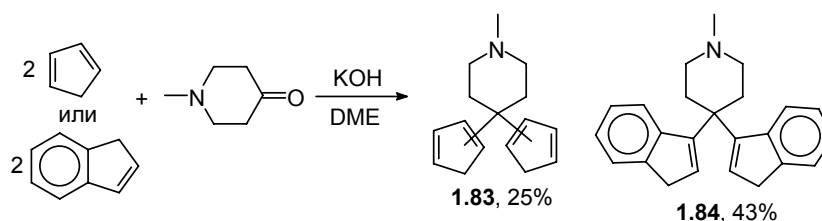
Схема 1.30. Анса-цирконоцены, содержание атом N в мостиковом фрагменте.



1.8.1. Синтез бис-циклопентадиенильного и бис-инденильного лигандов с N-метилпиперидиновым мостиком.

Основываясь на разработанной нами методике, заключающейся во взаимодействии карбонильных соединений с циклопентадиенами (инденами) в системе KOH/DME, используя в качестве кетона N-метилпиперидон-4, мы синтезировали бис-циклопентадиенильное **1.83** и бис-инденильное **1.84** соединения (схема 1.31).

Схема 1.31. Синтез лигандов с N-метилпиперидиновым мостиком.



Относительно низкие выходы **1.83** и **1.84** могут быть объяснены разложением продуктов в процессе вакуумной перегонки. В то же время, экстрактивные методы (подкисление, перевод в водную фазу с последующим подщелачиванием и экстракцией) к увеличению выхода не привели.

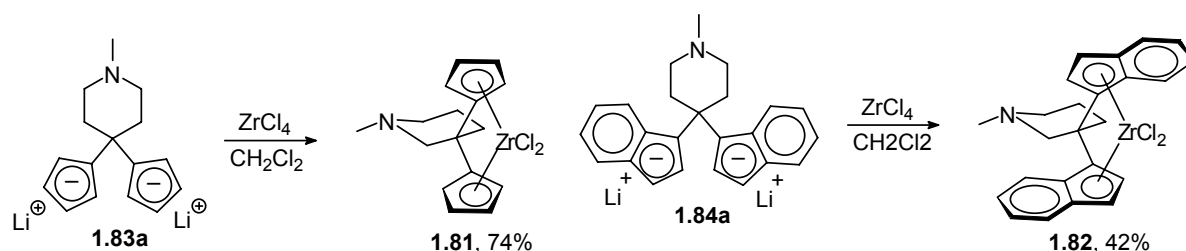
1.8.2. Синтез анса-цирконоценов с N-метилпиперидиновым мостиком.

Взаимодействием дилитиевых производных **1.83a** и **1.84a** с $ZrCl_4$ в CH_2Cl_2 были получены соответствующие анса-комплексы **1.81** и **1.82** (схема 1.32).

Выход соединения **1.81** был вполне удовлетворительным, в то время как бис-инденильный комплекс **1.82** был получен со средним выходом в виде 1:1 смеси *рац*- и *мезо*-форм. Разделить диастереомерные формы **1.82** и получить пригодные для рентгеноструктурного исследования монокристаллы не удалось. В то же время для соединения **1.81** медленной кристаллизацией из

толуола были получены пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы. Молекулярная структура **1.81** приведена на рисунке 1.13.

Схема 1.32. Синтез *ansa*-цирконоценов с *N*-метилпиперидиновым мостиком.



Наличие короткого мостика в молекуле **1.81** приводит к заметному напряжению структуры: диэдральный угол между плоскостями циклопентадиенильных колец составляет 116.39° , а угол C(1)-C(11)-C(6), равный 99.7° , заметно меньше тетраэдрического. Атом C(11) выведен из плоскостей Cp колец относительно атома Zr на -0.37 и 0.37 Å. Углы между связями C(1)-C(11) и C(1')-C(11) и плоскостями соответствующих циклопентадиенильных колец равны 14.7 и 14.5° , соответственно. Расстояния Zr-C(Cp) неэквивалентны для разных циклопентадиенильных колец. Связи Zr-C(1) и Zr-C(6) ($2.451(3)$ и $2.447(3)$ Å) являются самыми короткими, тогда как однотипные связи с атомами C(3), C(4), C(8) и C(9) ($2.549(4)$, $2.547(3)$, $2.550(3)$, и $2.545(3)$ Å, соответственно) являются самыми длинными в молекуле. Расстояния Zr(1)-Cl(1) и Zr(1)-Cl(2) ($2.431(2)$ и $2.432(2)$ Å), а также угол Cl(1)Zr(1)Cl(2) ($100.6(3)^\circ$) имеют обычные, характерные для цирконоценодихлоридов, значения.

N-Метилпиперидильный фрагмент имеет конформацию кресла с экваториальной ориентацией метильной группы. Величины длин связей и валентных углов в насыщенном фрагменте лиганда не отличаются от ожидаемых.²⁴

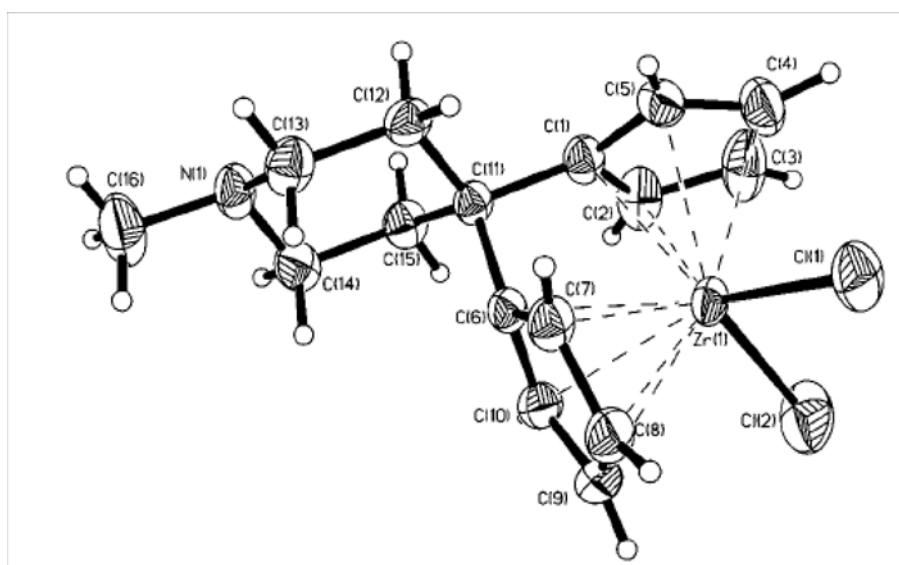


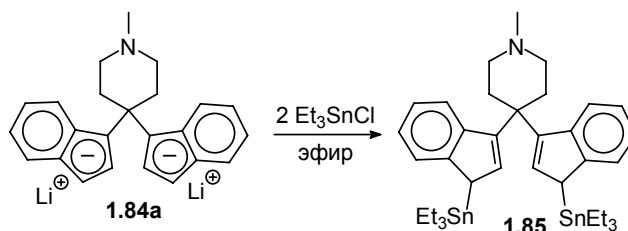
Рисунок 1.13. Молекулярная структура комплекса **1.81**.

²⁴ Величины длин связей и валентных углов приведены в таблице П8 Приложения 1.

1.8.3. Попытка и результат синтеза бис-инденильного *ansa*-цирконоцена **1.82** через дистаннированное производное **1.84**.

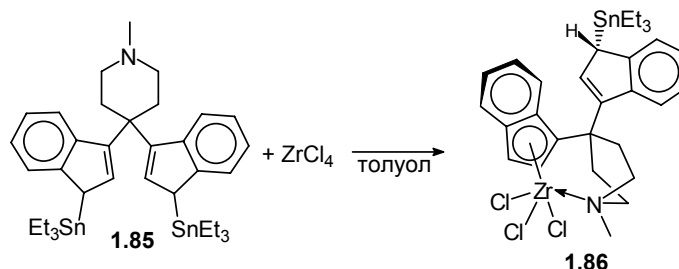
В надежде увеличить химический выход бис-инденильного комплекса **1.82** мы синтезировали его дистаннированное производное **1.85** (схема 1.33) с целью последующего введения в реакцию с $ZrCl_4$.

Схема 1.33. Синтез бис-инденильного ди- $SnEt_3$ производного **1.85**.



Однако основным продуктом реакции **1.85** с $ZrCl_4$ в толуоле оказалось бесцветное кристаллическое вещество. Анализ 1H и ^{13}C ЯМР спектров полученного соединения показал, что его молекула содержит два неэквивалентных инденильных фрагмента. Окончательную ясность внесли результаты РСА (молекулярная структура продукта изображена на рисунке 1.14). Таким образом, оказалось, что дистаннированное производное **1.85** взаимодействует с $ZrCl_4$ согласно схеме 1.34.

Схема 1.34. Образование биметаллического производного **1.86** при реакции **1.85** с $ZrCl_4$.



Продукт реакции **1.86** представляет собой гетеробиметаллический комплекс. Атом Zr η^5 -координирован по пятичленному кольцу инденильного фрагмента мостикового лиганда, атом Sn , в свою очередь, образует со вторым инденильным фрагментом σ -связь. Атом Sn имеет тетраэдрическую конфигурацию. Связанный с ним инденильный фрагмент занимает конформацию (за счет вращения относительно связи $C(1')-C(10)$), для которой расстояние $Zr-Sn$ является максимальным. Конформация второго инденильного фрагмента является фиксированной из-за специфической координации атома Zr (искаженная табуретка). Помимо C_5 фрагмента, Zr координирован тремя атомами Cl и атомом азота N -метилпиперидинового мостикового фрагмента. В результате, пиперидиновый цикл принимает конформацию скрученной ванны, а не более выгодную энергетически конформацию кресла (как в **1.81**). Т.к. размер пиперидильного фрагмента ограничен, атом азота занимает нехарактерную позицию в координационной сфере Zr , что

приводит к ее значительным искажениям. Так, углы между соседними связями Zr-Cl равны $86.9(1)^\circ$ и $86.2(1)^\circ$, в то время как угол между оппозитными связями Zr-Cl (Cl(1)ZrCl(2)) равен $128.5(1)^\circ$. Углы N(1)ZrCl(1) и N(1)ZrCl(2) ($79.3(2)^\circ$ и $86.4(2)^\circ$, соответственно) также сильно различаются. Атом N(1) расположен в транс-позиции по отношению к Cl(3); угол N(1)ZrCl(3) равен $151.7(2)^\circ$. Видимо, из-за этого связь Zr-Cl(3) заметно длиннее ($2.449(3) \text{ \AA}$) по сравнению с Zr-Cl(1) ($2.419(3) \text{ \AA}$) и Zr-Cl(2) ($2.416(3) \text{ \AA}$). Длина связи Zr-N(1) равна $2.438(8) \text{ \AA}$. Длины связей Zr-C варьируются в пределах $2.43(1)$ - $2.57(1) \text{ \AA}$, причем связи C(4), C(9) и C(1) длиннее ($2.553(9)$, $2.566(9)$ и $2.493(8) \text{ \AA}$, соответственно).

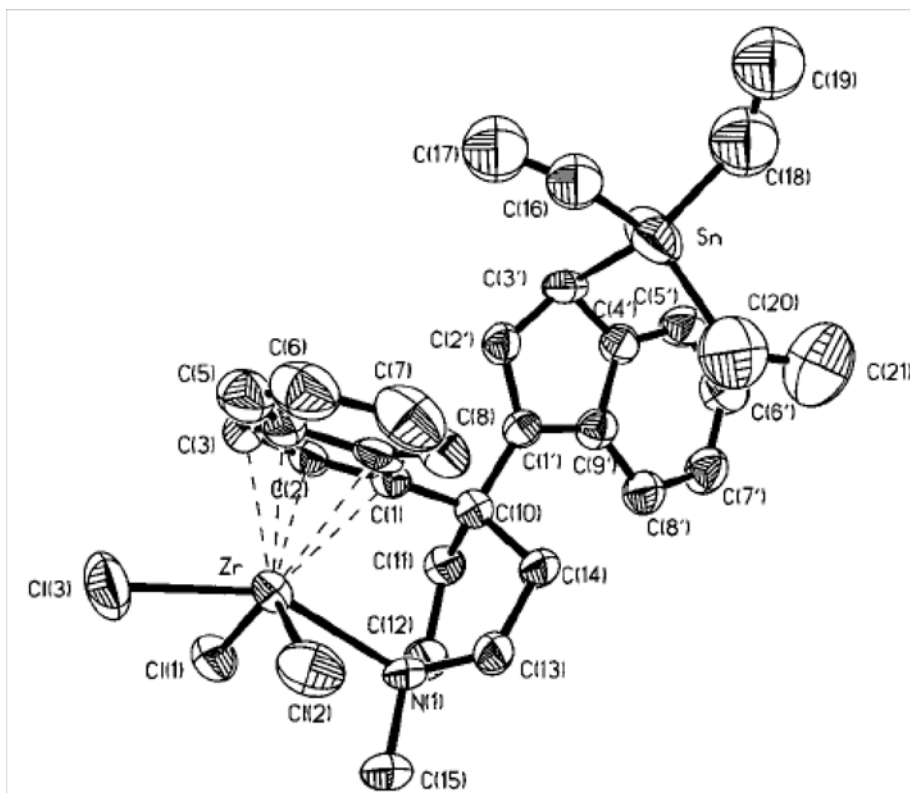


Рисунок 1.14. Молекулярная структура соединения 1.86

Оба бензольных цикла каждого инденильного фрагмента являются плоскими и образуют с пятичленными циклами диэдральные углы (относительно C(1)-C(9) и C(1')-(9')), равные 3.8° . Во втором фрагменте, пятичленный цикл изогнут относительно C(2')-C(4'), угол составляет 8.2° . Атом C(3') выведен из плоскости кольца. Величины остальных длин связей и валентных углов в молекуле не отличаются от ожидаемых.²⁵

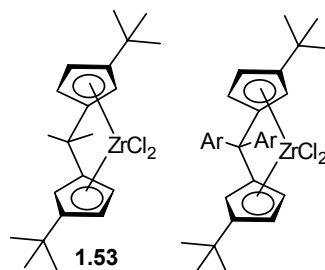
1.9. БИС-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ АНСА-ЦИРКОНОЦЕННЫ С ДИАРИЛМЕТИЛЕНОВЫМ МОСТИКОМ.

Некоторое время назад было показано что, наличие **арильных** заместителей в коротком мостике между η^5 -координированными кольцами зачастую оказывает позитивное влияние на

²⁵ Величины длин связей и валентных углов приведены в таблице П9 Приложения 1.

каталитические свойства *анса*-цирконоценов, приводя к увеличению молекулярной массы образующегося полимера [316, 134, 314]. В этой связи нам представлялось актуальным получение ранее не описанных соединений, аналогичных *анса*-комплексу **1.53** и содержащих диарилметиленовый мостик $-CAr_2-$ вместо метилэтилиденового $-CMe_2-$ (схема 1.35).

Схема 1.35. Комплекс-прототип **1.53** и целевая структура - цирконоцен с диарилметиленовым мостиком.



1.9.1. Попытка синтеза бис(циклопентадиенил)дифенилметана (Cr_2CPh_2).

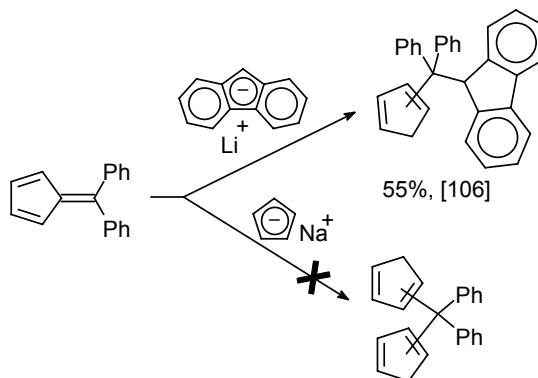
Ранее сообщалось, что простейший представитель бис-циклопентадиенильных соединений с диарилметиленовым мостиком - Cr_2CPh_2 - может быть легко получен двумя способами: взаимодействием Ph_2CBr_2 с $CrCu-PEt_3$ [394] или реакцией Ph_2CCl_2 с никелоценом [395]. Однако все попытки воспроизвести приведенные в этих работах методики к успеху не привели. Так, в случае никелоцена при проведении реакции в различных растворителях с высоким выходом вместо ожидаемого бис-циклопентадиенильного соединения был выделен 6,6-дифенилфульвен; Cr_2CPh_2 не был обнаружен даже в следовых количествах (контроль за протеканием реакции осуществляли с использованием спектроскопии ЯМР 1H). При взаимодействии Ph_2CCl_2 с циклопентадиенильным комплексом меди была получена сложная смесь продуктов, причем целевое бис-циклопентадиенильное соединение Cr_2CPh_2 также не было обнаружено в количествах, позволяющих его выделить.

Вторым возможным подходом к бис-циклопентадиенильным соединениям с диарилметиленовым мостиком представлялось взаимодействие диарилфульвена с циклопентадиенидом натрия. Именно этот подход ранее был успешно применен для синтеза единственного известного представителя интересующего нас класса - $Cr-CPh_2-Flu$ [314]. Однако и в этом случае целевое бис-циклопентадиенильное соединение Cr_2CPh_2 не было обнаружено даже в следовых количествах, причем 6,6-дифенилфульвен был регенерирован практически нацело (схема 1.36).

Нами уже было показано, что к образованию бис-циклопентадиенильных мостиковых соединений во многих случаях приводит взаимодействие различных карбонильных соединений с циклопентадиенами и инденами в системе KOH/DME . Учитывая это, мы провели реакцию циклопентадиена с бензофеноном. Однако и в этом случае с практически количественным выходом был выделен 6,6-дифенилфульвен. Вероятно, 6,6-дифенилфульвен настолько термодинамиче-

ски и кинетически устойчив, что неспособен к взаимодействию с циклопентадиенид-анионом с образованием бис-циклопентадиенильного соединения.

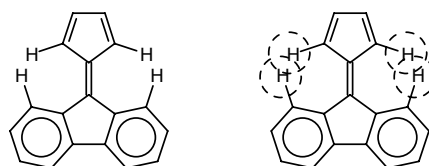
Схема 1.36. Различие в реакционной способности 6,6-дифенилфульвена по отношению к FluLi и CpNa.



1.9.2. Синтез 9,9-бис(циклопентадиенил)флуоренов.

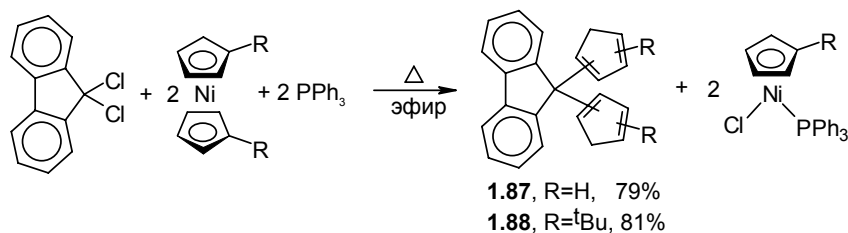
Таким образом, мы продемонстрировали малую синтетическую доступность простейшего представителя ряда бис(циклопентадиенил)диарилметанов - Cp_2CPh_2 , обусловленную высокой стабильностью 6,6-дифенилфульвена. Для получения бис-циклопентадиенильного соединения с диарилметиленовым мостиком нам представлялось достаточно перспективным введение в реакцию диарилкетона, образующего нестабильный диарилфульвен. Наиболее доступным соединением этой группы нам представлялся флуоренон: соответствующий фульвен дестабилизирован взаимодействием между протонами циклопентадиенильного и флуоренильного колец (схема 1.37).

Схема 1.37. Дестабилизация фульвена, образованного флуореноном и циклопентадиеном.



Было найдено, что флуоренон с циклопентадиеном в системе KOH/DME не реагирует. Принимая во внимание, что никелоцен способен взаимодействовать с активными алкилгалогенидами, мы решили попытаться использовать этот подход, введя в реакцию с никелоценом и 1,1'-ди-*трет*-бутилникелоценом 9,9-дихлорфлуорен. В результате были получены соответствующие бис-циклопентадиенильные соединения **1.87** и **1.88**, причем максимальный выход был достигнут при проведении реакции в эфире в присутствии PPh_3 (схема 1.38).

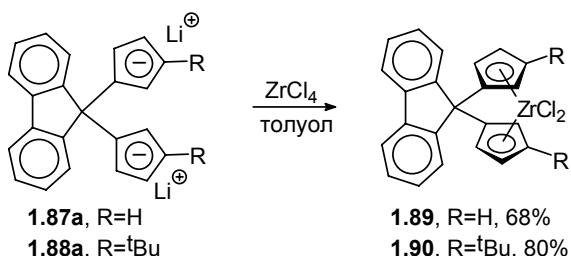
Схема 1.38. Взаимодействие 9,9-дихлорфлуорена с никелотенами.



1.9.3. Синтез *анса*-цирконоценов с диарилметиленовым мостиком.

Исходя из соединений **1.87** и **1.88**, нами были синтезированы соответствующие *анса*-цирконоцены **1.89** и **1.90**. При этом максимальный выход металлоценов был достигнут при проведении реакции дилитиевых производных **1.87** и **1.88** с $ZrCl_4$ в толуоле.

Схема 1.39. Синтез бис-циклопентадиенильных *анса*-цирконоценов с CAr_2 -мостиком.



Молекулярная структура соединения **1.89** была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 1.15).²⁶ Комплекс кристаллизуется в виде клатрата, молекулы толуола эквимольно включены в кристаллическую решетку (рис. 1.16). Молекула металлоцена имеет достаточно высокую группу симметрии (C_{2v}), и вместе с тем включена в элементарную ячейку моноклинного типа (P_21/n). В молекуле *анса*-комплекса **1.89** атом циркония координирован по η^5 -типу с циклопентадиенильными фрагментами и двумя атомами хлора. Молекула имеет искажения, характерные для *анса*-металлоценов, вызванные наличием короткого мостика между двумя циклопентадиенильными фрагментами. Так, двугранный угол между плоскостями циклопентадиенильных колец (109.5°) существенно меньше величины, характерной для немостиковых цирконоценов ($\approx 125^\circ$). Вместе с тем, геометрические параметры **1.89** несущественно отличаются от параметров других металлоценов с одночленным углеродным мостиком.

²⁶ Величины длин связей и валентных углов приведены в таблице П10 Приложения 1.

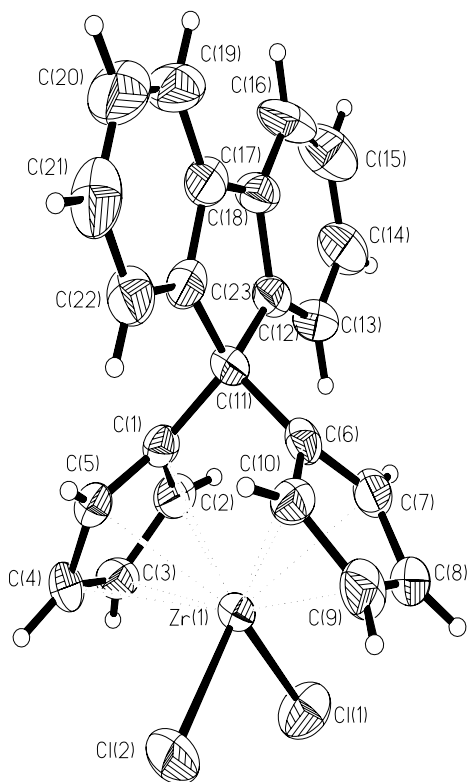


Рисунок 1.15. Молекулярная структура соединения **1.89**.

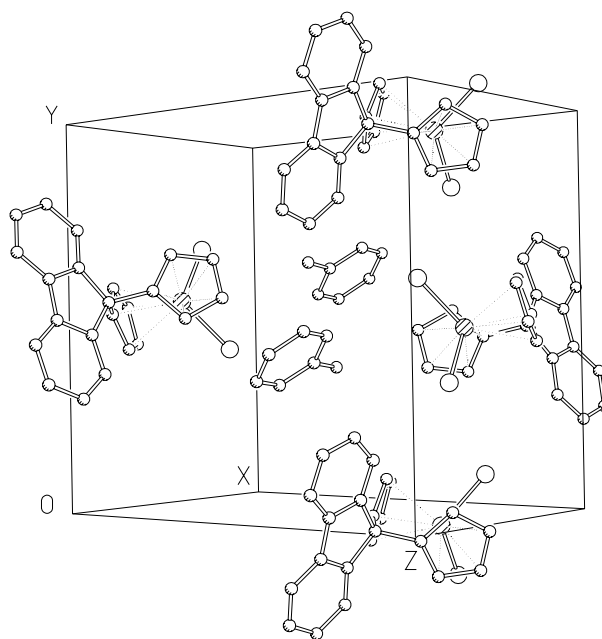


Рис 1.16. Кристаллическая ячейка **1.89**.

Отличительная черта полученного комплекса - наличие довольно громоздкого флуоренильного мостикового фрагмента. Этот фактор может определять некоторые химические свойства металлоцена, поскольку два водородных атома расположены достаточно близко к атому циркония. Хотя соответствующие расстояния достаточно велики (более чем 4 Å), чтобы обеспечить любые невалентные взаимодействия типа агостических, эти атомы могут непосредственно влиять на координационную сферу атома циркония и, естественно, на каталитические свойства металлоцена.

1.10. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЦИРКОНОЦЕНОВ С ОДНОЧЛЕННЫМ УГЛЕРОДНЫМ МОСТИКОМ.

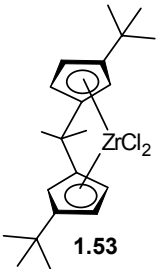
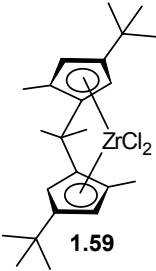
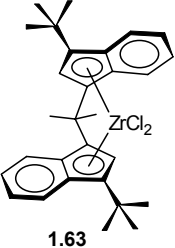
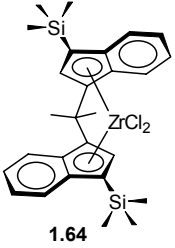
1.10.1. Полимеризация пропилена: предварительные результаты.

Цирконоцены с одночленным углеродным мостиком были синтезированы в нашей лаборатории в середине 90-х годов. Интерес к металлоцен-катализируемой изотактической полимеризации пропилена тогда был максимальным, и вновь синтезированные комплексы в первую очередь исследовались именно в качестве катализаторов гомогенной полимеризации пропилена в присутствии MAO.

По вполне очевидным причинам была исследована активность соединений, для которых удалось выделить чистые *рац*-формы.

Большая часть комплексов продемонстрировала умеренную активность, однако для четырех комплексов - соединений **1.53**, **1.59**, **1.63** и **1.64** - были получены заслуживающие внимания результаты полимер-тестов, приведенные в таблице 1.6 (см. раздел 2 экспериментальной части)

Таблица 1.6. Полимеризация пропилена в присутствии *анса*-цирконоценов с одночленным углеродным мостиком (жидкий пропилен, активация MAO).

Соединение	Al/Zr	T, °C	Акт., кг/ ммоль Ч	[η], дл/г	M _w /M _n	T _{пл}	mmmm%	2,1- субъед.
 1.53	3000	50	15.5	0.26		153	99.44	0.35
	3000	20	1.9	0.53		159		
 1.59	8000	70	138.8	0.42	2.18	157	98.74	0.23
	8000	60	119.9	0.69	1.95	160		
	8000	50	72.6	0.89	1.90	162	99.45	0.16
	8000	35	24.2	1.51	2.05	164		
	2000	20	9.3	2.18		160	99.65	0.02
	2000	50	78.5	0.92	2.41	165	99.20	0.14
	2000	35	24.2	1.7	2.35	162	99.35	0.07
 1.63	8000	70	109.9	0.33		140	89	0
	8000	50	124.6	0.89		153	94.8	0
	8000	40	112.4	1.18		156	95.52	0
	8000	30	68.8	1.74		157	96.78	0
	8000	20	32.0	2.75		158	96.89	0
 1.64	1500	70	26.2	0.53		126	82.70	0
	3000	50	38.1	0.78		140	87.36	0
	3000	40	14.2	0.77		139	90.06	0
	3000	30	7.1	0.98		142	91.51	0
	3000	20	9.0	1.04		144	93.18	0
	500	20	1.0	1.27		146		
	1000	20	2.3	1.35		145		
	1500	20	6.4	1.22		145		
	10000	20	6.7	1.05		146		

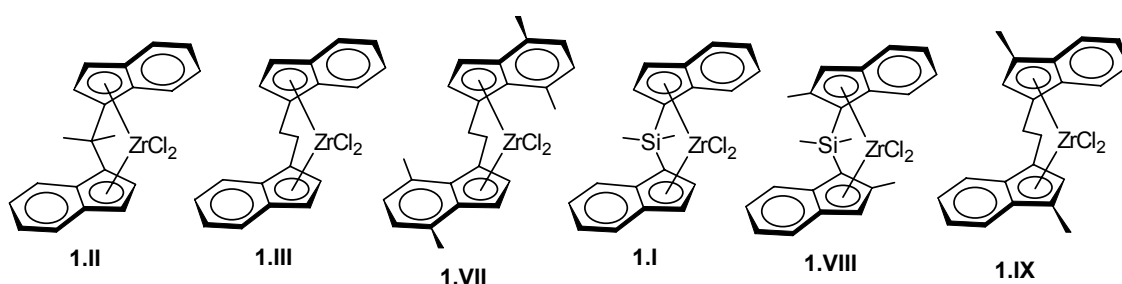
Соединения **1.53** и **1.59** продемонстрировали очень высокую стереоселективность (комплекс **1.59** и по сей день является абсолютным лидером среди всех известных катализаторов изотактической полимеризации пропилена). В то же время, бис-инденильные комплексы

показали 100% региоселективность: было зафиксировано полное отсутствие 2,1-внедрения мономера.

1.10.2. Исследование каталитических свойств бис-инденильных комплексов с CMe_2 -мостиком.



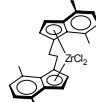
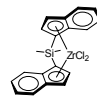
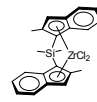
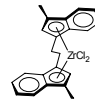
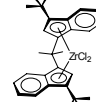
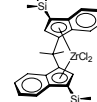
Нами, совместно с нашими коллегами из исследовательского центра компании Basell Polyolefins (Ferrara), были изучены каталитические свойства вновь полученных бис-инденильных комплексов **1.63** и **1.64** в сравнении с металлоценами, структурные формулы которых приведены на схеме 1.40.

Схема 1.40. Взаимодействие 6,6-диметилфульвена с циклопентадиенами и инденом.



Для исследования влияния структуры бис-инденильного лиганда на свойства образующегося полипропилена была проведена серия однотипных экспериментов (50 °С, жидкий пропилен, MAO), результаты которых приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Влияние структуры лиганда в бис-инденильных цирконцентах на свойства образующегося полипропилена.

								
	1.II	1.III	1.VII	1.I	1.VIII	1.IX	1.63	1.64
Изотактичность ^{а)}	0.958	0.973	0.983	0.979	0.988	0.723	0.989	0.973
mmmm, %	80.6	87.7	91.8	90.3	94.2	19.9	94.8	87.3
RI ^{б)}	0.3	0.5	2.8	0.4	0.3	0	0	0
T _{пл} , °С	127	134	131	144	148	аморф.	152	138
M _v ^{в)}	11100	33600	6700	56000	231500	15800	88700	69700

а) Определена в соответствии с моделью энантиоморфного каталитического центра [65] б) RI - региоинверсии, (2,1 *erythro* + 2,1 *threo* + 3,1) [396], без учета концевых групп. в) Вычислено по данным $[\eta]$ согласно $[\eta] = K(M_v)^\alpha$, $K = 1.85 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.737$ [397]

Мы видим, что тип мостика ($-\text{Me}_2\text{C}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{Me}_2\text{Si}-$) оказывает самое непосредственное влияние как на молекулярную массу, так и на изотактичность РР, которые увеличиваются в ряду $-\text{Me}_2\text{C}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{Me}_2\text{Si}-$. Данный эффект, однако, проявляется ограниченно, ростом M_v от 10^4 до 5×10^4 при переходе **1.II-1.III-1.I** (50°C), с увеличением изотактичности от 80 до 90%. С другой стороны, мы обнаружили, что замещение в положение 3 инденильного фрагмента оказывает более заметное влияние на каталитическую активность бис-инденильных *анса*-цирконоценов. Размер группы R в положении 3 определяет как степень изотактичности, так и молекулярную массу РР, что позволяет рассматривать введение заместителя в положение 3 как мощный инструмент дизайна цирконоценовых катализаторов: так, при переходе от **1.II** ($R=\text{H}$) к **1.63** ($R=\text{tBu}$) M_v увеличивается от 11 000 до 88 000, и в то же время *mmmm* растет от 80 до 95%. Этот экспериментальный факт может быть объяснен "обращением" энантиоселективности каталитического центра (объемный заместитель в положении 3 оказывает большее влияние, нежели чем инденильный фрагмент), что подтверждается свойствами комплекса $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (**1.61**, в виде 4:1 смеси *рац*- и *мезо*-форм), который катализирует образование полностью аморфного полимера с низкой молекулярной массой.

С точки зрения стереоселективности, вновь полученный катализатор **1.63**, характеризующийся *mmmm* (50°C) = 95% и $T_{\text{пл}}(\text{PP}) = 152^\circ\text{C}$, превосходит все комплексы сравнения (таблица 1.8). Кроме того, он обладает рядом преимуществ по сравнению с SiMe_2 -мостиковым аналогом, *рац*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{3-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ [132]

В общем случае, изоспецифические цирконоцены катализируют образование iPP с неполной региоселективностью, наблюдается внедрение случайных, изолированных (2,1 *эритро*- и *трео*-) фрагментов [398, 396, 399, 400, 401, 402, 403, 404].

Ранее было показано, что наличие 2,1-фрагментов сильно снижает молекулярную массу iPP, т.к. степень β -H переноса после 2,1-внедрения мономера выше таковой для 1,2-внедрения [64]. Так, *рац*- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{4,7-Me}_2\text{-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ **1.VII** / MAO, с 3% 2,1-внедрений, дает iPP с пятикратным снижением молекулярной массы по сравнению с *рац*- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ **1.III** / MAO, для которого характерно 0.6% рагио-ошибок (таблица 1.8). При изучении каталитической системы **1.IX** / MAO, мы установили, что этот стереонеспецифичный катализатор является региоспецифичным. Похожие свойства демонстрируют и вновь полученные комплексы **1.63** и **1.64**, однако они, в дополнение к региоспецифичности, являются более изоселективными по сравнению с **1.III**, **1.II** и **1.IX**.

Таким образом, все *анса*-цирконоцены, имеющие объемные алкильные группы в положении 3 инденильных фрагментов, являются полностью региоспецифичными, что можно проиллюстрировать спектрами ^{13}C ЯМР образцов полипропилена, полученных при катализе этими

соединениями. На рисунке 1.17 изображены области сигналов метильных групп образцов ($C_2D_2Cl_4$, 130 °C, 125 MHz) PP, полученных при проведении полимеризации в жидком мономере при 70 °C с использованием **1.VII** (A), **1.IX** (B), и **1.63** (C) в качестве катализаторов.

Из рисунка видно, что и атактический (B), и изотактический (C) образцы PP не содержат пиков, соответствующих 2,1 и 3,1 фрагментам, которые присутствуют в спектре iPP, полученного с использованием **1.VII** (A). Кроме того, если концевые группы - *цис*-2-бутенил (*цис*- $CH_3-CH=CH-CH_2P$, 12.9 м.д.) и *n*-пропил ($CH_3-CH_2-CH_2P$, 14.5 м.д.) четко наблюдаются в спектре A, образцы B и C содержат лишь следы концевых *n*-пропильных групп, что подтверждает высокую региоспецифичность систем **1.IX**/MAO и **1.63**/MAO.

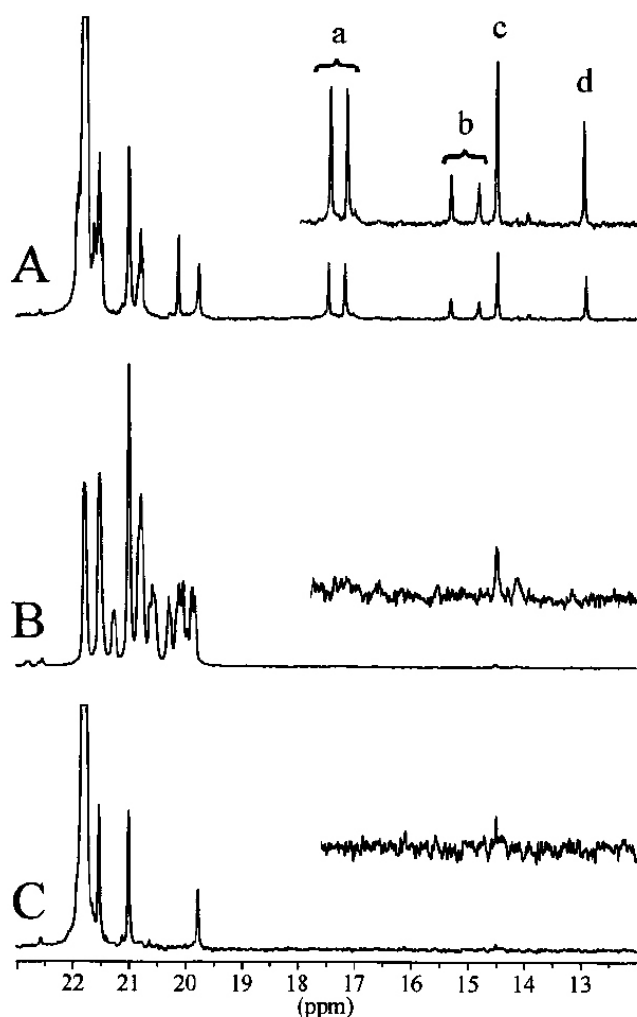


Рисунок 1.17. Спектр ^{13}C ЯМР (область сигналов Me групп) iPP, полученного с использованием **1.VII** (A), **1.IX** (B), и **1.63** (C). (a) 2,1-эритро; (b) 2,1-трео; (c) - $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$; (d) *цис*- $CH(CH_3)CH_2CH=CHCH_3$.

тый, ранее не зафиксированный пик, перекрывающийся с винилиденовым пиком в слабом поле

Введением объемных заместителей в положение 3 инденильных фрагментов мы надеялись затруднить процесс β -H переноса после первичного внедрения [78]. Однако, анализ концевых групп показал, что для соединений **1.IX**, **1.63** и **1.64** становятся существенными другие реакции переноса цепи, в частности, β -Me элиминирование.

1H ЯМР анализ ненасыщенных концевых групп низкомолекулярных полипропиленов, полученных с использованием **1.III**, **1.II**, **1.IX**, **1.63**, **1.64** и *rac*- $Me_2C(3-tBu-4,5,6,7-H_4-1-indenyl)_2ZrCl_2$ (**1.63-H₄**)²⁷, в жидком пропилене при 70 °C, приведен в таблице 1.8 (для комплекса **1.III** такой анализ был проведен в работе [64]). Спектры 1H ЯМР (область олефиновых сигналов) приведены на рисунке 1.18.

iPP, полученный в системе **1.III**/MAO, имеет 4 типа концевых олефиновых групп: *цис*-2-бутенил (5.4-5.5 м.д., 39.1%), триплет при 5.21 м.д. (17.4%), 2 винилиденовых пика (4.7-4.8 м.д., 29.5%) и четвер-

(13.9%). Триплет при 5.21 м.д. ранее принимали за сигнал изобутенильной группы, образующейся при изомеризации терминального винилиденового фрагмента [66]. Мы же считаем, что он относится к сигналу $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}$.

Ситуация для *i*PP, полученного в системе **1.П** /MAO, существенно проще: наличие короткого одночленного углеродного мостика обуславливает больший угол β (таблица 1.4) - 70.9° против 60.4° в **1.Ш**, вследствие чего для **1.П** предпочтительным становится β -H элиминирование после 1,2-внедрения (80% винилиденовых концевых групп), что приводит к образованию *i*PP с меньшей молекулярной массой и изотактичностью по сравнению с **1.Ш**. Умеренно изо-специфичный **1.ИХ** /MAO при 50 °С в жидком мономере образует аморфный PP с молекулярной массой, промежуточной между **1.Ш** и **1.П**. Соединение **1.ИХ** (полностью региоспецифичное, образование концевых *цис*-бутенильных групп невозможно) позволяет перенос цепи, осуществляющийся как через β -H перенос после 1,2-внедрения (винилиден, 69%) так и внутримолекулярный β -метильный перенос (аллил, 31%). Последний процесс характерен для пералкилированных циклопентаденильных комплексов [396, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404].

Таблица 1.8. Распределение олефиновых концевых групп в PP, полученных с использованием **1.Ш**, **1.П**, **1.ИХ**, **1.63**, **1.63-Н₄** и **1.64** (жидкий мономер, 70 °С).

Кат.	% от общего числа ненасыщенных концевых групп					P_n^a	Частота переноса цепи		
	a	b	d	e	f		перв. β -H	β -Me	втор. β -H
1.Ш	29.5	13.9	-	-	39.1	384	1.1×10^{-3}	-	1.5×10^{-3}
1.П	69.0	10.5	-	-	20.5	134	5.9×10^{-3}	-	1.5×10^{-3}
1.ИХ	39.2	9.1	-	51.7	-	221	2.2×10^{-3}	2.3×10^{-3}	-
1.63	10.9	15.5	30.4	43.2	-	327	1.7×10^{-3}	1.3×10^{-3}	-
1.63-Н₄	45.6	-	46.6	7.8	-	14	6.7×10^{-2}	5.6×10^{-3}	-
1.64	21.6	62.7	3.8	11.9	-	283	3.1×10^{-3}	4.2×10^{-3}	-

а) По данным спектров ^1H ЯМР. P_n определено из расчета одна двойная связь на цепь.

Комплекс **1.63** демонстрирует наивысшую селективность для β -метильного переноса (43.2% аллильных групп) из наблюдаемых для изо-специфичных цирконоценов. Отметим, что **1.63**/MAO при 70 °С катализирует образование *i*PP с заметным содержанием изобутенильных ($\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCHMe}$ -, дублет при 4.9 м.д., 30%) концевых групп, которые не образуются при кислотнo-катализируемой изомеризации винилиденовых концевых групп, являясь, таким образом,

²⁷ **1.63-Н₄** получен каталитическим гидрированием **1.63**. Полимеризует пропилен (жидкий мономер, 70 °С, Al/Zr = 3000)

продуктом **нового процесса переноса цепи**. Для дополнительного подтверждения этой гипотезы и был получен гидрированный комплекс **1.63-H₄**, с еще более объемным лигандом. Он оказался менее активным, менее стереоспецифичным, катализировал образование РР с меньшей молекулярной массой по сравнению с **1.63**. Анализ концевых групп РР, полученного с использованием **1.63-H₄**/MAO показал еще более высокое содержание изобутенильных концевых групп (46.6% vs 30.4%) и существенно меньшее - аллильных (7.8 vs 43.2%) по сравнению с **1.63**.

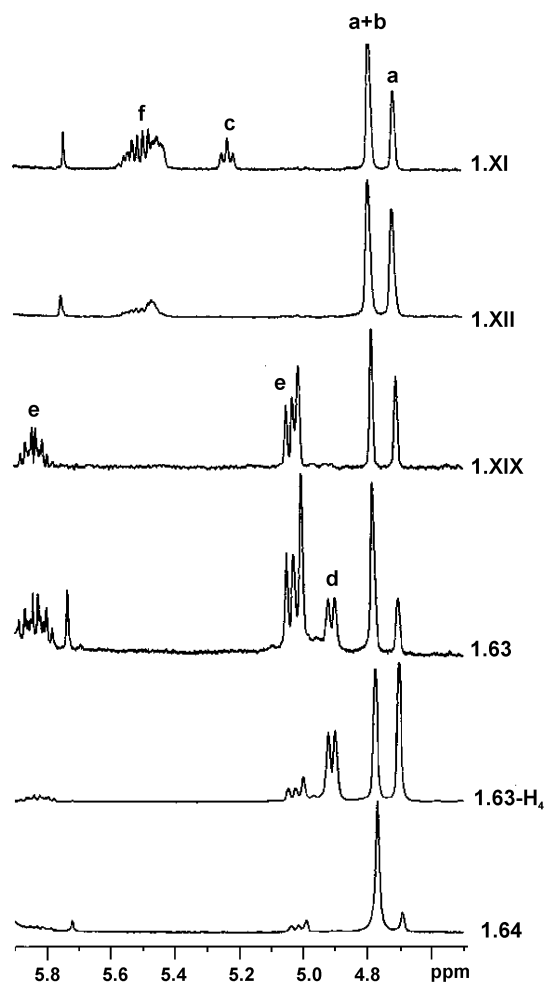


Рисунок 1.18. Область олефиновых сигналов ¹H ЯМР спектров РР, полученного с использованием **1.III**, **1.II**, **1.IX**, **1.63**, **1.64** и **1.63-H₄**

ность, причем сигнал в области слабого поля является более интенсивным. Дополнительная, симметричная винилиденная группа присутствует в спектрах iPP, полученных с использованием C₂-симметричных цирконоценов. Ее сигнал имеет такой же химический сдвиг, что и сигнал винилиденного фрагмента в олигомерах 4-метил-1-пентена, что позволяет нам с высокой степенью уверенности предположить для соответствующей концевой группы структуру iBu-

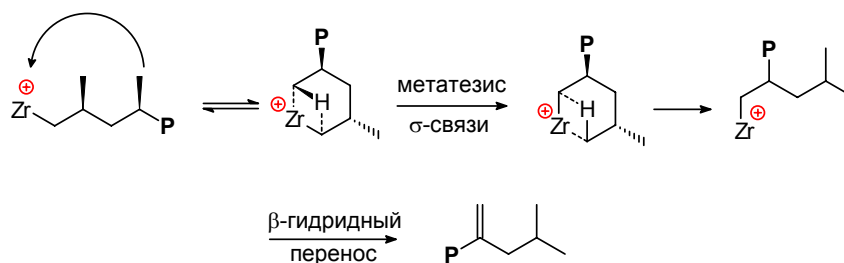
Присутствие изобутенильных концевых групп в полимере, образование которого катализируют вновь полученные нами комплексы **1.63** и **1.64**, может служить подтверждением гипотезы Busico и Brintzinger об образовании Cp'₂Zr⁺-CMe₂P (P - полимерная цепь) как ключевого интермедиата для эписмеризации [405] и первичного, внутримолекулярного β-H переноса [406]. Для **1.63** β-H перенос затруднен стерически (3-*tert*-бутилинденильным лигандом), что приводит к возрастанию вклада β-метильного переноса; но, с другой стороны, конформация, приводящая к β-метильному переносу, может способствовать и образованию трет-алкильных интермедиатов типа Cp'₂Zr⁺-CMe₂P. Что, в свою очередь, и может приводит к эписмеризации, а также реализации новых, альтернативных процессов переноса цепи (в том числе и внутримолекулярных): β-H перенос как от одной, так и от двух *gem*-метильных групп, или же новый тип β-H переноса - от α-метиленовой группы [67].

Еще одной важной особенностью спектров полученных полимеров является то, что два терминальных винилиденных пика имеют разную интенсивность

с низкой активностью (10 кг/(ммоль×ч), образуя РРс низкой молекулярной массой и изотактичностью.

$C(=CH_2)CH_2CH(CH_3)CH_2P$. Этот сигнал никогда не наблюдается в атактическом РР, полученном с использованием C_{2v} -симметричных цирконоценов. Для *i*PP системы **1.63**/MAO, доля такого "внутреннего" винилидена (15.5%) выше доли "нормального" (10.9%), а для **1.64** он становится основным (62.7%). Сравнивая спектры 1H ЯМР образцов *i*PP **1.III**, **1.II**, **1.IX**, **1.63**, **1.63-H₄** и **1.64** в области сигналов олефиновых протонов, можно сделать вывод о том, что образование внутреннего винилиденового фрагмента конкурирует с β -Me элиминированием, что указывает на то, что его формирование требует тесного окружения - хоть и меньшего по сравнению с необходимым для протекания β -Me элиминирования. Это подтверждается тем, что в случае более "нагруженной" системы, **1.63-H₄**, "внутренние" винилиденовые фрагменты вообще не образуются, содержание аллильных фрагментов снижается до 7.8%, РР имеет низкую молекулярную массу ($P_n = 14$). Наиболее вероятным механизмом образования фрагмента $iBu-C(=CH_2)CH_2CH(CH_3)CH_2P$ нам представляется протекание внутримолекулярного метатезиса σ -связи [407] (sp^3 C-H активация путем переноса водорода метильной группы предпоследнего блока CH_2CHMe на алкильный заместитель с разрывом связи Zr-C, с последующим β -H элиминированием). Такой механизм требует минимального движения атомов и групп, и в целом подобен предложенному ранее для объяснения образования тетрамеров пропилена при димеризации 4-метил-1-пентена [76] (схема 1.41).

Схема 1.41. Предполагаемый механизм обрыва цепи с образованием фрагмента $iBu-C(=CH_2)CH_2CH(CH_3)CH_2$.



Альтернативный механизм образования $iBu-C(=CH_2)CH_2CH(CH_3)CH_2P$ - через повторное внедрение *i*PP с аллильной концевой группой с последующим β -H переносом - представляется менее вероятным.

Итак, **1.63** и **1.64** по сравнению с **1.III** и **1.II** образуют полимер с большей массой по причине их региоспецифичности и, видимо, относительной затрудненности β -H переноса после первичного внедрения. Вместе с тем, несмотря на демонстрируемую ими региоспецифичность, **1.63** и **1.64** катализируют образование *i*PP, молекулярная масса которого не покрывает востребованный химической индустрией интервал. Тем не менее, синтетическая доступность этих комплексов, а также тот факт, что *мезо*-формы **1.63** и **1.64** совершенно **не активны** в гомополимеризации пропилена, делает эти соединения потенциальными кандидатами для **производ-**

ства низкомолекулярного изотактического полипропилена с высокой регио- и стереорегулярностью. Низкие, по сравнению с ожидаемыми, молекулярные массы iPP мы объясняем протеканием процессов β -Me элиминирования для **1.63** и вновь обнаруженного процесса переноса цепи с образованием "внутренних" винилиденовых групп, для **1.64**.

Высокая активность, продемонстрированная **1.59**, **1.63** и **1.64**, с учетом свойств образующегося полимера позволяет рассматривать их в качестве катализаторов малотоннажных производств специальных типов полипропиленов - низкомолекулярных стерео- и региорегулярных, обладающих уникальными свойствами. В то же время, низкая молекулярная масса PP не позволяет рассматривать их в качестве альтернативы титан-магниевым катализаторам, применяемым в производстве массовых марок PP .

Глава 2.

НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ.

Корректной теоретической модели, позволяющей предсказать активность того или иного цирконоцена, на момент начала наших исследований не было²⁵: однозначный ответ давал только полимер-тест. Имелся ряд установленных опытным путем закономерностей общего характера, и в середине 90-х годов наиболее перспективной представлялась "экстенсивная" тактика исследований, т. е. поиск аналогов каталитически активной структуры-прототипа, циклопентадиенильного, инденильного или флуоренильного комплекса с определенным мостиком (который определяет базовую геометрию), отличающихся положением и типом заместителей или фрагментов, конденсированных с η^5 -связанным кольцом. Такая тактика, даже если полученный цирконоцен не обладал преимуществами перед прототипом, приводила к получению ценных результатов по следующим причинам:

- в процессе исследований накапливался объективно полезный синтетический багаж;
- создавались предпосылки для того, чтобы оккупировать вакантную патентную позицию;
- происходило накопление экспериментального материала по каталитической активности новых цирконоценов, позволяющего формулировать закономерности, отражающие связь между структурой металлоцена и демонстрируемыми им каталитическими свойствами.

В связи с вышеизложенным, исследования в области синтеза металлоценов, содержащих принципиально новые структурные типы циклопентадиенильных лигандов, представлялись нам важными как с теоретической, так и с практической точки зрения. В то же время, накопленный экспериментальный материал позволил нам сделать некоторые предположения относительно структур перспективных комплексов на основе циклопентадиенильных, инденильных и флуоренильных лигандов, и планировать стратегию синтеза новых цирконоценов на основании этих предположений.

В настоящей главе изложены результаты десяти лет исследований в русле обсуждаемого направления.

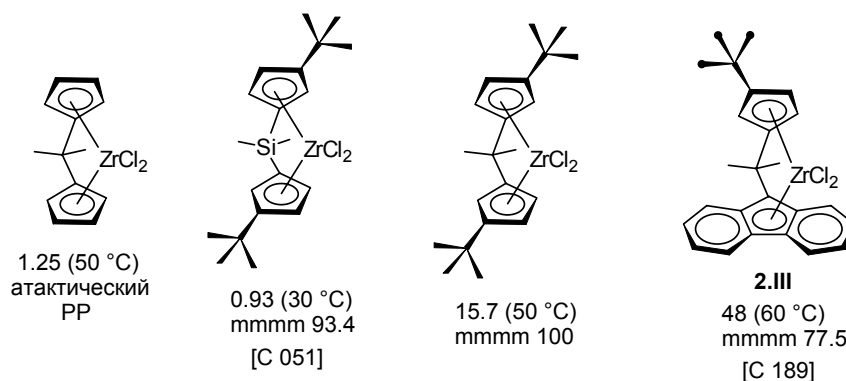
2.1. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛАДАМАНТАН И КОМПЛЕКСЫ НА ЕГО ОСНОВЕ.

Дизайн новых цирконоценов на ранних этапах включал в себя изучение влияния объемных заместителей в циклопентадиенильных кольцах лиганда на каталитические свойства комплексов. Было показано, что *анса*-цирконоцены с *трет*-бутильными группами в положении 3 циклопентадиенильных колец катализируют изотактическую полимеризацию пропилена, причем в некоторых случаях такая модификация структуры сопровождается и ростом активности

комплекса (схема 2.1).

Близким аналогом *трет*-бутильной группы является 1-адамантильный фрагмент, и синтез 1-циклопентадиениладамантана и комплексов на его основе представлялся нам достаточно интересной задачей.

Схема 2.1. C₂-симметричные анса-цирконоцены.



2.1.1. Синтез 1-(1,3-циклопентадиенил)адамантана и его производных.

В отличие от доступного 2-циклопентадиениладамантана (синтезирован ранее по тривиальной схеме, взаимодействием адамантанона-2 с циклопентадиеном в присутствии пирролидина с образованием соответствующего фульена и его восстановлением, [408]), 1-циклопентадиениладамантан на момент начала настоящей работы являлся неопианным соединением.

Наиболее простым синтетическим подходом к замещенным циклопентадиенам является алкилирование циклопентаденидов щелочных металлов и магния. Однако в случае 1-циклопентадиениладамантана этот подход неприменим, т.к. взаимодействие 1-галогенадамантанов с сильными нуклеофилами (к которым относятся и циклопентадениды щелочных и щелочноземельных металлов) не приводит к образованию продуктов замещения [409].

Принципиально иным подходом к замещенным циклопентадиенам является взаимодействие различных галогенпроизводных с никелоценом **2.I**, протекающее по механизму SET. В работах [410, 411, 412, 160, 159, 161, 394, 413] была продемонстрирована высокая эффективность этого подхода при получении ряда замещенных циклопентадиенов. Увеличение выхода продуктов замещения, а также расширение круга галогенпроизводных, реагирующих с никелоценом с образованием замещенных циклопентадиенов, могут быть достигнуты путем добавления эквимольного количества донорного лиганда (обычно используется трифенилфосфин). В этом случае полнота протекания реакции обусловлена образованием стабильного 18-электронного

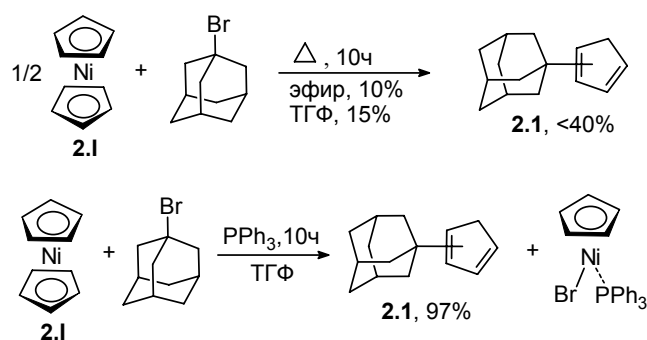
²⁵ Ее и до сих пор нет.

комплекса $\text{CpNiBr(PPh}_3\text{)}$ [412, 160, 161, 394, 413].²⁶

Мы провели реакцию никелюцена с 1-бромадамантаном как в присутствии трифенилфосфина, так и без него. В отсутствие трифенилфосфина целевой продукт - циклопентадиениладамантан **2.1** - был получен с посредственным выходом. В то же время при введении в реакцию эквимольного количества трифенилфосфина выход целевого продукта **2.1** увеличился до количественного (схема 2.2).

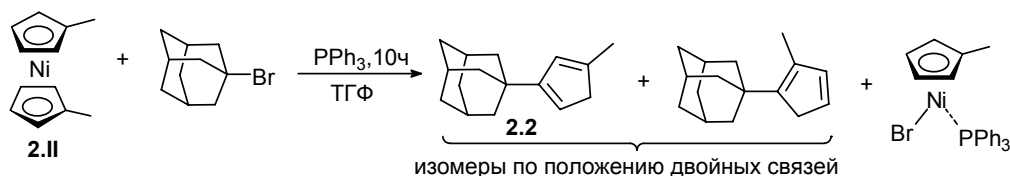
Нам также удалось получить β -алкилпроизводные соединения **2.1**. К ним могло бы привести либо взаимодействие 1,1'-диалкилникелюценов с 1-бромадамантаном, либо введение алкильных заместителей в молекулу соединения **2.1**.

Схема 2.2. Синтез 1-циклопентадиениладамантана.



1,1'-Диметилникелюцен **2.II** оказался неселективным циклопентаденилирующим агентом: при его взаимодействии с 1-бромадамантаном образовывалась смесь 1,2- и 1,3-дизамещенных (**2.2**) циклопентадиенов (схема 2.3).

Схема 2.3. Взаимодействие 1,1'-диметилникелюцена с 1-бромадамантаном.



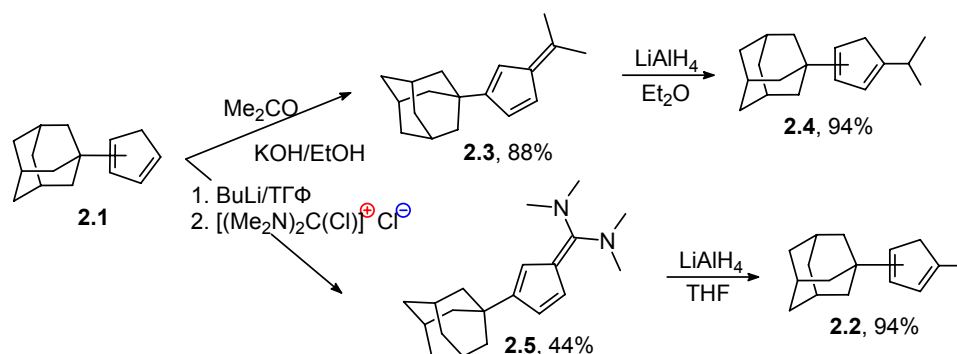
Поэтому нами был выбран второй путь - структурная модификация 1-циклопентадиениладамантана **2.1**.

Общим методом селективного введения алкильных заместителей с целью получения 1,3-дизамещенных циклопентадиенов является синтез и последующее восстановление или алкилирование 3-замещенных фульвенов. В качестве целевых соединений нами были выбраны 3-метил- и 3-изопропил-замещенные 1-адамантилциклопентадиены. Для их получения были синтезированы 6,6-диметилфульвен **2.3** (взаимодействием циклопентадиена **2.1** с ацетоном в этаноле в присутствии основания), и 6,6-бис(диметиламино)фульвен **2.5** (реакцией между адамантилциклопентадиенидом лития и $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CCl}]^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$). Восстановлением фульвенов **2.3** и **2.5**

²⁶ Метод был использован нами при получении 9,9-бис(циклопентаденил)флуорена.

удалось получить 1-(изопропилциклопентадиенил)адамантан **2.4** и 1-(метилциклопентадиенил)адамантан **2.2** (схема 2.4).

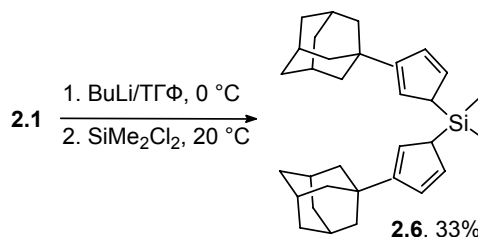
Схема 2.4. Получение 1-(алкилциклопентадиенил)адамантанов.



Следующим этапом исследований являлся синтез мостиковых лигандов бис-циклопентадиенильного типа.

Так, была предпринята попытка введения диметилсилилиденового мостика между молекулами полученных циклопентадиениладамантанов **2.1**, **2.2**, **2.4**. Она привела к успеху только в случае соединения **2.1**, причем выход продукта **2.6** составил лишь 33% (схема 2.5).

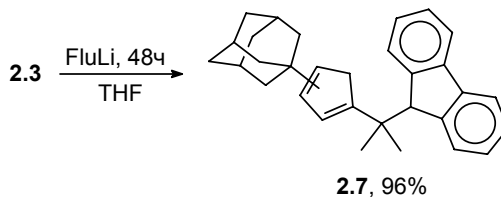
Схема 2.5. Синтез адамантил-содержащего бис-циклопентадиенильного лиганда с SiMe₂-мостиком.



Мы также предполагали получить исходя из циклопентадиенов **2.1**, **2.2** и **2.4** бис-циклопентадиенильные соединения с одночленным углеродным мостиком. К сожалению, синтезировать их нам не удалось: проведенные по стандартным методикам реакции с ацетоном и формалином во всех случаях привели к сложным смесям полимерных продуктов.

Вместе с тем известно, что взаимодействие флуорениллития с замещенными фульвенами в мягких условиях с высокими выходами приводит к образованию смешанных циклопентадиенил-флуоренильных лигандов с одночленными углеродными мостиками [316, 133, 314]. Мы предприняли попытку получения несимметричного мостикового соединения, в котором 1-адамантилзамещенное циклопентадиенильное кольцо было бы связано с 9-флуоренильным фрагментом. С использованием известной методики [314], взаимодействием фульвена **2.3** с флуорениллитием нам удалось синтезировать соединение **2.7** с выходом, близким к количественному (схема 2.6). Полученный продукт - смесь изомеров по положению двойных связей в циклопентадиенильном кольце - представляет собой кристаллическое соединение.

Схема 2.6. Синтез (1-адамантил)циклопентадиенил-флуоренильного лиганда с CMe_2 -мостиком.

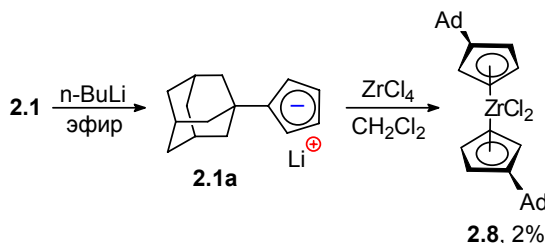


2.1.2. Синтез цирконоценов с адамантильным заместителем в кольце.

1-Циклопентадиениладамантан как таковой представлял собой замещенный циклопентадиен, ранее не использовавшийся в синтезе комплексов переходных металлов. По этой причине поиск оптимальных условий синтеза *анса*-комплексов следовало начать с получения простейшего сэндвичевого комплекса - $(\text{AdCp})_2\text{ZrCl}_2$. Взаимодействие литиевого производного циклопентадиениладамантана с ZrCl_4 исследовалось в различных растворителях: Et_2O , THF, CH_2Cl_2 , толуоле и гексане. Металлоцен **2.8** удалось получить только при проведении реакции в CH_2Cl_2 , причем выход продукта составил лишь 2% (схема 2.7).

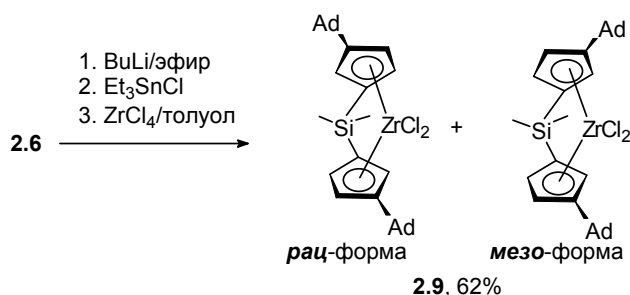
Также был изучен и альтернативный подход, с использованием реакции переметаллирования SnMe_3 -производного циклопентадиениладамантана под действием ZrCl_4 . Выделить и охарактеризовать продукт не удалось и в этом случае.

Схема 2.7. Получение 1,1'-ди(1-адамантил)цирконоцен дихлорида.



Несмотря на не внушающие оптимизма результаты предварительных экспериментов, была исследована и возможность получения *анса*-цирконоценов. Для получения цирконоцена на основе соединения **2.6** мы использовали два пути: взаимодействие дилитиевого и дистаннилированного производных с ZrCl_4 в различных растворителях. Продукт **2.9** был получен исходя из дистаннилированного производного (схема 2.8).

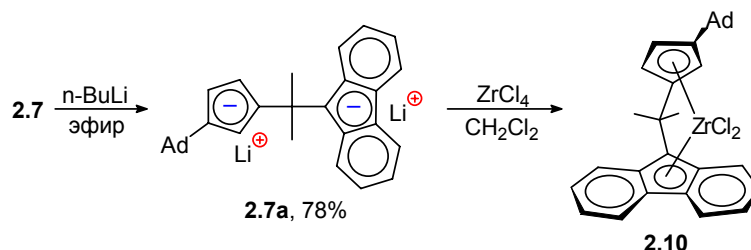
Схема 2.8. Получение адамантил-замещенного *анса*-цирконоцена с SiMe_2 -мостиком.



Рац- и *мезо*- формы соединения **2.9** были разделены кристаллизацией.

В отличие от цирконоцена **2.9**, смешанный циклопентадиенил-флуоренильный комплекс **2.10** удалось получить только взаимодействием дилитиевого производного **2.7a** с $ZrCl_4$ в CH_2Cl_2 (схема 2.9).

Схема 2.9. Синтез (адамантилциклопентадиенил)-флуоренильного *анса*-цирконоцена с $СMe_2$ -мостиком.

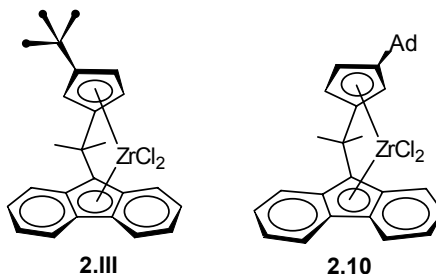


Анализируя реакции получения металлоценов **2.8**, **2.9** и **2.10** мы предположили, что низкий выход немостикового комплекса **2.8** может быть объяснен неустойчивостью 1-циклопентадиенилаадамантиана по отношению к $ZrCl_4$, являющемуся сильной кислотой Льюиса. Образование мостиковых комплексов за счет хелатного эффекта протекает быстрее, вследствие чего конкурирующая реакция, приводящая к разрушению органического каркаса бис-циклопентадиенильного лиганда, не успевает реализоваться и выходы *анса*-комплексов **2.9** и **2.10** более чем на порядок выше достигнутого для простого сэндвичевого комплекса **2.8**.

2.1.3. Каталитическая активность **2.10**.

Сравнительная оценка каталитической активности комплексов **2.III** и **2.10** в процессе полимеризации пропилена была проведена в исследовательском центре компании BASSELL Polyolefins.

Схема 2.10. Циклопентадиенил-флуоренильные *анса*-цирконоцены с $СMe_2$ -мостиком: комплекс сравнения **2.III** и вновь полученный адамантический аналог **2.10**.



Оба комплекса катализируют изотактическую полимеризацию пропилена. В таблице 2.1 приведены результаты, полученные при проведении полимер-тестов в жидком пропилене при различных температурах, с использованием MAO в качестве активатора (соотношение $Al/Zr = 3000:1$).

Таблица 2.1. Каталитические свойства комплексов **2.III** и **2.10**.

Компл.	T _p , °C	A, кг/ (Г _{мет} ×ч)	mm (%)	mmmm (%)	M _v	т. пл., °C	Лит.
2.III	50	22.5	88.4	81.5	93500	125	
2.III	60	-	-	-	62000 ^{a)}	127	[414]
2.10	40	6.8	-	-	90700	129	
2.10	60	11.7	88.4	81.5	47800	129	

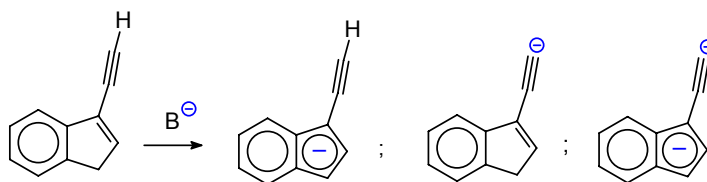
^{a)} M_w

Мы видим, что результаты по степени изотактичности образующегося полипропилена, полученные для комплекса **2.10**, слегка превосходят полученные для **2.III** (с учетом температуры), однако **2.10** заметно проигрывает комплексу сравнения по каталитической активности. В то же время, образующийся при катализе **2.10** полипропилен имеет более высокую температуру плавления, что косвенно свидетельствует о более высокой степени региоселективности полимеризации.

2.2. 2-(ФЕНИЛЭТИНИЛ)-1H-ИНДЕН И АНСА-ЦИРКОНОЦЕНЫ НА ЕГО ОСНОВЕ.

Несмотря на то, что инденильные комплексы элементов 4 группы активно изучались начиная с 80-х годов, некоторые классы инденов были незаслуженно обойдены вниманием коллег. В первую очередь это относится к алкинилинденам. Единственным известным представителем соединений этой группы на момент начала выполнения работ по настоящей теме, являлся 3-этинил-1H-инден (схема 2.11), представляющий собой нестабильное соединение с практически не изученными свойствами [415]. Следует также учесть, что наличие в этом соединении кислого атома водорода при терминальной тройной связи ограничивало возможность его использования для синтеза металлоценов (схема 2.11).

Схема 2.11. 3-этинил-1H-инден и возможные пути его депротонирования.

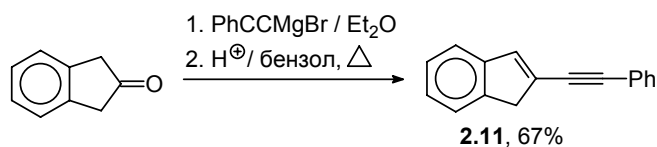


На наш взгляд, металлоцены, построенные на основе алкинилинденов, могли представлять интерес как с точки зрения исследования влияния заместителя на свойства комплекса, так и в качестве исходных соединений для дальнейшего превращения в более сложные структуры, включая супрамолекулярные соединения. Наличие в молекуле реакционноспособной тройной связи также позволяет рассматривать комплексы на основе алкинилинденов в качестве потенциальных субстратов в реакциях с нуклеофильными реагентами и диенами.

2.2.1. 2-(Фенилэтинил)-1*H*-инден.

2-(Фенилэтинил)-1*H*-инден **2.11** был получен взаимодействием $\text{PhC}\equiv\text{CMgBr}$ с инданон-2 с последующим гидролизом и дегидратацией полученного спирта с присутствии кислоты (схема 2.12).

Схема 2.12. Синтез 2-(фенилэтинил)-1*H*-индена.



Известно, что под действием реактивов Гриньяра инданон-2 преимущественно образует енолят [416], однако $\text{PhC}\equiv\text{CMgBr}$ достаточно гладко присоединялся по связи $\text{C}=\text{O}$, что подтверждает высокая величина выхода **2.11** (включая стадию дегидратации) - 67%. В отличие от 3-этинил-1*H*-индена, соединение **2.11** термически устойчиво и может быть легко очищено перекристаллизацией. Через год после получения нами **2.11** группа под руководством Waymouth сообщила о его синтезе с использованием $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ [417]. Достигнутый при этом выход (70%) вряд ли компенсирует усложнение синтетической процедуры.

Возможность применения инденов в качестве лигандов для получения комплексов элементов 4 группы определяется их способностью к образованию достаточно устойчивых производных щелочных металлов, которые могут быть использованы в дальнейших превращениях. Соединение **2.11** реагировало в эфире с раствором *n*-бутиллития с образованием осадка литиевого производного **2.11a**, внешний вид которого не изменялся во времени. Соединение **2.11a** не выделяли, используя *in situ* на следующих стадиях синтеза бис-инденильных мостиковых соединений.

2.2.2. Синтез мостиковых соединений на основе 2-(фенилэтинил)-1*H*-индена.

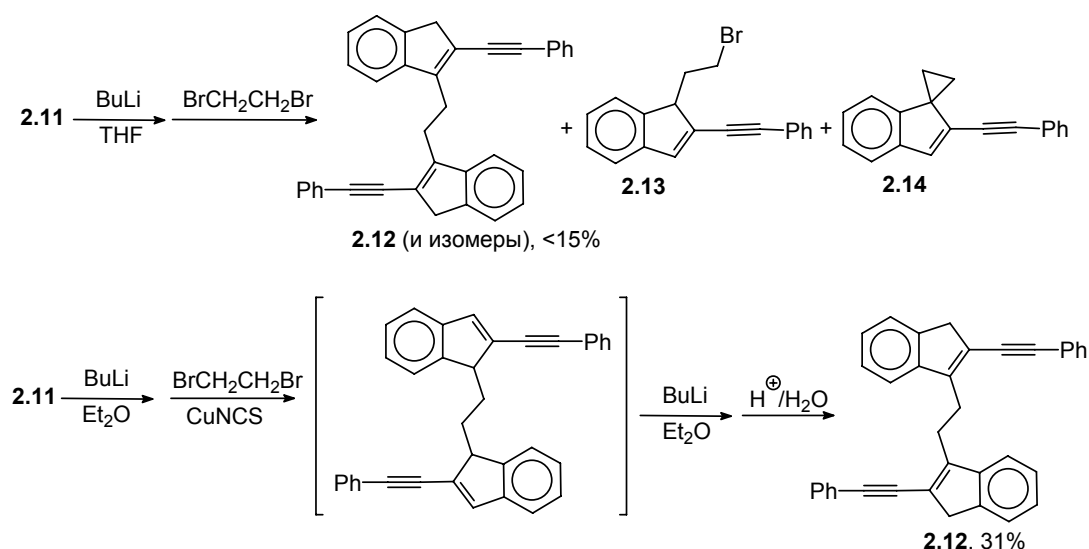
В качестве потенциальных лигандов для синтеза *ansa*-цирконоценов были выбраны бис-(2-фенилэтинил)инденильные соединения с $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ и $-\text{SiMe}_2-$ мостиками.

Попытка синтеза первого из них, 2-(фенилэтинил)-3-{2-[2-(2-фенилэтинил)-1*H*-инден-3-ил]этил}-1*H*-индена **2.12**, по общей методике [416] (взаимодействием литиевого производного **2.11a** с 1,2-дибромэтаном в THF) к успеху не привела: анализ реакционной смеси показал, что выход целевого соединения не превышает 15%, причем реакционная смесь содержит значительные количества 1-(2-бромэтил)-1*H*-индена **2.13** и спиропроизводного **2.14** (схема 2.13). В диэтиловом эфире реакция протекала крайне медленно. Приемлемый выход **2.12** был достигнут при проведении реакции в эфире с добавлением каталитических количеств CuNCS (использование солей одновалентной меди в качестве катализаторов силилирования литийорганических соединений описано в [297]). Проведением алкилирования **2.11a** мы показали, что со-

ли меди (I) способны катализировать не только силилирование, но и алкилирование инденидов лития.

Очевидно, что при реакции **2.11a** с дибромэтаном образуется смесь изомерных по положению двойной связи в инденильном кольце бис-инденильных соединений, что подтверждается появлением сигналов в области 1.3-1.4 м.д. ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}<$), а также наличием сигналов винильных протонов пятичленного кольца, и для упрощения процедуры выделения продукта реакционная смесь была обработана двумя эквивалентами *n*-бутиллития с последующим гидролизом. Получившийся в результате наиболее стабильный изомер **2.12** удалось выделить кристаллизацией с выходом 31% (схема 2.13).

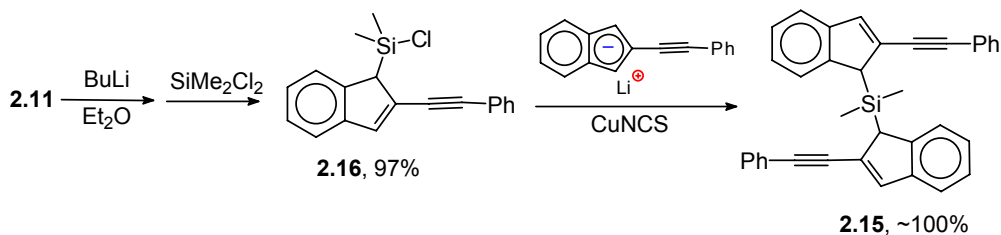
Схема 2.13. Получение бис-2-(фенилэтинил)инденильного лиганда с CH_2CH_2 - мостиком.



Взаимодействие двух эквивалентов **2.11a** с SiMe_2Cl_2 (в том числе в присутствии катализатора - CuNCS) привело с удовлетворительным выходом ($\sim 70\%$) к образованию продукта - диметил{бис[2-(фенилэтинил)-1*H*-инден-1-ил]}силана **2.15**. Однако выделить **2.15** из полученной смеси в чистом виде не удалось - продукт не кристаллизуется, а для препаративной колоночной хроматографии недостаточно устойчив.

Поэтому мы приняли решение провести синтез **2.15** в две стадии - и в результате первоначально взаимодействием **2.11a** с избытком SiMe_2Cl_2 без катализатора с выходом 97% получили хлор(диметил)[2-(фенилэтинил)-1*H*-инден-1-ил]силан **2.16**, а затем провели реакцию **2.16** с **2.11a** в присутствии CuNCS (схема 2.14). Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H реакционная смесь представляла собой практически чистое бис-инденильное соединение **2.15**, что позволило использовать ее далее с минимальной (от неорганических примесей) очисткой.

Схема 2.14. Получение бис-2-(фенилэтинил)инденильного лиганда с SiMe₂- мостиком.

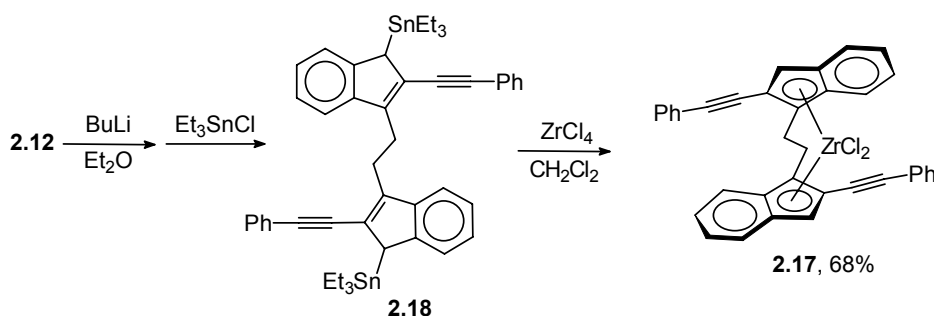


2.2.3. Получение *анса*-цирконоценов.

Обычно *анса*-цирконоцены получают взаимодействием дилитиевых производных соответствующих бис-инденильных соединений с ZrCl₄. Реакции проводят в различных растворителях, первоначально использовали THF, впоследствии стали широко применять растворители с меньшей сольватирующей способностью - эфир, CH₂Cl₂, ароматические и алифатические углеводороды.

При проведении реакции между дилитиевым производным **2.12** и ZrCl₄ как в эфире, так и в THF целевое соединение - *анса*-цирконоцен **2.17** - образовывалось с крайне низкими выходами (по данным спектра ЯМР ¹H реакционной смеси). Один из возможных путей принципиального увеличения выхода *анса*-цирконоценов заключается в использовании дистаннированных производных бис-инденильных соединений вместо дилитиевых производных.²⁷ Мы получили бис-триэтилстаннильное производное **2.18** с количественным выходом (по данным спектров ЯМР реакционной смеси) и использовали его для синтеза цирконоцена **2.17** без дополнительной очистки. Реакцию проводили в хлористом метиле. Чистая рацемическая форма **2.17** была выделена перекристаллизацией из диметоксиэтана с выходом 68% от теоретического (схема 2.15).

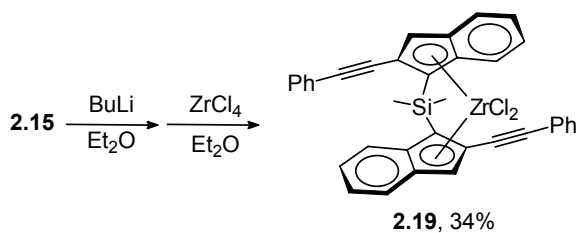
Схема 2.15. Синтез бис-2-(фенилэтинил)инденильного *анса*-цирконоцена с CH₂CH₂- мостиком.



Содержащее SiMe₂-мостик соединение **2.19** было получено по обычной схеме, взаимодействием дилитиевого производного **2.15** с ZrCl₄ в эфире. Выход рацемической формы **2.19** после перекристаллизации из диметоксиэтана составил 34%.

²⁷ Разработке и использованию метода посвящен раздел 1.6.1 настоящей работы.

Схема 2.16. Синтез бис-2-(фенилэтинил)инденильного *ansa*-цирконоцена с SiMe₂- мостиком.



Доказательство строения соединений **2.17** и **2.19** было проведено методом спектроскопии ЯМР. Вывод о том, что соединение **2.19** представляет собой *рац*-, а не *мезо*-форму, был сделан на основании того, что в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C присутствуют единственные сигналы метильных групп мостика -SiMe₂-. В случае соединения **2.17** с диметиленовым мостиком отнесение его к *рац*- или *мезо*-типу только на основании анализа спектров ЯМР являлось некорректным, поэтому строение комплекса было доказано методом рентгеноструктурного анализа.

2.2.4. Рентгеноструктурное исследование соединения **2.17**.

Диффузионной кристаллизацией **2.17** (CH₂Cl₂ - эфир) были получены монокристаллы и проведено рентгеноструктурное исследование (рисунок 2.1), которое подтвердило, что **2.17** представляет собой именно *рац*-изомер.

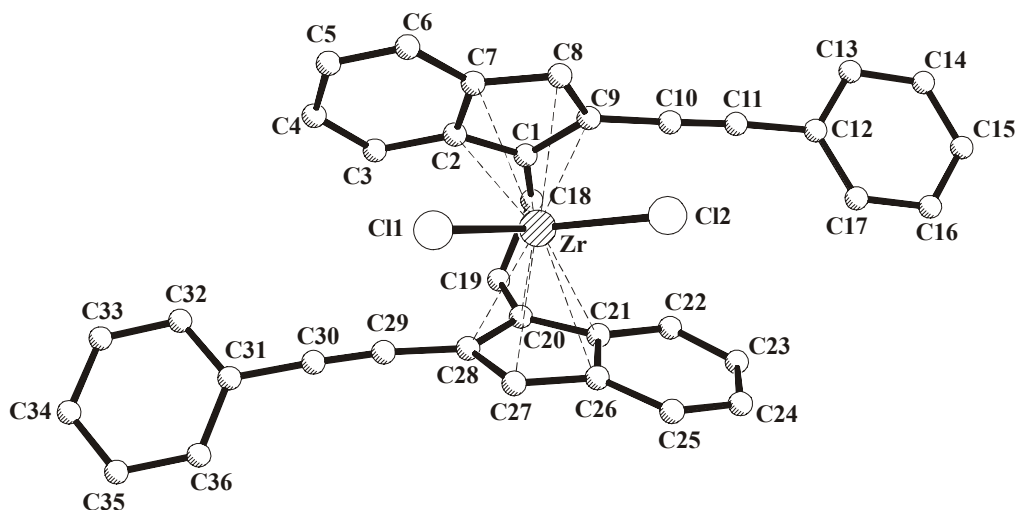


Рисунок 2.1. Молекулярная структура соединения **2.17**.

Величины длин связей и валентных углов в молекуле **2.17** приведены в таблице 2.2. В молекуле *ansa*-комплекса **2.17** атом циркония координирован по η⁵-типу с инденильными фрагментами и двумя атомами хлора. Молекула имеет характерные для *ansa*-металлоценов искажения, вызванные наличием короткого мостика между двумя инденильными фрагментами - так, связи C1-C18 и C19-C20 выведены из плоскостей инденильных колец, однако заметных отклонений длин связей и углов между связями от ожидаемых не обнаружено. Инденильное кольцо и фенильное кольцо 2-PhC≡C-фрагмента не являются копланарными. Длины связей C≡C (1.186 и

1.200 Å) не отличаются от характерных для ацетиленов и замещенных ацетиленов. Величины валентных углов C(sp³)-C(sp)-C(sp) (173.8-177.7°) незначительно отличаются от теоретического.

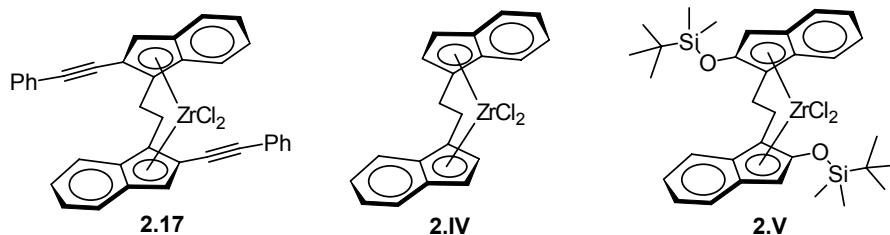
Структура бис-инденильного *анса*-цирконоценового фрагмента **2.17** близка к структуре других бис-инденильных комплексов с этиленовым мостиком - **2.IV** [416] и, в особенности, **2.V** [418] (схема 2.17), причем в последнем случае длины связей Zr-Cl и Zr-C, а также геометрия мостикового фрагмента практически идентичны.

Таблица 2.2. Величины длин связей (*d*) и валентных углов (ω) в молекуле **2.17**.

Связь	d/Å	Связь	d/Å
Zr-Cl(2)	2.4046(9)	Zr-C(7)	2.623(3)
Zr-Cl(1)	2.4236(8)	Zr-C(26)	2.657(3)
Zr-C(1)	2.485(3)	C(9)-C(10)	1.434(4)
Zr-C(9)	2.499(3)	C(10)-C(11)	1.186(4)
Zr-C(20)	2.498(3)	C(11)-C(12)	1.439(4)
Zr-C(28)	2.508(3)	C(1)-C(18)	1.494(4)
Zr-C(8)	2.541(3)	C(18)-C(19)	1.533(4)
Zr-C(27)	2.547(3)	C(19)-C(20)	1.504(4)
Zr-C(2)	2.561(2)	C(28)-C(29)	1.424(4)
Zr-C(21)	2.596(3)	C(29)-C(30)	1.200(4)
		C(30)-C(31)	1.433(4)
Zr-C(Cp1)*	2.542(3)	Zr-(Cp1) _{центр}	2.235(3)
Zr-C(Cp2)**	2.5612(3)	Zr-(Cp2) _{центр}	2.258(3)
Угол	ω /град	Угол	ω /град
C(11)-C(10)-C(9)	177.7(3)	Cl(2)-Zr-Cl(1)	99.48(4)
C(10)-C(11)-C(12)	176.4(3)	Cl(1)-Zr-Cp(1) _{центр}	107.0(7)
C(1)-C(18)-C(19)	111.4(2)	Cl(2)-Zr-Cp(1) _{центр}	107.3(7)
C(20)-C(19)-C(18)	111.2(2)	Cl(1)-Zr-Cp(2) _{центр}	107.3(6)
C(30)-C(29)-C(28)	173.8(3)	Cl(2)-Zr-Cp(2) _{центр}	106.0(7)
C(29)-C(30)-C(31)	177.6(3)	Cp(1) _{центр} -Zr-Cp(2) _{центр}	126.5(2)
C-C-C (Cp(1))	106.2(2)-109.4(2)	Cp(1)-Cp(2)	58.6(2)
C-C-C (Cp(2))	106.6(2)-108.8(3)		

*Cp1-циклопентадиенильный фрагмент C(1)C(2)C(7)C(8)C(9)

**Cp2-циклопентадиенильный фрагмент C(20)C(21)C(26)C(27)C(28)

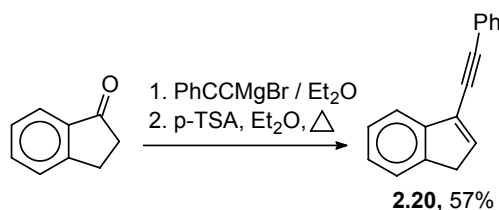
Схема 2.17. Бис-инденильные *анса*-цирконоцены с $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -мостиком.

Таким образом, на примере двух простейших бис-инденильных *анса*-цирконоценов с короткими мостиками была продемонстрирована возможность синтеза комплексов ранних переходных металлов, содержащих алкинильный заместитель в инденильном кольце.

2.3. 3-(ФЕНИЛЭТИНИЛ)-1*H*-ИНДЕНЫ: РЕАКЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ КАК ПУТЬ К ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫМ ЛИГАНДАМ ИНДЕНИЛЬНОГО ТИПА.

2.3.1. Различие в хомоческих свойствах между изомерными (фенилэтинил)-1*H*-инденами.

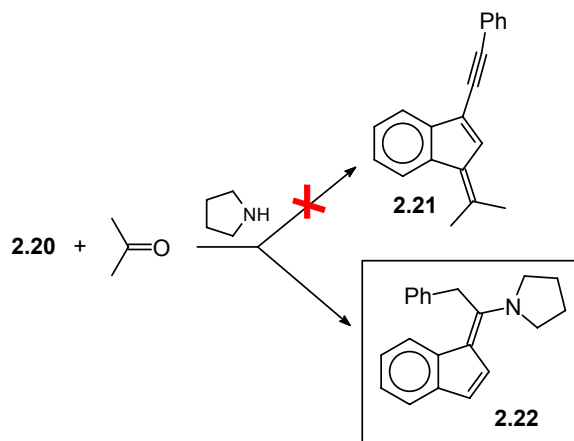
Мы установили, что инданон-1, аналогично инданону-2, взаимодействует с PhCCMgBr , образуя после дегидратации с удовлетворительным выходом 3-(фенилэтинил)-1*H*-инден **2.20** (схема 2.18).

Схема 2.18. Получение 3-(фенилэтинил)-1*H*-индена.

Несмотря на структурную близость, соединения **2.11** и **2.20** принципиально различаются по химическому поведению. Исходя из 2-(фенилэтинил)-1*H*-индена **2.11**, нам удалось с использованием реакции металлирования бутиллитием получить мостиковые лиганды бис-инденильного типа и *анса*-цирконоцены (см. раздел 2.2). Напротив, при попытке депротонирования соединения **2.20** BuLi в эфире образовалась неидентифицируемая смесь олиго- и полимерных продуктов. В то же время оказалось, что **2.20** инертен по отношению к реактивам Гриньяра.

Кроме того, не наблюдалось и образования ожидаемого фульвена **2.21** при реакции **2.20** с ацетоном в присутствии пирролидина; из реакционной смеси удалось выделить в небольшом количестве только кристаллическое соединение **2.22** состава $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$ (по данным элементного анализа, схема 2.19), строение которого было доказано методом РСА (рисунок 2.2).

Схема 2.19. Взаимодействие 3-(фенилэтинил)-1*H*-индена с ацетоном в присутствии пирролидина.



Молекула **2.22** имеет (E)-конфигурацию. Заметных отклонений длин связей и валентных углов от обычных не обнаружено.²⁸

При проведении реакции **2.20** с избытком пирролидина был достигнут высокий выход аддукта **2.22**.

Известно, что сопряженные енины взаимодействуют с нуклеофилами по одному из двух основных путей (схема 2.20):

- приводящему к образованию алленов (путь А); наблюдается при взаимодействии енинов с активными металлоорганическими соединениями [419];

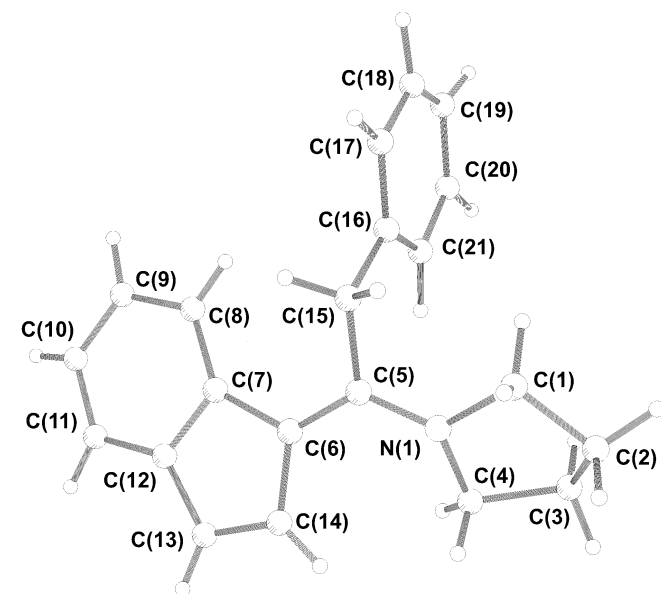


Рисунок 2.2. Молекулярная структура соединения **2.22**.

- приводящему к образованию диенов (путь В), являющихся продуктами нуклеофильного присоединения по тройной связи енина. Реакция катализируется комплексами переходных металлов, причем в нее вступают только енины с терминальной тройной связью [420].

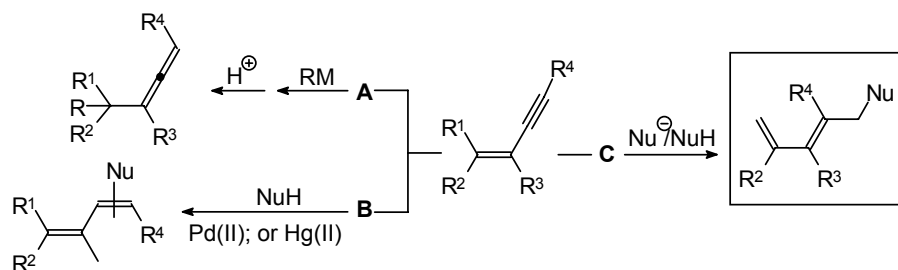
Нами же на примере образования **2.22** при реакции (3-фенилэтинил)-1*H*-индена с пирролидином открыт новый путь взаимодействия сопряженных енинов с нуклеофилами: не катализируемое переходными металлами нуклеофильное присоединение со сдвигом системы сопряженных связей (путь С).

Открытая нами реакция являлась новой. В связи с этим, мы поставили перед собой целью исследование взаимодействия (3-фенилэтинил)-1*H*-индена **2.20** и его структурных аналогов с

²⁸ Величины длин связей и валентных углов в молекуле **2.22** приведены в таблице П10 Приложения 1.

аминами и другими нуклеофильными реагентами с целью определения синтетического потенциала этой реакции и определения ее наиболее вероятного механизма.

Схема 2.20. Взаимодействие сопряженных енинов с нуклеофилами.



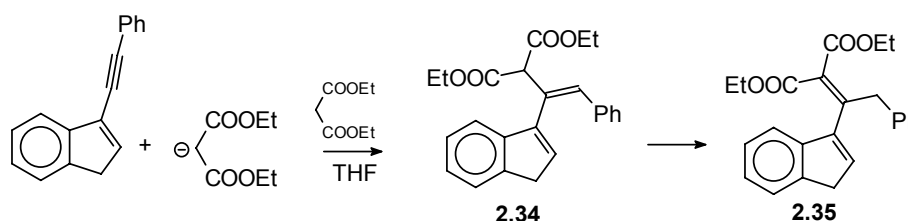
2.3.2. Взаимодействие (3-фенилэтинил)-1H-индена 2.20 с нуклеофильными реагентами.

Соединение **2.20** было введено в реакции с различными аминами, а также рядом С-, N-, O- и S-нуклеофилов. Оказалось, что удовлетворительные выходы аддуктов достигаются, если нуклеофил является основанием средней силы. Так, с алифатическими аминами реакция протекает достаточно гладко (таблица 2.3), однако с ариламинами и гидразинами практически не идет. В то же время при введении в реакцию нуклеофилов - сильных оснований (бутиллитий, (2-пиридил)метиллитий и т.п.) образуются смеси олиго- и полимерных продуктов.

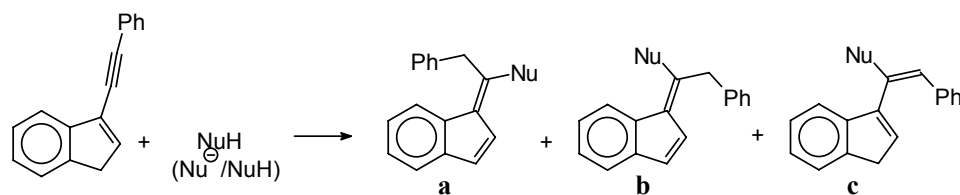
Если в случае пирролидина реакция протекает стерео- и региоселективно, с некоторыми другими аминами образуются смеси аддуктов (таблица 2.3).



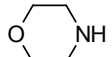
Реакция **2.20** с натриймалоновым эфиром протекает, по всей видимости, аналогично - через образование аддукта **2.34**, который затем претерпевает перегруппировку в соединение **2.35**.

Схема 2.21. Взаимодействие **2.20** с натриймалоновым эфиром.



Таким образом, мы установили, что 3-(фенилэтинил)-1H-инден **2.20** способен реагировать с аминами, а также O-, S- и P-нуклеофилами с образованием продуктов трех типов: изомерных фульвенов, а также замещенных алкенилинденов.

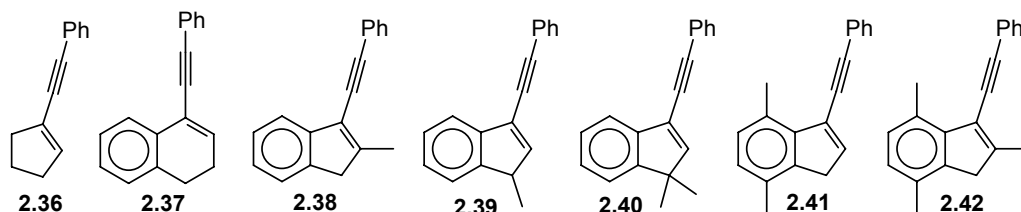
Таблица 2.3. Взаимодействие 3-(фенилэтинил)-1*H*-индена **2.20** с нуклеофилами.

Нуклеофильный реагент	Условия	Аддукт, выход (%)		
		тип a	тип b	тип c
NHMe ₂	Et ₂ O, 20°C	2.23E , 93%	-	-
NHEt ₂	Et ₂ O, 20°C	2.24E , 32%	2.24Z , 49%	-
n-BuNH ₂	Et ₂ O, 20°C	2.25E , 11%	2.25Z , 66%	-
tert-BuNH ₂	Et ₂ O, 20°C	2.26E , 11%	2.26Z , 70%	-
	Et ₂ O, 20°C	2.22 , 93%	-	-
	Et ₂ O, 20°C	2.27E , 10%	2.27Z , 15%	2.28 , 58%
	Et ₂ O, 20°C	2.29E , 10%	2.29Z , 20%	2.30 , 60%
EtONa/EtOH	EtOH, 20°C	2.31E , 88%	-	-
tert-BuSNa/tert-BuSH	THF, 20°C	2.32E , 96%	-	-
(EtO) ₂ PONa/ (EtO) ₂ POH	THF, 20°C	2.33E , 94%	-	-

2.3.3. Синтез структурных аналогов (3-фенилэтинил)-1*H*-индена и исследование их взаимодействия с нуклеофильными реагентами

Был синтезирован ряд аналогов соединения **2.20**, содержащих структурный фрагмент C=C-C≡C с эндоциклической двойной связью (соединения **2.36** - **2.42**, схема 2.22).

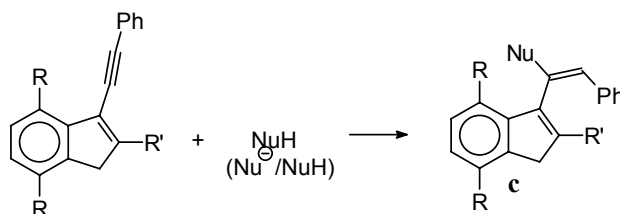
Схема 2.22. Структурные аналоги 3-(фенилэтинил)-1*H*-индена.


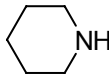
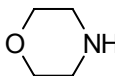


Эти соединения, а также (2-фенилэтинил)-1*H*-инден **2.11**, были введены в реакции с теми же реагентами, что и соединение **2.20**. При этом оказалось, что **2.11**, **2.36**, **2.37** и **2.40** в реакции

нуклеофильного присоединения не вступают. Индены **2.38**, **2.41** и **2.42** взаимодействовали с нуклеофилами с образованием в каждом случае единственного продукта реакции (тип **c**, таблица 2.4), что может быть объяснено стерическими затруднениями при образовании аддуктов фульвенового типа (**a** и **b**), обусловленными наличием метильной группы в положении 2 или 4 молекулы индена. Соединение **2.39**, как и инден **2.20**, реагировало с нуклеофилами с образованием смесей продуктов, однако реакция протекала гладко только в случае вторичных аминов и *tert*-бутилмеркаптана (таблица 2.5), во всех остальных случаях реакции приводили к образованию смесей неидентифицируемых соединений. Необходимо отметить, что реакции фенилэтилиниленов с натриевыми производными (EtONa, *tert*-BuSNa, (EtO)₂PONa, натриймалоновым эфиром) протекали гладко и с высокими выходами только в тех случаях, когда реакционные смеси содержали значительные количества соответствующих сопряженных кислот (EtOH, *tert*-BuSH, диэтилфосфоната или диэтилмалоната).

Таблица 2.4. Взаимодействие замещенных (3-фенилэтинил)-*1H*-инденов с нуклеофилами.



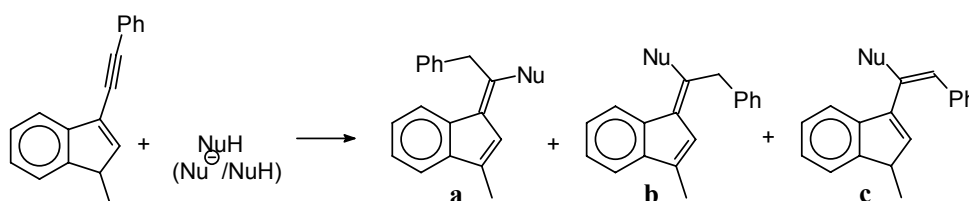
Нуклеофильный реагент	Условия	2.38	2.41	2.42
NHMe ₂	Et ₂ O, 20°C	2.43 , 95%	2.44 , 98%	2.45 , 82%
NHEt ₂	Et ₂ O, 20°C	2.46 , 93%	2.47 , 89%	2.48 , 85%
<i>n</i> -BuNH ₂	Et ₂ O, 20°C	2.49 , 81%	2.50 , 76%	2.51 , 90%
	Et ₂ O, 20°C	2.52 , 81%	2.53 , 92%	2.54 , 98%
	Et ₂ O, 20°C	2.55 , 95%	2.56 , 94%	2.57 , 92%
	Et ₂ O, 20°C	2.58 , 85%	2.59 , 98%	2.60 , 96%
EtONa/EtOH	EtOH, 20°C	2.61 , 95%	2.62 , 89%	2.63 , 90%
<i>tert</i> -BuSNa (H)	THF, 20°C	2.64 , 86%	2.65 , 90%	2.66 , 71%
(EtO) ₂ PONa (H)	THF, 20°C	2.67 , 81%	2.68 , 96%	2.69 , 84%
(EtOOC) ₂ CHNa (H)	THF, 20 °C	2.70 , 91%	2.71 , 89%	2.72 , 98%




2.3.4. Доказательство структуры аддуктов типа с.

Транс-конфигурация аддуктов алкенилинденильного типа (тип **с**, таблицы 2.1-2.3) является наиболее вероятной, однако все же нуждается в экспериментальном доказательстве. Таким доказательством являются результаты эксперимента NOE DIFF (таблица 2.6), в качестве объекта для которого было выбрано соединение **2.54**, воздействию подвергались области, соответствующие сигналам различных протонов.

При "насыщении" винильного протона (направление 1), в спектре наблюдаются сигналы *орто*- протонов фенильной группы I и α -протонов пирролидинового кольца II. Наличие сигналов II является прямым доказательством *E*-конфигурации **2.54**. Во втором случае, при "насыщении" метильной группы 2 наблюдаются сигналы протонов I, II и III.

Таблица 2.5. Взаимодействие 1-метил-3-(фенилэтинил)-1*H*-индена **2.39** с нуклеофилами.



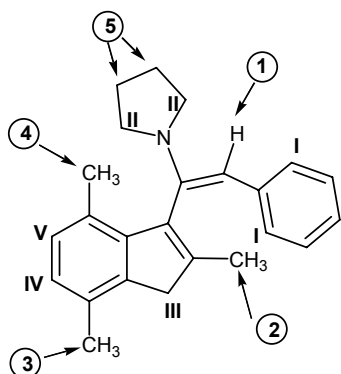
Нуклеофильный реагент	Условия	Аддукт, выход (%)		
		тип a	тип b	тип c
NHMe ₂	Et ₂ O, 20°C	2.73E , 43%	2.73Z , 43%	-
NHEt ₂	Et ₂ O, 20°C	2.74E , 15%	2.74Z , 22%	2.75 , 44%
	Et ₂ O, 20°C	2.76E , 12%	2.76Z , 80%	-
	Et ₂ O, 20°C	2.77E , 36%	2.77Z , 55%	-
	Et ₂ O, 20 °C	2.78E , 11%	2.78Z , 21%	2.79 , 51%
tert-BuSNa/tert-BuSH	THF, 20°C	2.80E , 50%	2.80Z , 40%	-

Одновременное присутствие сигналов I и II является дополнительным (помимо наличия геминальной АВ-системы в спектре ЯМР ¹H) доказательством неполюского строения **2.54**. В случае 3 в спектре наблюдаются сигналы аллильных протонов III и дублет ароматического протона IV. В случае 4 наблюдаются сигналы *орто*- протонов фенильной группы I, протона V инденового и протонов II пирролидинового колец. В случае 5 обнаруживаются только сигналы α -протонов пирролидинового кольца II (таблица 2.6).

Таким образом, можно считать установленным, что присоединения пирролидина к 2,4,7-

триметил-3-(фенилэтинил)-1*H*-индену протекает как *транс*-присоединение, и образующийся продукт **2.54** имеет неплоское строение.

Таблица 2.6. Результаты эксперимента NOE DIFF для **2.54**



Направление облучения	Наблюдаемый NOE				
	I	II	III	IV	V
1	13.2	14.0			
2	1.2	2.0	2.1		
3			3.9	4.1	
4		1.6			3.5
5		6.6			

соединение **2.81** взаимодействует с молекулой пиррола с образованием аниона **F**. Анион **F** может быть представлен в виде двух резонансных форм, **F1** и **F2**, отличающихся локализацией отрицательного заряда. Такая локализация отражает возможные направления протонирования аниона - с образованием как фульвенов, так и алкенилинденов.

Заметим, что атака нуклеофилом по фульвену **2.81** должна преимущественно протекать стереоселективно как *анти*-присоединение по отношению к фенильной группе, чтобы свести к минимуму стерические напряжения в переходном состоянии. Именно поэтому мы наблюдаем образование именно **E**-изомера соединений **2.28**, **2.30**, **2.43-2.72**. Важно также отметить, что сразу после атаки нуклеофилом на аллен **2.81** должен следовать разворот группы PhHC= по связи C-C , в результате которого и образуется анион **F**. При таком развороте пирролидиновая группа может следовать либо в направлении шестичленного кольца индена, либо в противоположном направлении. Мы считаем, что второй вариант более вероятен, так как именно в этом случае стерическое отталкивание между пирролидиновой группой и инденильным фрагментом будет минимальным. Именно поэтому при взаимодействии **2.20** с пирролидином образуется именно **E**-изомер - **2.22**, а не **Z**-изомер. Тогда очевидным путем образования **Z**-изомера, по на-

2.3.5. Предполагаемый механизм реакции

Основываясь на полученных экспериментальных данных, наиболее вероятным нам представляется механизм реакции, представленный на схеме 2.23 на примере реакции **2.20** с пирролидином.

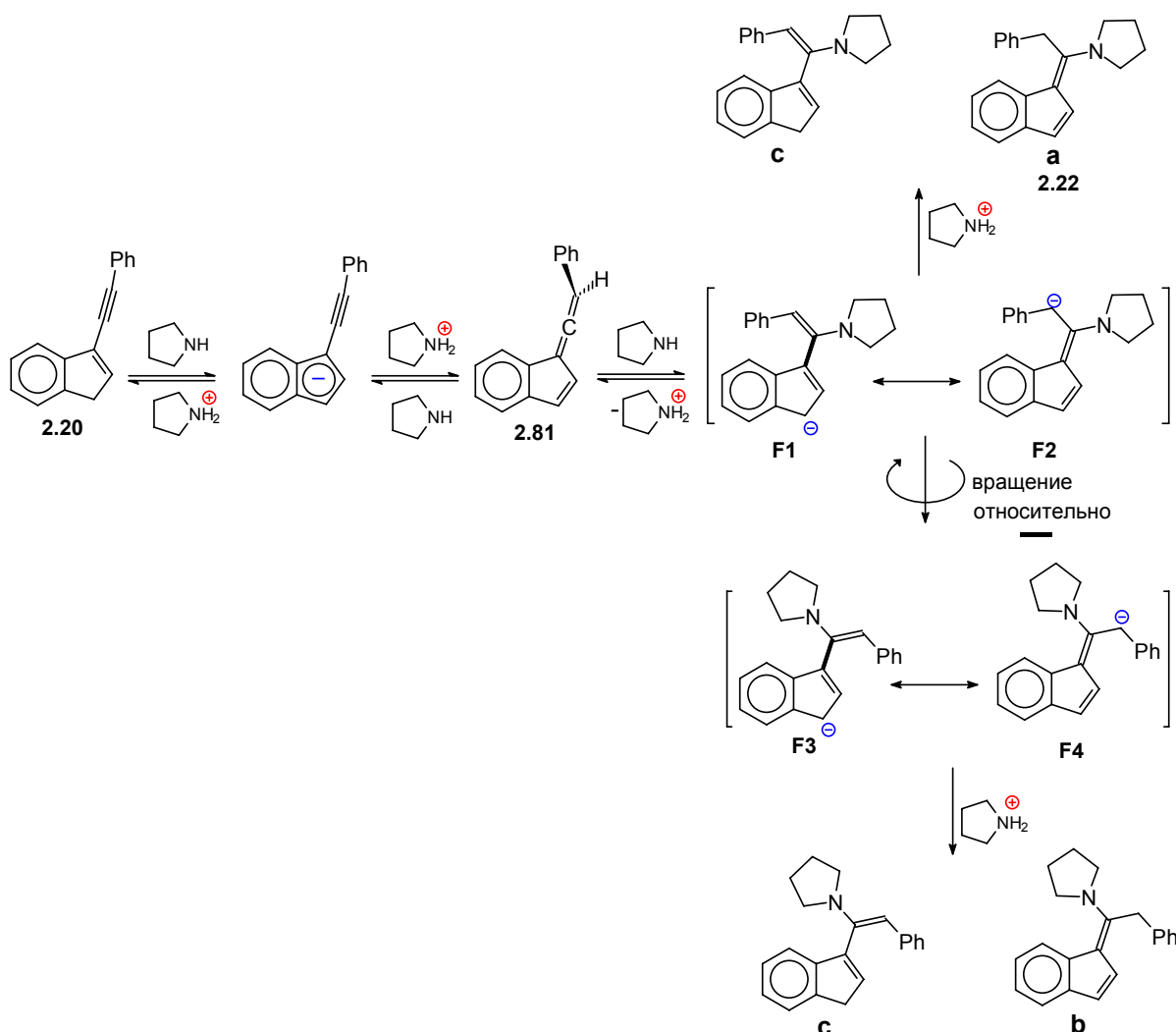
Мы считаем, что на первой стадии процесса 3-(фенилэтинил)-1*H*-инден частично изомеризуется в аллен **2.81**. Такой процесс более чем вероятен с учетом того, что взаимодействие **2.20** как с пирролидином, так и с другими нуклеофилами протекает в основной среде. Будучи формально фульвеном, склонным к нуклеофильному присоединению по атому углерода экзоциклической связи C=C , соеди-

шему мнению, является протонирование конформера **F3-F4**

Соотношение аддуктов **a**, **b** и **c** (таблицы 2.1-2.3) определяется относительной устойчивостью анионных интермедиатов, продуктов реакции, а также легкостью вращения относительно связи (Inden)C-C(Nu). На эти параметры с очевидностью влияют условия проведения реакций.

Соединения, структурно подобные 3-(фенилэтинил)-1*H*-индену, но не способные легко, через образование мезомерно стабилизированного аниона, изомеризоваться в аллены, не должны реагировать с нуклеофилами с образованием продуктов присоединения. Мы установили, что структурные аналоги **2.20** - углеводороды **2.11**, **2.36**, **2.37** и **2.40** - инертны по отношению к нуклеофилам, что является дополнительным подтверждением предложенного механизма реакции.

Схема 2.23. Механизм взаимодействия 3-(фенилэтинил)-1*H*-индена с нуклеофилами (на примере реакции с пирролидином).



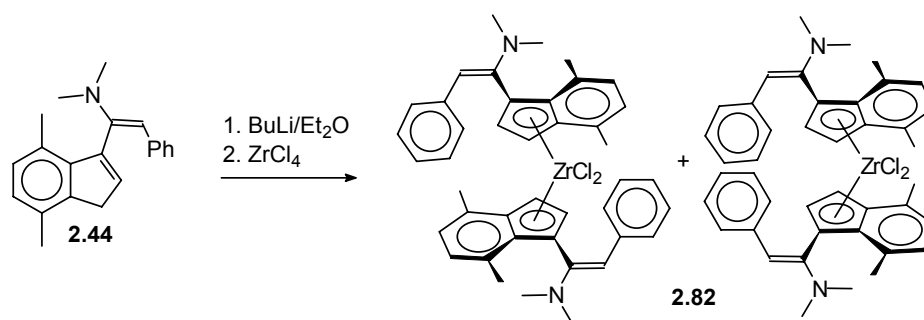
Таким образом, при исследовании химических свойств лиганда инденильного типа - (3-фенилэтинил)-1*H*-индена **2.20** - открыта новая реакция: протекающее в мягких условиях не катализируемое комплексами переходных металлов нуклеофильное присоединение к сопряженным единам, сопровождающееся миграцией системы кратных связей.

Показано, что наиболее вероятный механизм реакции включает стадию 2,4-енин - 1,3,4-триеновой перегруппировки, и продемонстрирован высокий синтетический потенциал реакции в получении ряда функционализированных инденов.

2.3.6. Возможность использования функционализированных инденов - продуктов реакции 2.20 и аналогов с нуклеофилами - в синтезе цирконоценов.

Получение простых, не содержащих мостика, сэндвичевых комплексов циркония в период изучения химических свойств фенилэтилиндененов не являлось приоритетной задачей нашей исследовательской группы. Однако для того, чтобы продемонстрировать принципиальную возможность использования аддуктов нуклеофилов с 3-(фенилэтинил)инденами в химии координационных соединений, мы ввели в реакцию с BuLi и ZrCl₄ соединение **2.44** (выбор именно этого соединения был обусловлен простотой его спектра, облегчающей идентификации циркониевого производного), получив в виде смеси изомеров цирконоцен **2.82** (схема 2.24).

Схема 2.24. C₂-симметричные *анса*-цирконоцены.



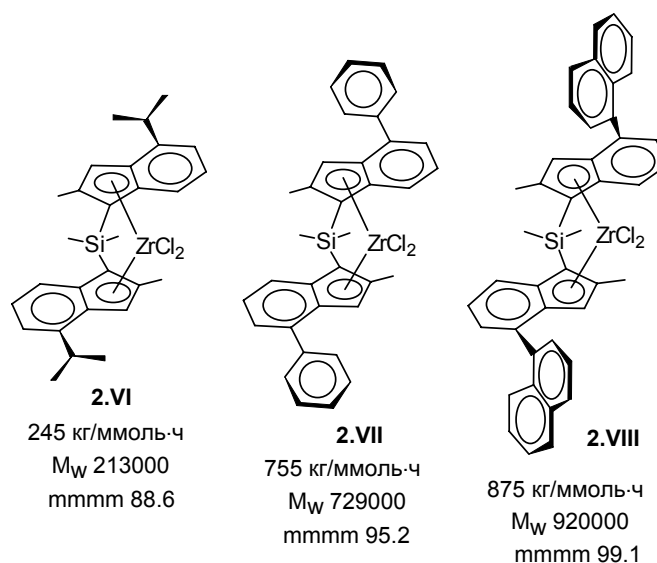
2.82 представляет собой красное кристаллическое вещество, термически стабильное, но крайне неустойчивое к гидролизу.

2.4. БИС-ИНДЕНИЛЬНЫЕ АНСА-ЦИРКОНОЦЕНЫ - СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ 2-МЕТИЛ-4-АРИЛИНДЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ.

В 1992 году появилось сообщение о высокой каталитической активности 2-метил-4-алкилинденильных комплексов **2.VI** [134], через год были запатентованы 2-метил-4-арилинденильные *анса*-цирконоцены **2.VII** (комплекс Шпалека) и **2.VIII** [220], которые на момент начала наших исследований являлись наиболее эффективными гомогенными катализаторами изотактической полимеризации пропилена [133] (схема 2.25).

Рассматривая соединения **2.VI-2.VIII** в качестве структур-прототипов, мы синтезировали ряд новых 2,4-дизамещенных инденов, бис-инденильных лигандов с -SiMe₂- мостиком и *анса*-цирконоценов.

Схема 2.25. 2,4-Дизамещенные бис-инденильные *анса*-цирконоцены - эффективные катализаторы изотактической полимеризации пропилена.

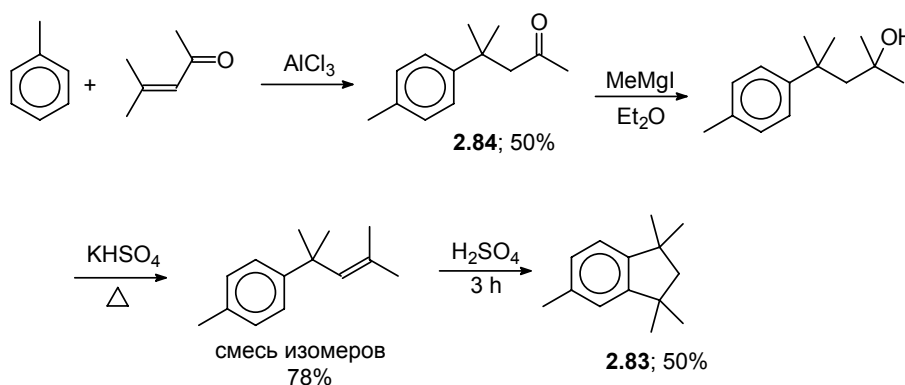


2.4.1. Структурный аналог 2-метил-4-*трет*-бутилиндена и *анса*-цирконоцен на его основе.

Ближайшим структурным аналогом 2-метил-4-изопропилиндена является 2-метил-4-*трет*-бутилинден, однако его синтез представляет собой нетривиальную задачу из-за лабильности *трет*-бутильной группы в условиях реакции электрофильного замещения: так, получить инданон из 4-*трет*-бутилтолуола нам не удалось. Мы предположили, что структурный аналог 4-*трет*-бутилтолуола - пентаметилян **2.83** - является более реакционноспособным, а также более устойчивым в условиях реакции электрофильного ацилирования.

Синтез **2.83** проводили в два этапа: алкилированием толуола мезитилоксидом с выходом порядка 50% получили 4-метил-4-(4-метилфенил)-2-пентанон **2.84**, взаимодействие которого с MeMgI с последующей дегидратацией и циклизацией привело к пентаметилянду **2.83** (схема 2.26).

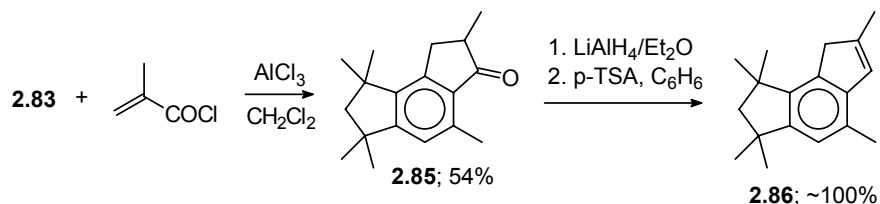
Схема 2.26. Получение пентаметиляндана.



Это соединение, в отличие от большинства ди- и тризамещенных аренов, ацилируется селективно - и этот факт был нами использован. Ацилирование метакрилоилхлоридом в присут-

ствии AlCl_3 , сопровождающееся кислотно катализируемой циклизацией по типу реакции Назарова, привело к замещенному инданону **2.85**, восстановление и дегидратация которого позволили получить инден **2.86** - структурный аналог 2-метил-4-*трет*-бутилилдена (схема 2.27).

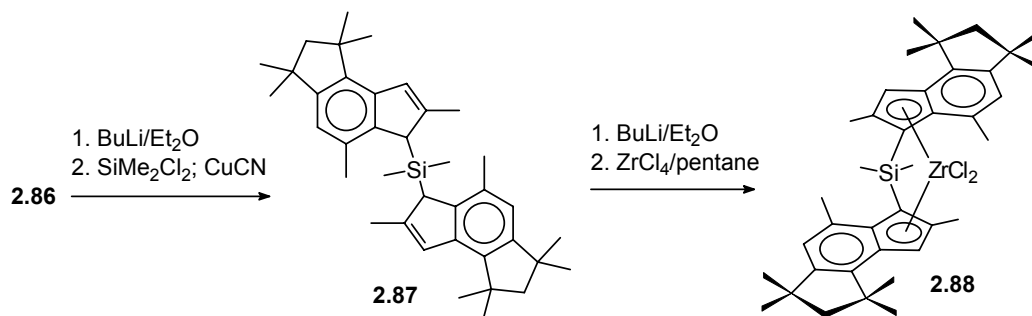
Схема 2.27. Синтез замещенного индена **2.86**.



Взаимодействие **2.86** с бутиллитием и SiMe_2Cl_2 в присутствии CuCN привело к бис-инденильному лиганду **2.87**. Депротонирование последнего бутиллитием в эфире с последующим полным удалением растворителя и проведением реакции с ZrCl_4 в пентане позволило получить *анса*-цирконоцен **2.88**, *рац*-форма которого была выделена кристаллизацией (схема 2.28).

По данным предварительных полимер-тестов, комплекс **2.88** продемонстрировал достаточно высокую каталитическую активность в полимеризации пропилена в присутствии MAO, однако уступал комплексу сравнения **2.VII**, в связи с чем подробных исследований каталитических свойств **2.88** не проводилось.

Схема 2.28. Получение бис-инденильного лиганда **2.87** и *анса*-цирконоцена **2.88**.

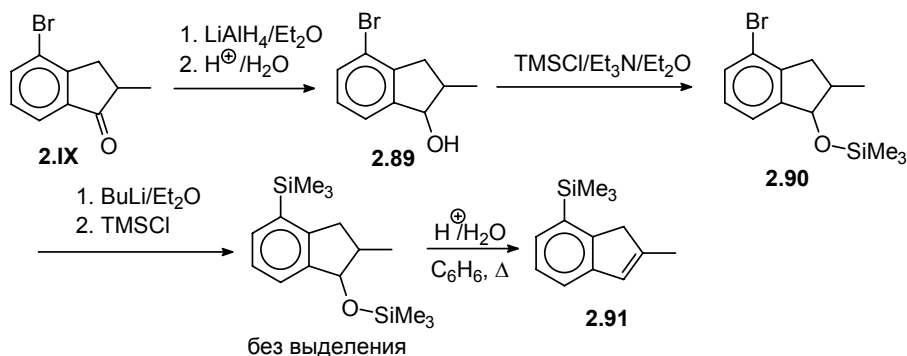


2.4.2. 2-Метил-4-триметилсилилинден и *анса*-цирконоцен на его основе.

Триметилсилильная группа может рассматриваться в качестве аналога изопропильной и арильной групп в положении 4 инденильного фрагмента (комплексы **2.VI-2.VIII**). Для ее введения удобно использовать реакцию металлирования 4-галогензамещенного индена с последующей обработкой литиевого производного Me_3SiCl . Очевидно, собственно 4-галогенинден в реакцию вводить не следует, из-за протекания реакции депротонирования индена. В качестве исходного соединения мы выбрали триметилсилильное производное замещенного инданола

2.89 - продукта восстановления 2-метил-4-броминданона-1 **2.IX**. Реакция силилирования **2.89** протекала в мягких условиях с выходом, близким к количественному, и привела к силиловому эфиру **2.90**. Последний при сильном охлаждении в эфире ввели в реакцию с бутиллитием и Me_3SiCl , промежуточно образующийся силиловый эфир без выделения был гидролизован до 2-метил-4-триметилсилилиндена **2.91** (схема 2.29).

Схема 2.29. Синтез 2-метил-4-триметилсилилиндена **2.91**.



Взаимодействием **2.91** с BuLi и SiMe_2Cl_2 в присутствии CuCN было получено бисинденильное соединение **2.92**. *анса*-Цирконоцен **2.93** удалось синтезировать в виде смеси диастереомеров по обычной схеме, реакцией дилитиевого производного **2.92** с ZrCl_4 в эфире, *рац*-форма **2.93r** была получена кристаллизацией из гексана. Также удалось выделить в чистом виде и *мезо*-форму комплекса **2.93m**.

Металлоцены **2.93r** и **2.93m** были исследованы в реакции гомогенной полимеризации пропилена в присутствии MAO и продемонстрировали интересные каталитические свойства (таблица 2.7).

Схема 2.30. C_2 -симметричные *анса*-цирконоцены.

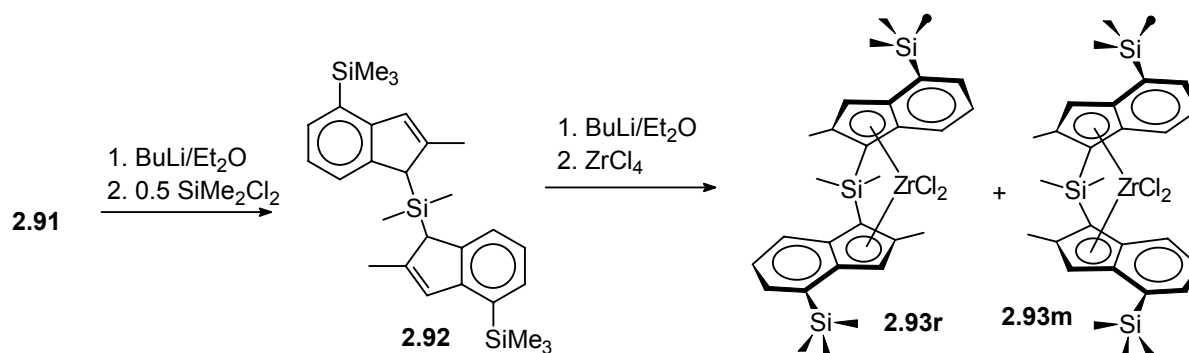


Таблица 2.7. Результаты полимер-теста в жидком пропилене для комплексов **2.93r** и **2.93m**.^{a)}

Комплекс (мг)	Соотн. Al/Zr	Т поли- мер., °С	Добавление H ₂ , ммоль	Активность, кГ/ммоль _{Zr} ·ч	M _w	M _w /M _n
2.93r (0.5)	4750	65	0	40	96800	
2.93r (0.5)	4750	65	100	214	94400	2.6
2.93r (1.0)	b)	65	0	26	51100	
2.93m (0.5)	4750	65	100	352	77500	1.6

^{a)}Условия: 1 л автоклав, 300 г пропилена, 10% MAO в толуоле, 4 ммоль Al(*i*Bu)₃, 65 °С, 0.5 ч. ^{b)} вычислено из $[\eta]$, ^{c)} 4.8 μ моль [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] вместо MAO.

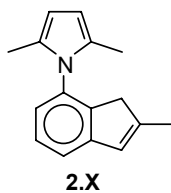
В отличие от большинства металлоценов, демонстрирующих положительный отклик по каталитической активности на добавление водорода, при использовании **1.93r** не наблюдается существенного уменьшения молекулярной массы полимера. Однако наиболее важным с точки зрения дизайна металлоценовых катализаторов полимеризации является свойство полипропилена, не отраженное в таблице. Мы установили, что C₂-симметричный комплекс **2.93r**, структурно подобный металлоцену Шпалека **2.VII**, катализирует образование исключительно аморфного, атактического полипропилена - таким образом, введение триметилсилильной группы в положение 4 инденильного кольца "перегружает" молекулу катализатора. По всей видимости, оптимальным типом заместителя в положении 4 является арильный. Дальнейшие исследования, посвященные поиску эффективных катализаторов бис-инденильного типа, проводились с учетом этого вывода.

2.4.3. 2-Метил-4-(N-пирролил)инденильный комплекс.

Нам представлялось достаточно перспективным синтезировать гетероциклический аналог комплекса **2.VIII**, введя в положение 4 инденильного кольца гетарильный заместитель вместо α -нафтильного. Принимая во внимание то, что вращение нафтильных колец в комплексе **2.VIII** затруднено, для достижения минимальной структурной близости между целевым соединением и **2.VIII** нами был выбран пиррол-1-ильный заместитель, содержащий метильные группы в α -положениях пиррольного кольца.

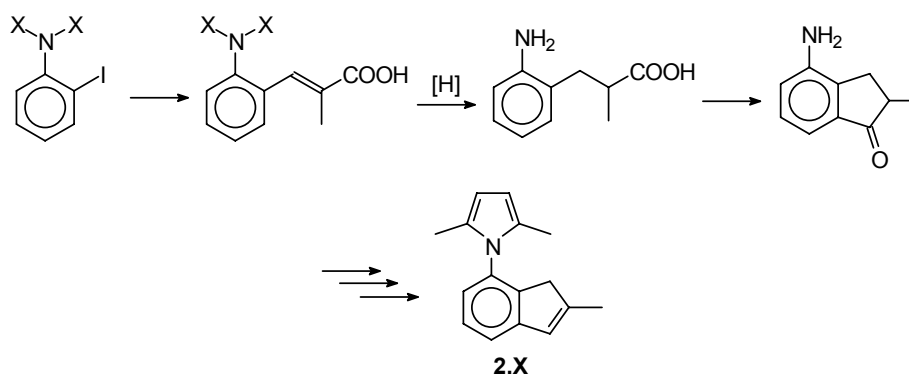
Иными словами, мы поставили перед собой задачу синтезировать мостиковый бис-инденильный лиганд и *анса*-цирконоцен, содержащие структурный фрагмент **2.X** (схема 2.31).

Схема 2.31. Целевое соединение - 2-метил-4-гетаринден.



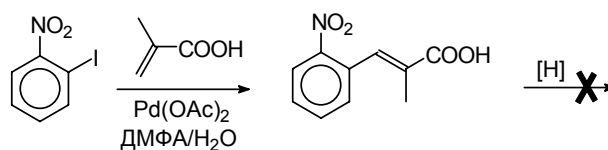
Первоначально мы планировали реализовать два возможных синтетических подхода к индену **2.X**. Первый из них включал в себя "сборку" молекулы 2-метил-1*H*-инден-7-амина, и проведение реакции Пааля-Кнорра с образованием инденилпиррола на заключительной стадии. В качестве исходных соединений были выбраны *орто*-NH₂, *орто*-NHC(O)CH₃ и *орто*-NO₂ иодбензолы. Мы предполагали получить по реакции Хека соответствующие метилкоричные кислоты, инданон и инден согласно общей схеме 2.32.

Схема 2.32. Предполагаемый путь к индену **2.X**, использующий реакцию Хека.



Определенные сомнения на первый взгляд вызывала только стадия циклизации 3-(2-аминофенил)-2-метилпропионовой кислоты в 4-аминоинданон. Однако серьезные синтетические затруднения возникли уже на первых стадиях синтеза: оказалось, что реакция Хека протекает достаточно гладко лишь в случае *о*-иоднитробензола. Найти условия восстановления C=C и -NO₂ групп, позволяющие получить целевое соединение с удовлетворительным выходом, не удалось (схема 2.33).

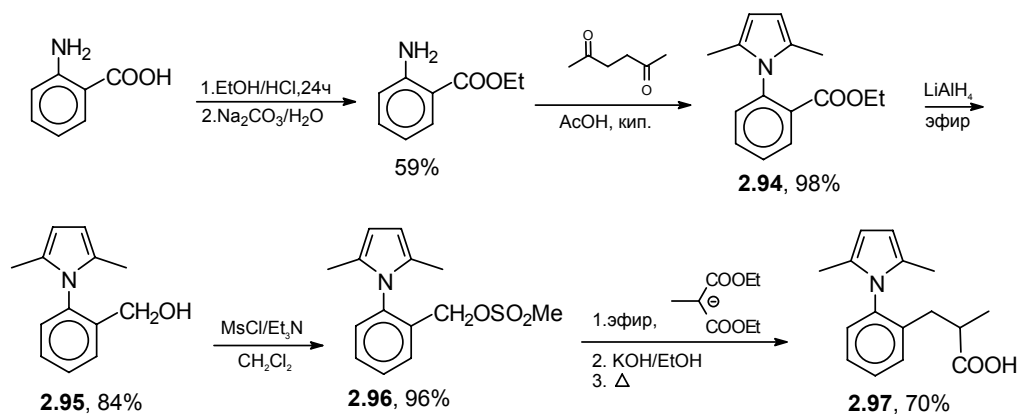
Схема 2.33. Использование 2-нитро-1-иодбензола в качестве субстрата в синтезе **2.X**.



Второй возможный путь включал в себя получение замещенного 1-(арил)-1*H*-пиррола и, исходя из него, 4-пирролилинданона и целевого индена **2.X**. В качестве пиррольного фрагмента был выбран 2,5-диметилпиррол-1-ил, легко доступный по реакции Пааля-Кнорра между ацетилацетоном и замещенным анилином и, что немаловажно, имеющий оба занятых *орто*-положения в молекуле пиррола, что должно было препятствовать протеканию побочных реакций на дальнейших стадиях. В результате была успешно реализована реакционная цепочка, приведенная на схеме 2.34. Из этилового эфира 2-аминобензойной кислоты, полученного по общей методике [421], по реакции Пааля-Кнорра, используя методику из работы [422], с высо-

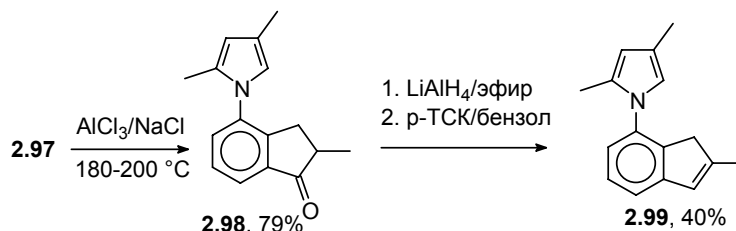
ким выходом был получен соответствующий 1-(2-карбэтоксифенил)-2,5-диметилпиррол **2.94**, который был восстановлен до соответствующего спирта **5.95** и превращен в мезилат **2.96**. Стандартным малоновым синтезом из последнего была получена кислота **2.97**.

Схема 2.34. Получение 2-(1-пирролил)гидрокоричной кислоты - исходного соединения для получения **2.X** - исходя из антралиловой кислоты.



На первый взгляд, на стадии **2.97** от целевого индена **2.X** нас отделяли только две простые стадии - циклизация в инданон и восстановление последнего с дегидратацией до индена. Однако на стадии циклизации возникли затруднения: хлорангидрид кислоты **2.97** оказался крайне неустойчивым, и циклизацию в инданон удалось провести только с использованием расплава смеси $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ (эта система была предложена в [206]). В ходе реакции, помимо циклизации, наблюдалась количественная миграция одной из метильных групп в пиррольном фрагменте, в результате чего образовался 4-(2,4-диметил-1*H*-пиррол-1-ил)-2-метил-1-инданон **2.98**. Восстановлением карбонильной группы последнего с последующей дегидратацией нами был получен 2,4-диметил-1-(2-метил-1*H*-инден-7-ил)-1*H*-пиррол **2.99** (схема 2.35). Низкий выход соединения **2.99**, по всей видимости, обусловлен тем, что одно из α -положений пиррольного заместителя свободно и может подвергаться электрофильной атаке с образованием различных побочных продуктов.

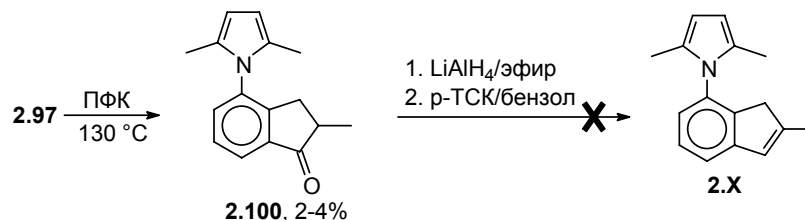
Схема 2.35. Получение 2,4-диметил-1-(2-метил-1*H*-инден-7-ил)-1*H*-пиррола **2.99**.



Мы попытались найти условия циклизации **2.97**, при которых структура пиррольного фрагмента оставалась бы неизменной. Было обнаружено, что только циклизация в полифосфорной кислоте не сопровождается миграцией одной из CH_3 -групп пиррольного фрагмента и приводит к образованию 2-метилинданона **2.100**, из которого после восстановления и дегид-

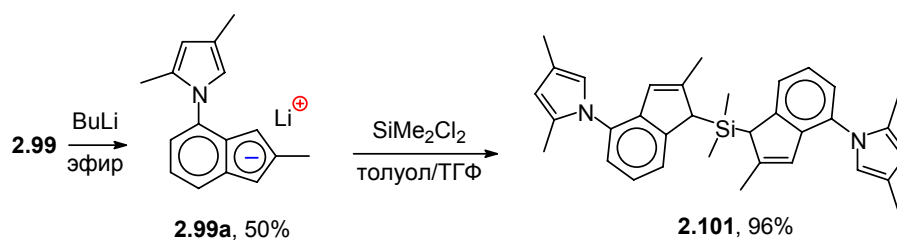
ратации можно было бы получить целевой 2-метилinden 2.X (схема 2.36). Однако низкая величина выхода замещенного инданона 2.100 (не более 4%) делала дальнейший синтез соответствующего инденилпиррола 2.X лишенным смысла.

Схема 2.36. Циклизация 2.97 в ПФК.



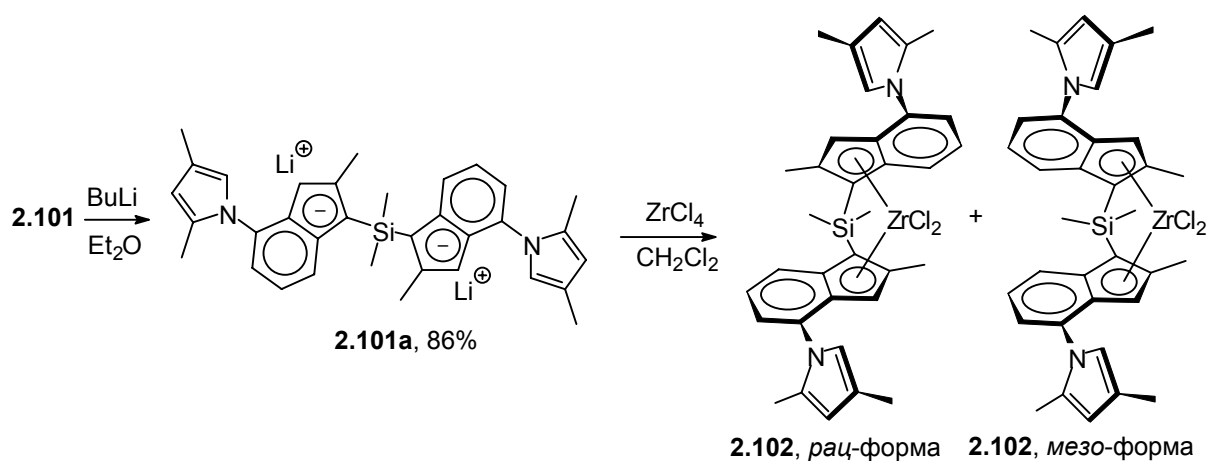
С учетом того, что соединение 2.99 является достаточно близким структурным аналогом 2.X, было решено синтезировать соответствующее бис-инденильное соединение и цирконоцен на его основе. Взаимодействием литиевого производного 2.99 с диметилдихлорсиланом в смеси толуол/THF, с высоким выходом было синтезировано соединение 2.101 (схема 2.37).

Схема 2.37. Синтез мостикового бис-инденильного лиганда 2.101.



Анса-цирконоцен 2.102 получали прямым взаимодействием предварительно выделенного в чистом виде дилитиевого производного соединения 2.101a с ZrCl_4 в хлористом метиле. Смесь диастереомерных форм комплекса 2.102 была выделена с почти количественным выходом. Перекристаллизацией из эфира ее удалось разделить, получив 23% чистой *рац*-формы (схема 2.38).

Схема 2.38. Синтез анса-цирконоцена 2.102.



Таким образом, на примере инденилпиррола 2.99 и цирконоцена 2.102 нами была проде-

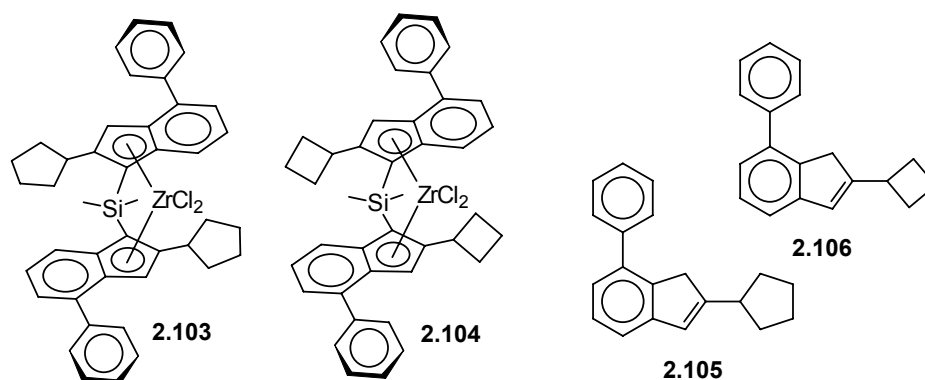
монстрирована возможность синтеза 4-гетарилинденильных комплексов циркония - структурных аналогов бис-инденильного комплекса Шпалека и **2.VIII**. Кроме того, было показано, что наличие в молекуле органического лиганда незамещенного в α -положение пиррольного фрагмента не является принципиальным препятствием для получения элементоорганических производных и металлоценов с использованием стандартных методик. В дальнейшем это направление получило свое развитие в работах наших коллег из компании Exxon-Mobil [423], но приоритета комплекса **2.102** это не отменяет.

2.4.4. 2-Циклоалкил-4-фенилинденильные комплексы.

Ранее было показано, что замена метильной группы в положении 2 в комплексах **2.VII** на изопропильную приводит к существенному изменению каталитических свойств [424]. С точки зрения исследования влияния геометрии цирконоцена на его каталитические свойства представлялось интересным разработать синтетические подходы к органическому лиганду, занимающему с точки зрения стерических затруднений, обусловленных наличием алкильного заместителя в положении 2, промежуточную позицию между 2-метиленденем и 2-изопропилиденем. В данном контексте введение циклопентильного и, в особенности, циклобутильного фрагментов представлялось оптимальным. Циклопропильный заместитель был исключен из рассмотрения по причине низкой устойчивости трехчленного цикла в условиях полимеризации в присутствии электрофильного сокатализатора - полиметилалюмоксана (МАО).

Таким образом, в качестве целевых соединений были выбраны простейшие симметричные цирконоцены **2.103** и **2.104**, для получения которых необходимо было синтезировать 2-циклоалкил-4-фенилиндены **2.105** и **2.106** (схема 2.39).

Схема 2.39. 2-Циклоалкил-4-фенилиндены и *анса*-цирконоцены на их основе.



Удобной схемой синтеза 2-алкил-4(7)-ариллиндененов является взаимодействие натриевого производного диэтил-2-алкилмалоната с соответствующим 2-(бромметил)биарилом с последующим омылением, декарбоксилированием и внутримолекулярной циклизацией, приводящей к 2-алкил-4-ариллинданону (путь А). Альтернатива заключается в использовании 2-(бромметил)-

1-бромбензола, при выборе этой схемы синтеза на последней стадии проводят реакцию Сузуки (путь Б, схема 2). Последняя схема является более универсальной, так как ее использование позволяет вводить в положение 4 индена практически любой арильный заместитель. Полученные таким образом инданоны затем подвергают восстановлению и дегидратации, приводящим с высокими выходами к целевым продуктам.

Для получения соединения **2.105** была использована синтетическая схема, соответствующая пути Б. Однако для получения индена **2.106** эта схема не годилась в силу малой синтетической доступности циклобутилдиэтилмалоната, обусловленной высокой стоимостью бромциклобутана и низким выходом в реакции алкилирования натрмалонатового эфира. По этой причине нами был выбран альтернативный метод синтеза, использующий в качестве исходного соединения этиловый эфир циклобутилуксусной кислоты. Следует отметить, что для получения замещенных 3-(2-бромфенил)пропионовых кислот подобная схема применена впервые. Таким образом, индены **2.105** и **2.106** были получены согласно схемам 2.41 и 2.42.

Схема 2.40. Синтетические подходы к 2-алкил-4-арил-инданонам.

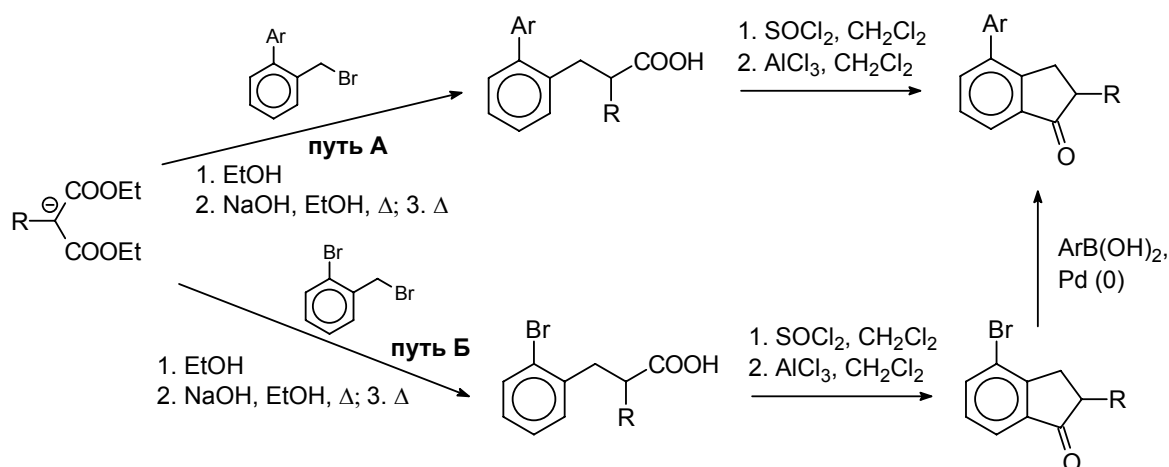


Схема 2.41. Получение 2-циклопентил-7-фенил-1*H*-индена **2.105**.

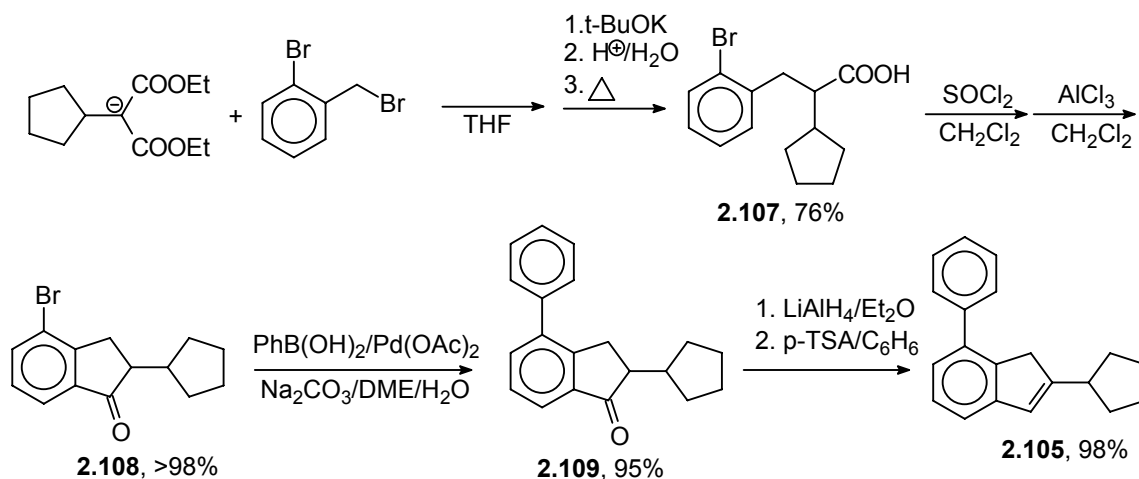
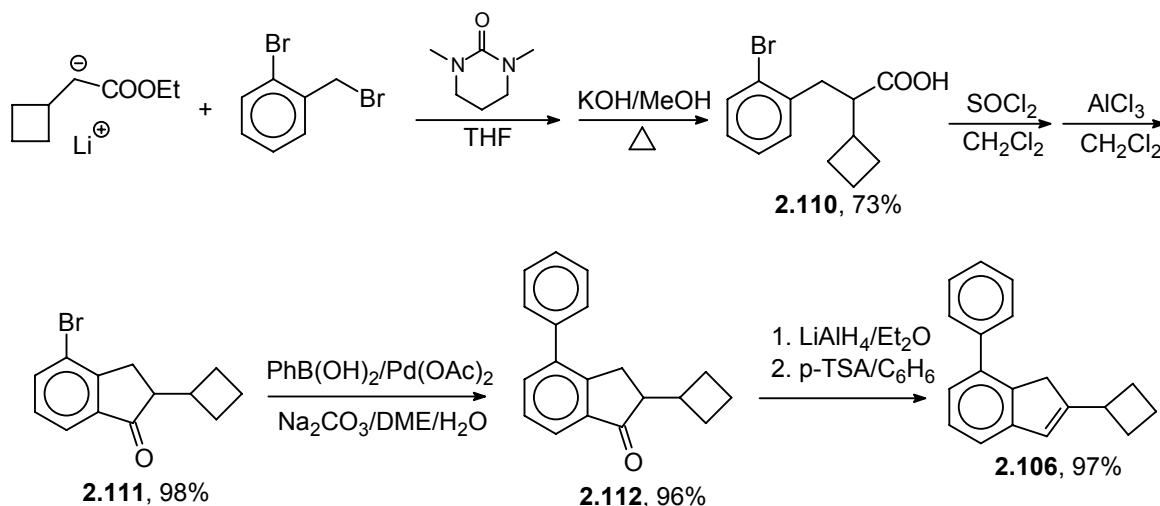
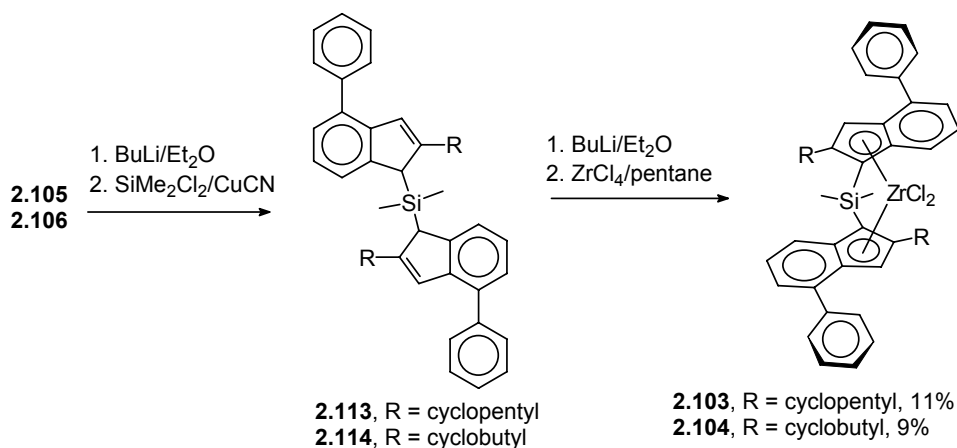


Схема 2.42. Получение 2-циклобутил-7-фенил-1*H*-индена **2.106**.

Бис-инденильные соединения с диметилсилиленовым мостиком **2.113** и **2.114** были синтезированы с высоким выходом катализируемым CuCN взаимодействием соответствующих инденидов лития с SiMe_2Cl_2 в эфире. Эффективность катализа подобных реакций солями меди (I) ранее продемонстрирована на примере инденов, не содержащих в α -положении объемных заместителей [297]; мы же, в свою очередь, показали его применимость и для стерически затрудненных субстратов. *Анса*-цирконоцены **2.103** и **2.104** были получены по стандартной методике, взаимодействием дилитиевых производных **2.113** и **2.114** с ZrCl_4 в пентане в присутствии минимального количества эфира. Выделить чистые рацемические формы перекристаллизацией не удалось. Однако многочасовое кипячение полученных смесей стереоизомеров в диметоксиэтане в присутствии LiCl привело к практически полному разрушению *мезо*-форм, *рац*-формы разрушились лишь частично, что позволило перекристаллизацией из эфира выделить диастереомерно чистые рацемические формы соединений **2.103** и **2.104** с выходами 11% и 9%, соответственно (схема 2.43).

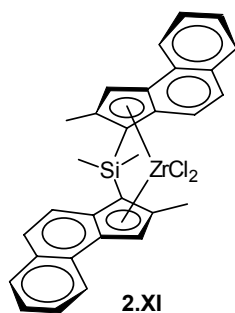
Схема 2.43. Синтез бис-инденильных мостиковых соединений и *анса*-цирконоценов, содержащих 2-циклоалкильные заместители.

Таким образом, на примере двух простейших бис-инденильных соединений нами была продемонстрирована возможность синтеза цирконоценов, содержащих циклопентильный и циклобутильный заместители в положении 2 инденильного кольца - структурных аналогов комплекса Шпалека **2.VII**.

2.5. БЕНЗИНДЕНИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ.

анса-Цирконоцен **2.XI** [66, 135, 133] (схема 2.44) на основе 2-метилбенз[е]индена (2-метил-3*H*-циклопента[а]нафталина) продемонстрировал высокую активность в полимеризации пропилена. Для этого комплекса также характерна относительно высокая устойчивость к суппортированию, что делает его структурные аналоги привлекательными с точки зрения использования в современных технологических схемах полимеризации алкенов.

Схема 2.44. *C*₂-симметричный *анса*-цирконоцен на основе 2-метилбенз[е]индена.



2.5.1. 2,7-Диметил-3*H*-циклопента[а]нафталин, 2,8-диметил-3*H*-циклопента[а]нафталин и *анса*-цирконоцены на их основе.

Комплекс **2.XI** - структурно жесткая молекула, представляющая собой удобную модель для исследования влияния заместителей в молекуле органического лиганда на свойства металлоценов. Мы осуществили синтез ближайших структурных аналогов **2.XI** - цирконоценов **2.115** и **2.116** (схема 2.45) с целью сравнительной оценки каталитической активности в полимеризации пропилена.

В качестве исходных соединений для получения соответствующих замещенных циклопента[а]нафталинов были выбраны 2-бромметил-6-метилнафталин **2.XII** [425] и 2-бромметил-7-метилнафталин **2.XIII** [426]. Синтез с использованием метилмалонового эфира был осуществлен согласно схеме 2.46.

Схема 2.45. Ближайшие структурные аналоги комплекса **2.XI**.

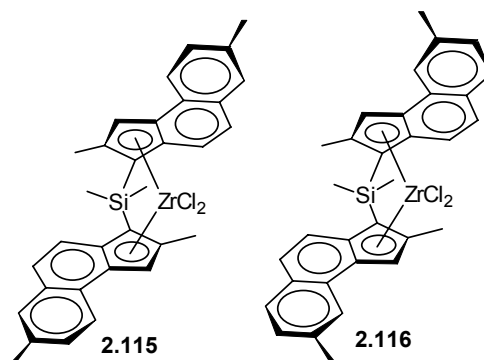
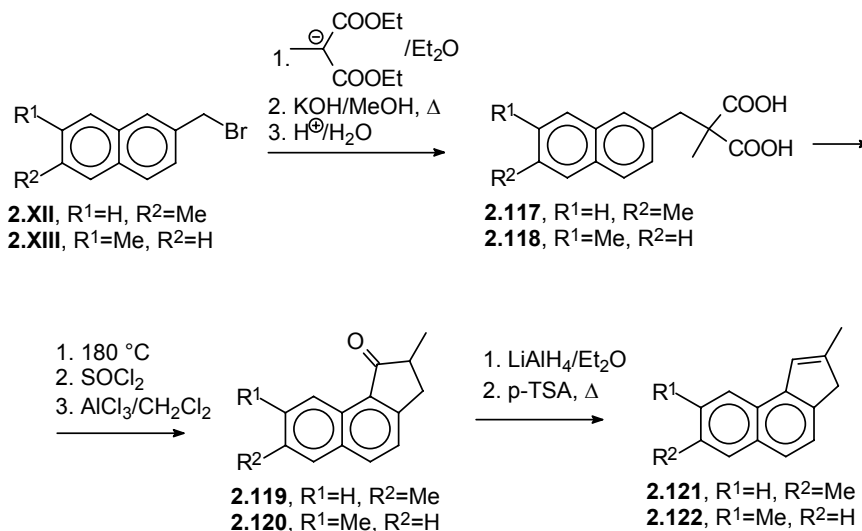
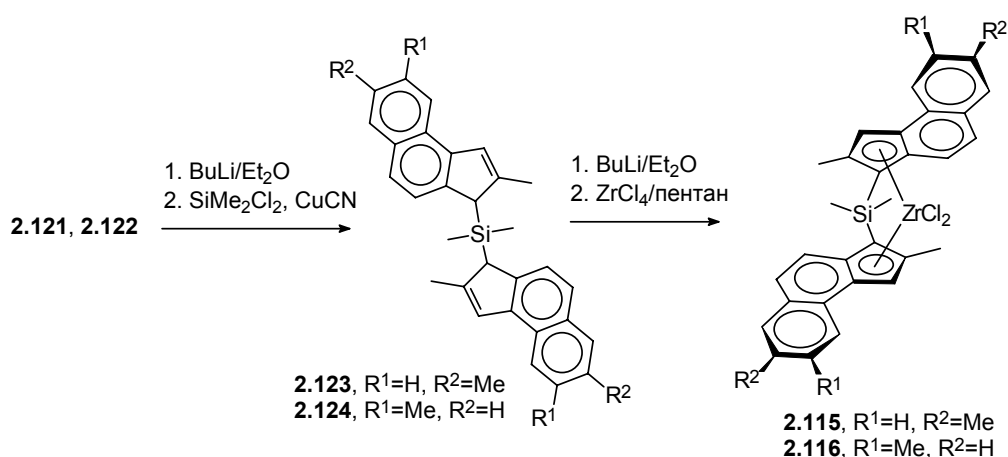


Схема 2.46. Синтез диметилбенз[е]инденов **2.121** и **2.122**.

Взаимодействием литиевых производных **2.121** и **2.122** с SiMe₂Cl₂ в эфире в присутствии CuCN были получены мостиковые лиганды **2.123** и **2.124**. Металлоцены **2.115** и **2.116** синтезировали взаимодействием дилитиевых производных с ZrCl₄ в пентане, раце́мо-обогащенные смеси диастереомеров были выделены в результате однократной перекристаллизации из смеси эфир-CH₂Cl₂ (схема 2.47).

Вновь полученные комплексы были исследованы в качестве катализаторов полимеризации пропилена. Для активации был использован MAO (соотношение Al/Zr 500:1), полимеризацию проводили без растворителя при 70 °C в течение 1 часа. Результаты полимер-теста приведены в таблице 2.8.

Схема 2.47. Получение мостиковых лигандов и *ansa*-цирконоценов на основе диметилбенз[е]инденов.

Вновь полученные комплексы были исследованы в качестве катализаторов полимеризации пропилена. Для активации был использован MAO (соотношение Al/Zr 500:1), полимеризацию проводили без растворителя при 70 °C в течение 1 часа. Результаты полимер-теста приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8. Результаты сравнительного полимер-теста цирконоценов **2.XI**, **2.115** и **2.116**.

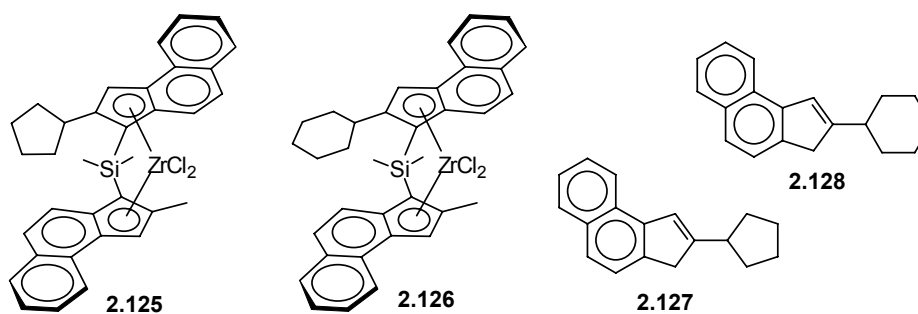
№	Активность, кг/(ммоль×ч)	$[\eta]$, dL/g	т. пл., °С
2.XI	127	1.8	144
2.115 (r/m 5:1)	121	2.1	143.5
2.116 (r/m 6:4)	193	2.1	144.7

Эти данные четко показывают, что соединение **2.116**, даже будучи использованным в виде смеси *рац*- и *мезо*-форм (последняя существенно менее активна) превосходит прототип **2.XI** как по активности, так и по молекулярной массе образующегося полимера.

2.5.2. 2-Циклоалкил-3*H*-циклопента[*a*]нафталины и *анса*-цирконоцены на их основе.

Мы предположили, по аналогии с инденильными комплексами, что введение объемного заместителя в положение 2 бензинденильного фрагмента способно кардинально менять каталитические свойства *анса*-цирконоценов. Для проверки этого предположения были синтезированы C_1 -симметричные комплексы **2.125** и **2.126**. Ключевыми соединениями для синтеза этих комплексов являлись 2-циклоалкил-3*H*-циклопента[*a*]нафталины **2.127** и **2.128** (схема 2.48).

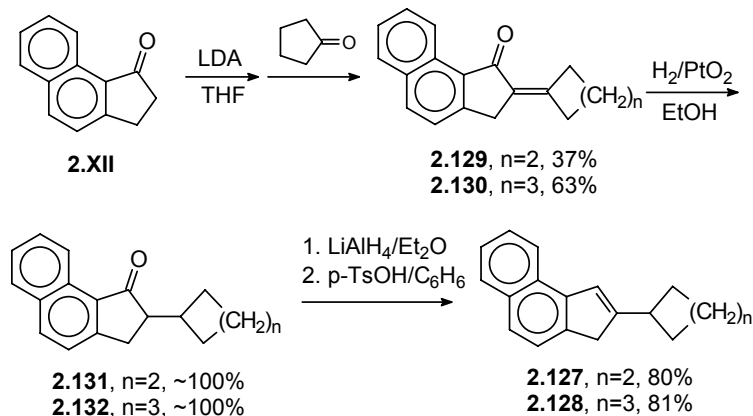
Схема 2.48. 2-Циклоалкил-3*H*-циклопента[*a*]нафталины и *анса*-цирконоцены на их основе.



Соединения **2.127** и **2.128** могут быть получены восстановлением соответствующих кетонов с последующей дегидратацией промежуточно образующихся спиртов. 2-Метил-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-1-он, исходное соединение для синтеза металлоцена **2.XI**, получают взаимодействием нафталина с метакрилоилхлоридом или его синтетическими аналогами [135], или же малоновым синтезом из 2-(бромметил)нафталина [133]. Аналогичные пути могли быть использованы и в синтезе **2.127** и **2.128**, однако они требовали получения соответствующих непредельных кислот или 2-циклоалкилмалоновых эфиров. Поэтому нами был задействован альтернативный синтетический подход, основанный на использовании доступного 2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-1-она **2.XII** [133, 427]. На первой стадии альдольно-кетоновой конденсацией с цикlopentаном и циклогексаном были получены 2-

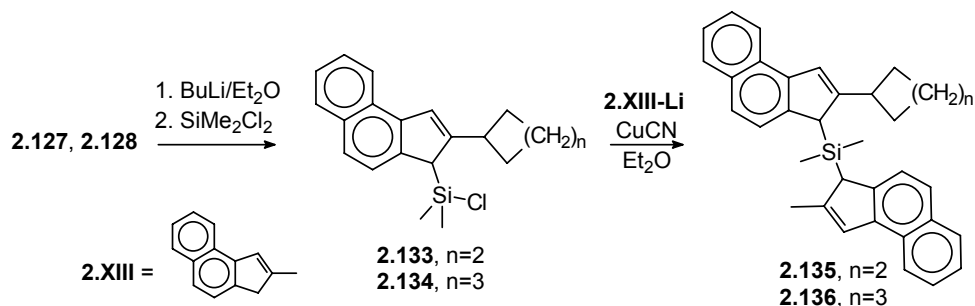
циклоалкилиденпроизводные **2.129** и **2.130**. Гидрирование привело к 2-циклоалкил-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-1-онам **2.131** и **2.132**, восстановлением и дегидратацией которых были получены **2.127** и **2.128** (схема 2.49).

Схема 2.49. Синтез 2-циклоалкил-3*H*-циклопента[*a*]нафталинов.



К мостиковым лигандам, исходным соединениям для получения металлоценов **2.125** и **2.126**, ведут два практически эквивалентных пути, использующих -SiMe₂Cl-производные 2-метил-3*H*-циклопента[*a*]нафталина **2.XIII** или же вновь полученных **2.127** и **2.128**. Второй путь представлялся нам более перспективным, в результате были синтезированы SiMe₂Cl-производные **2.133** и **2.134** и далее мостиковые лиганды **2.135** и **2.136**.

Схема 2.50. Получение несимметричных мостиковых лигандов на основе 2-циклоалкил-3*H*-циклопента[*a*]нафталинов.

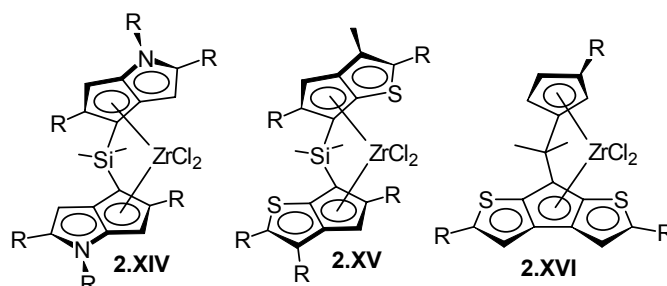


Цирконоцены **2.125** и **2.126** были получены взаимодействием дилитиевых производных **2.135** и **2.136** с ZrCl₄ в пентане. В результате реакции образовались смеси псевдо-*рац*- и псевдо-*мезо*-форм комплексов. Для выделения *рац*-форм мы использовали метод, предложенный в работе [340] и заключающийся в нагревании смесей диастереомеров в DME в присутствии LiCl. В результате нам удалось получить чистые псевдо-*рац*-формы **2.125** и **2.126** с выходами 28% и 34%, соответственно.

2.6. ЛИГАНДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦЕНОВ.

"Гетероцены" - термин, применяемый для выделения в отдельную группу комплексов, содержащих в качестве лигандов гетероаналоги индена, флуорена etc., т.е. включающих гетероциклический фрагмент, конденсированный с пятичленным углеродным кольцом, η^5 -связанным с атомом металла. Первые гетероцены были получены в конце 90-х годов [144, 145], было показано, что производные циклопентено[1,2-*b*]пиррола **2.XIV**, циклопентено[*b*]тиофена **2.XV** и циклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофена **2.XVI** представляют несомненный интерес с точки зрения их использования в катализе полимеризации алкенов (схема 2.51).

Схема 2.51. Гетероцены.

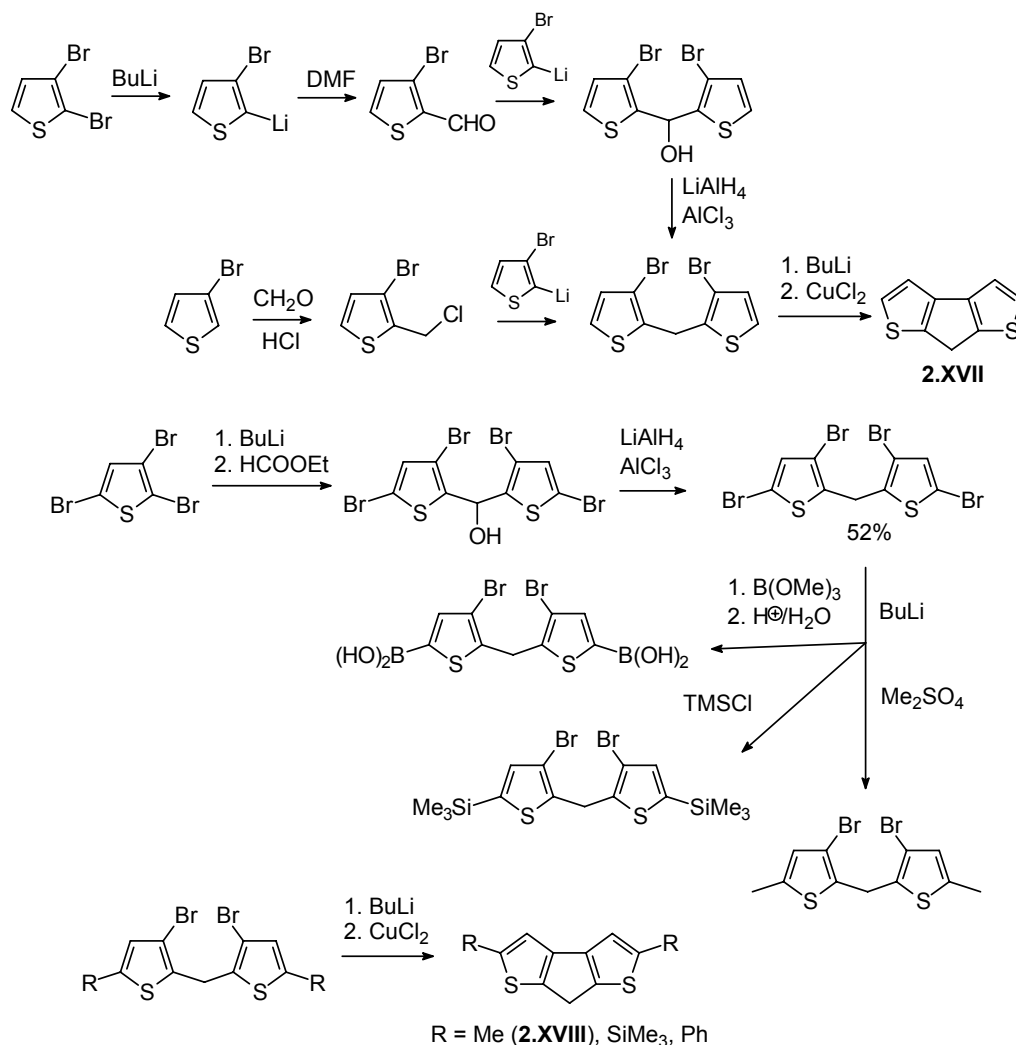


Наша исследовательская группа принимала самое активное участие в исследованиях, связанных с синтезом как комплексов, близких по структуре **2.XIV -2.XVI**, так и соединений новых структурных типов. Следует отметить, что именно исследование каталитических свойств "гетероценов" позволило нам утвердиться в правильности предположения о принципиальной важности электронных эффектов заместителей в дизайне эффективных катализаторов полимеризации (этому вопросу посвящена глава 3 настоящей работы). Важнейшим фактором, определяющим направление исследований в области химии "гетероценов", являлся фактор синтетической доступности соответствующих гетероциклических лигандов. Настоящий раздел работы представляет собой краткое изложение результатов, полученных в процессе поиска эффективных подходов к циклопентаденильным гетероциклическим лигандам различных структурных типов.

2.6.1. Циклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофен.

Циклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофен **2.XVII** - гетероаналог флуорена. Первые комплексы на его основе были получены Ewen и коллегами [144, 145], далее это направление интенсивно развивалось под руководством И. Нифантьева и L. Resconi [C_483, 212].

Основной проблемой, с которой столкнулись исследователи, являлась малая синтетическая доступность **2.XVII** и его аналогов. На схеме 2.52 приведены синтетические схемы, использованные ранее для получения этих соединений.

Схема 2.52. Известные методы получения циклопентено[1,2-b:4,3-b']дитиофенов.

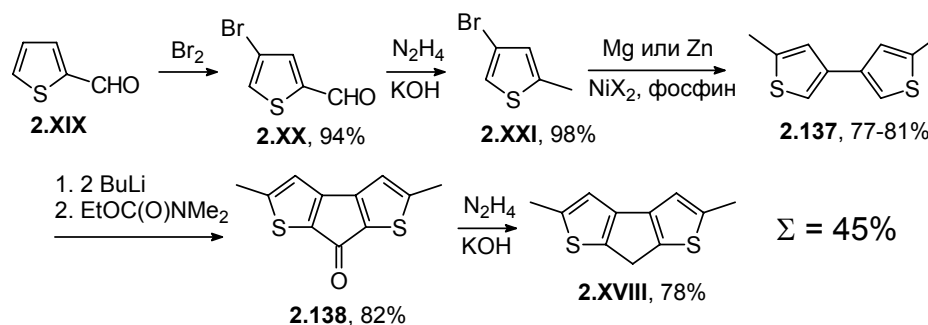
Наибольший интерес с точки зрения использования в качестве лиганда представляло соединение **2.XVIII**, однако суммарный выход этого соединения, исходя из 1,2,4-трибромтиофена, не превышал 45% и включал 4 стадии.

В связи с этим, задачей, настоятельно требующей решения, являлась разработка простого, эффективного и масштабируемого метода синтеза **2.XVIII**, использующего в качестве исходных доступные производные тиофена.

В качестве такого исходного был использован тиофен-2-карбальдегид **2.XIX**. Селективное монобromирование **2.XIX** привело к 4-бромпроизводному **2.XX**, восстановление которого по Кижнеру-Вольфу с высоким выходом дало 2-метил-4-бромтиофен **2.XXI**. Следующие две стадии являлись ключевыми: на первой стадии мы провели реакцию **2.XXI** с половиной эквивалента Mg в присутствии 1,2-дибромэтана в THF (первый успешный пример получения 3-тиенилмагния по реакции Гриньяра), в результате которой реакционная смесь содержала магниевое производное и исходное **2.XXI** в соотношении 1:1. Непосредственно в полученную смесь был введен катализатор реакции кросс-сочетания - [dppp]NiCl₂ (реакция заметно экзотермична и имеет период индукции,

необходимо внешнее охлаждение). Выход 2,2'-диметил-4,4'-дитиенила **2.137** составил 77%. Тот же продукт, с выходом 81%, удалось получить реакцией **2.XXI** с половиной эквивалента Zn в присутствии NiBr₂ и PPh₃. Металлирование **2.137** двумя эквивалентами BuLi привело к дилитиевому производному, взаимодействие которого с карбаматами EtOC(O)NMe₂ или ClC(O)NMe₂ дало 2,5-диметил-7Н-тиено[3',2':3,4]циклопента[1,2-*b*]тиофен-7-он **2.138**. Восстановление последнего по Кижнеру-Вольфу привело к целевому продукту **2.XVIII** (схема 2.53).

Схема 2.53. Получение 2,5-диметил-7Н-тиено[3',2':3,4]циклопента[1,2-*b*]тиофена **2.XVIII**.

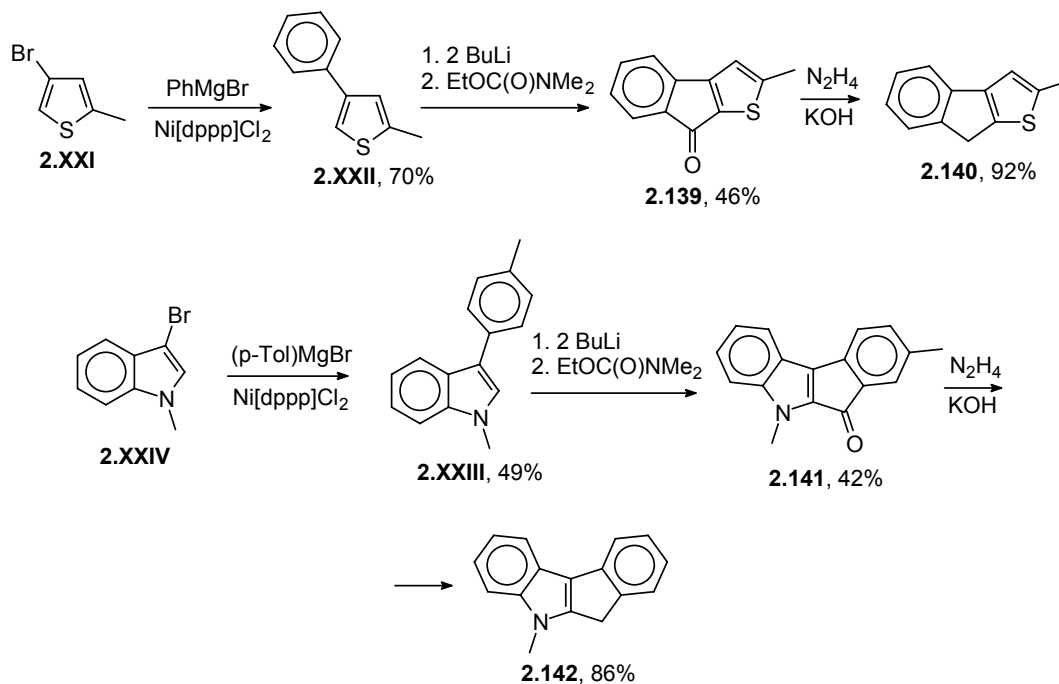


Суммарный выход по пяти простым стадиям, исходя из тиофен-2-карбальдегида, составил 45%. Разработанный метод позволяет получать в лабораторных условиях десятки и сотни грамм **2.XVIII** - таким образом, задача обеспечения синтетической доступности ключевого в синтезе **2.XVI** и его аналогов лиганда была успешно решена.

2.6.2. Взаимодействие дилитийбиариллов с карбаматами в синтезе гетероциклических лигандов.

Соединение **2.138** было получено реакцией дилитиевого производного дитиенила с EtOC(O)NMe₂. Мы предположили, что эта реакция может быть использована и для получения других гетероциклических лигандов - индено[2,1-*b*]тиофена и индено[2,1-*b*]индола. В качестве исходных соединений для их синтеза были выбраны соответствующие несимметричные биарилы - 2-метил-4-фенилтиофен **2.XXII** и 1-метил-3-(4-метилфенил)-1Н-индол **2.XXIII**, полученные из 2-метил-4-бромтиофена **2.XXI** и 1-метил-3-бром-1Н-индола **2.XXIV** реакцией кросс-сочетания с ArMgBr. Взаимодействие **2.XXII** последовательно с 2 эквивалентами BuLi и EtOC(O)NMe₂ привело к кетону **2.139**, восстановление последнего по Кижнеру-Вольфу позволило получить 2-метил-8Н-индено[2,1-*b*]тиофен **2.140**. Аналогичная последовательность реакций исходя из **2.XXIII** через кетон **2.141** привела к 5,8-диметил-5,6-дигидроиндено[2,1-*b*]индолу **2.142** (схема 2.54).

Схема 2.54. Получение гетероаналогов флуорена взаимодействием дилитийгетариллов с карбаматами.

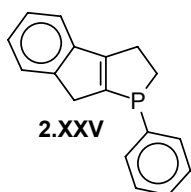


Умеренный выход лигандов **2.140** и **2.142** компенсируется простотой проведения реакций на каждой стадии.

2.6.3. 1,2,3,8-Тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфолы.

Циклопентадиенил-, инденилфосфины и их аналоги представляют собой важную группу лигандов для получения металлоорганических соединений. Основным методом их получения является взаимодействие циклопентадиенидов (инденидов) активных металлов с галогенфосфинами. Продуктами таких реакций - при использовании инденидов - являются 1(3)-инденилфосфины. Единственным известным соединением, имеющим атом фосфора в качестве заместителя в положении 2 инденильного кольца, является 1-фенил-1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфол **2.XXV** (схема 2.55). Это гетероциклическое соединение привлекло наше внимание в качестве лиганда для получения "гетероценов" нового структурного типа, однако препятствием к его использованию являлась малая синтетическая доступность: описанный в литературе [428] метод его получения включал семь стадий с суммарным выходом 8.7 %.

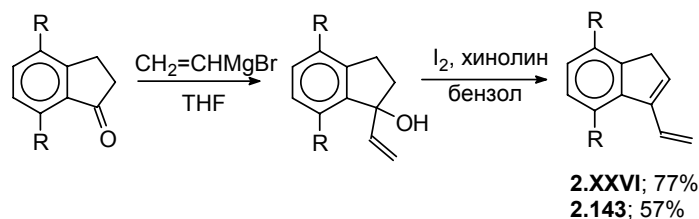
Схема 2.55. 1-фенил-1,2,3,8-тетрагидроиндено [2,1-*b*] фосфол.



Мы разработали простой и удобный метод получения 1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфолов исходя из 3-винилинденов. Исходные 3-винилиндены **2.XXVI** и **2.143** были синтезированы из соответствующих инданонов взаимодействием с $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$ и последующей дегидратацией полученных спиртов в мягких условиях (I_2 , в присутствии хинолина, схема 2.56). Про-

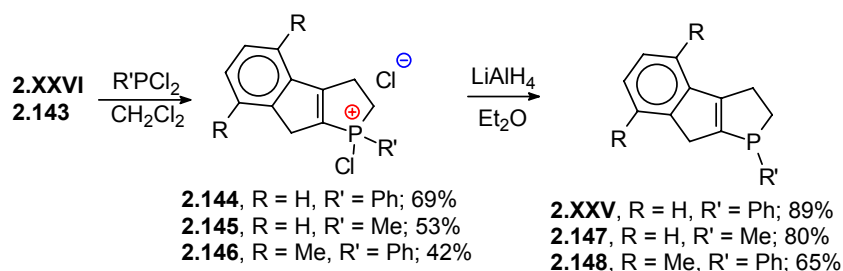
дукты были выделены колоночной хроматографией (использование рекомендованной в [429] перегонки снижает выход более чем вдвое).

Схема 2.56. Получение 3-винилинденов.



Ключевой стадией синтетической цепочки является хелетропная реакция винилинденов с дихлорфосфинами, сопровождающаяся быстрой перегруппировкой и приводящая к образованию дихлорфосфониевых солей **2.144-2.146**, уже содержащих каркас 1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфола. Взаимодействие **2.144-2.146** с LiAlH_4 привело к целевым соединениям - **2.XXV**, его метильному аналогу **2.147**, и 4,7-диметил-1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфолу **2.148**. **2.XXV** и **2.148** представляют собой стабильные соединения, напротив, **2.147** легко окисляется кислородом воздуха.

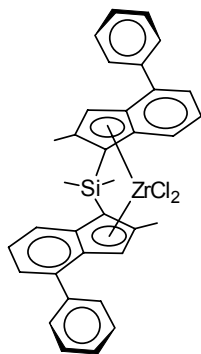
Схема 2.57. Синтез 1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфолов.



ГЛАВА 3. АНСА-ЦИРКОНОЦЕНЫ - СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ 2-АЛКИЛ-4-АРИЛИНДЕНИЛЬНЫХ СИСТЕМ. ДИЗАЙН ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ КОНЦЕПЦИИ "КООРДИНАЦИОННОЙ ГОТОВНОСТИ" ЛИГАНДА.

На разных этапах развития темы "цирконоцены в производстве полиолефинов" внимание исследователей концентрировалось на различных областях. Начиная с середины 80-х годов и вплоть до середины 90-х в основном исследовалась полимеризация пропилена. Однако после разработки эффективных процессов гетерогенной полимеризации (с использованием суппортированных титан-магниевого катализаторов, внутренних и внешних доноров) интерес к гомогенной изотактической полимеризации пропилена закономерно снизился. "Металлоценовый" (линейный, высокомолекулярный, с узким молекулярно-массовым распределением) полипропилен занял свою нишу, однако объемы его производства серьезно уступали и уступают такому для "металлоценового" полиэтилена, технологии получения которого активно внедрялись с середины 90-х годов ведущими компаниями-производителями полиолефинов (Dow Chemicals (CGC), Exxon-Mobil, Union Carbide).

Схема 3.1. Цирконоцен Шпалека.



3.1

Вместе с тем, с начала 21 века все более актуальной становится разработка процессов получения насыщенных углеводородных сополимеров, в частности, этилен-пропиленовых (EP). Эти соединения, сочетающие эластичность и высокую прочность на разрыв, потенциально предназначены для замены поливинилхлорида и полидиеновых полимеров и сополимеров. Одним из интересующих промышленность типов являются этилен-пропиленовые сополимеры, содержащие относительно длинные (более 10 субъединиц) изотактические полипропиленовые фрагменты, перемежающиеся этиленовыми "вставками". Классические катализаторы Циглера-Натта для получения таких полимеров по одnoreакторной схеме непригодны [430].

В отличие от гетерогенных катализаторов Циглера-Натта, сравнительная активность цирконоценов различных структурных типов по отношению к этилену и пропилену изменяется в самых широких пределах. Так, например, цирконоцен дихлорид, простейший представитель класса, катализирует полимеризацию этилена, но в процессе полимеризации пропилена мало активен. С другой стороны, металлоцен Шпалека, диметилсилиленбис-(2-метил-4-фенилинденил) дихлорцирконий **3.1** (Схема 3.1), эффективный катализатор полимеризации пропилена, является менее производительным по отношению к этилену [23]. Более того, добавление небольших количеств этилена в реакционную смесь при проведении полимеризации про-

пилен в присутствии **3.1** приводит к катастрофическому снижению как активности, так и молекулярной массы образующегося полимера.

В работе [430] было изучено влияние соотношения этилен-пропилен на каталитическую активность бис-инденильных комплексов на примере шести цирконоценов, структурные формулы которых приведены на рисунке 3.1. Приведенные на этом же рисунке диаграммы четко показывают, что наличие метильного заместителя в α -положении относительно мостиковой группы приводит к резкому росту активности в процессе гомополимеризации пропилена (и, за исключением простого бис-инденильного комплекса, гомополимеризации этилена). Однако производительность 2-метилзамещенных комплексов резко падает, если в качестве мономера используются пропилен-этиленовые смеси.

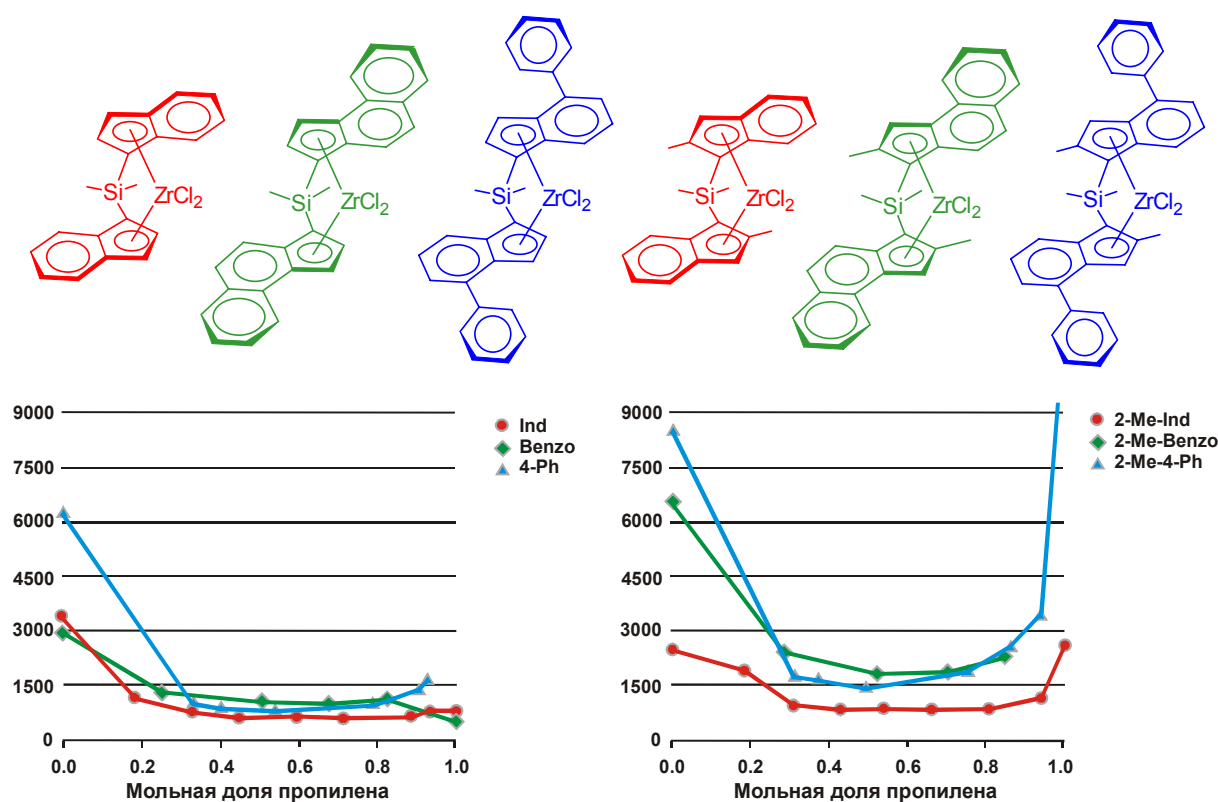


Рисунок 3.1. Каталитическая активность незамещенных и 2-метилзамещенных анса-цирконоценов бис-инденильного типа [430].

Таким образом, как катализаторы Циглера-Натта, так и синтезированные к концу 90-х годов металлоценовые катализаторы оказались мало пригодны для получения высокомолекулярных этилен-пропиленовых сополимеров. Задействованные ранее подходы к дизайну металлоценовых катализаторов, основанные как на принципиальном изменении геометрии комплексов, так и на "свободном поиске" с учетом эмпирически найденных основных закономерностей в структуре "хороших" каталитических систем, оказались малопродуктивными.

В результате, к началу века возникла потребность в формулировке новых концепций, позволяющих создавать эффективные каталитические системы. Реализации одной из таких концепций и посвящена настоящая часть представленной работы.

Перед тем, как приступить к ее изложению, хотелось бы чуть более подробно остановиться на некоторых теоретических и практических аспектах проблемы, а также результатах, достигнутых ранее нашими коллегами и конкурентами.

3.1. Влияние структурных и электронных факторов на каталитическую активность цирконоценов.

Во вводной части настоящей работы в общих чертах уже был рассмотрен механизм полимеризации алкенов, катализируемой металлоценами 4 группы. К моменту начала нашего исследования общепринятой явлась следующая точка зрения: на активность металлоценового катализатора принципиальное влияние имеют природа переходного металла (цирконий оптимален по критериям активности и стабильности), геометрические параметры фрагмента $[ZL_2]M$ (длина мостика, определяющая угол между η^5 -координированными фрагментами и расстояния металл-лиганд), а также стерическое окружение атома металла. Две последних группы факторов напрямую влияют на доступность атома металла, легкость координации молекулы мономера и протекания следующей стадии - роста цепи.

Как показали наши исследования каталитической активности *ansa*-металлоценов с одночленным углеродным мостиком, "открытость" каталитического центра противоречиво влияет на каталитические свойства комплекса. С одной стороны, такая открытость приводит к росту активности. С другой, увеличение угла лиганд-мостик-лиганд в комплексе приводит к росту электрофильности атома металла, вследствие чего увеличивается легкость протекания процессов потери цепи. Дизайном структуры лиганда и комплекса эти процессы можно подавить - но только до некоторой степени. Результатом этих соображений был "отход" от металлоценов с одночленным углеродным мостиком, и попытки дизайна металлоценов на базе $-SiMe_2$ -мостика, длина которого является оптимальной с точки зрения активности катализатора и молекулярной массы образующегося полимера. Варьируя заместители в *ansa*-цирконоценах, нам удалось добиться некоторых интересных с теоретической точки зрения результатов, однако эти результаты практически не приблизили нас к решению задачи по созданию "универсального" металлоценового катализатора, способного эффективно полимеризовать пропилен как в отсутствие этилена, так и в его присутствии.

Вместе с тем, в процессе исследования структурных аналогов комплексов **3.1** - "гетероценов", проводимых нами совместно с нашими коллегами из Италии, Германии и США,

было установлено, что влияние электронных эффектов заместителей на каталитическую активность металлоценов является, по меньшей мере, сильно недооцененным. Негативные последствия от введения электроноакцепторных заместителей были зафиксированы ранее [146], но данные о влиянии электронодонорных фрагментов на каталитическую активность были противоречивы и неполны.

3.1.1. Электронодонорные заместители в бис-инденильных *ansa*-цирконоценах: стабильность и геометрические искажения в алкилцирконоцен-катионах.

Очевидным следствием введения электронодонорных заместителей в молекулу цирконоцена является стабилизация катионных каталитически активных частиц.

Не следует забывать и о том, что при образовании цирконоцен-катиона структура фрагмента $[ZL_2]Zr$ претерпевает заметные искажения. На рисунке 3.2 приведен результат очень приближенного расчета¹ для бис-инденильного комплекса $[Ind_2SiMe_2]ZrMe_2$ и катиона

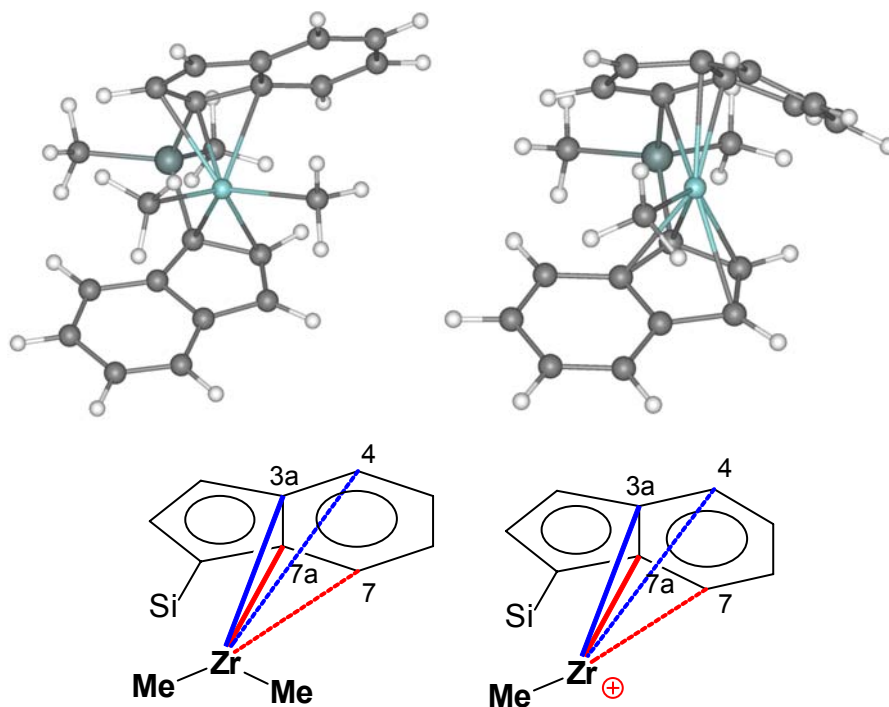


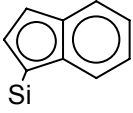
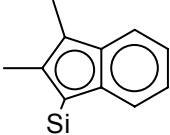
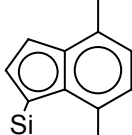
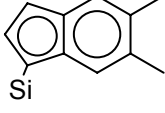
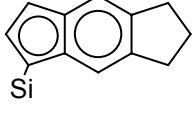
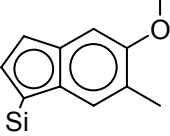
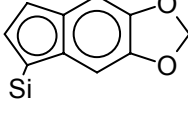
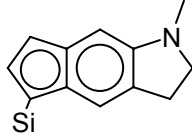
Рисунок 3.2. Искажения геометрии бис-инденильного комплекса при образовании метилцирконоцен-катиона, на примере $[Ind_2SiMe_2]ZrMe_2$ и $[Ind_2SiMe_2]ZrMe^+$.

$[Ind_2SiMe_2]ZrMe^+$ с использованием метода DFT. Мы видим, что со стороны вакантного сайта атома Zr наблюдается тенденция к образованию дополнительного связывания с лигандом, приводящего к существенному искажению инденильного фрагмента (в диметильном комплексе этот фрагмент является плоским). Количественно ее можно оценить сравнением изменений в

¹ для газовой фазы, без учета влияния противоиона

величинах длин связей Zr-C(3a), Zr-C(4), Zr-C(7a), и Zr-C(7) при переходе от $[ZL_2]ZrMe_2$ к $[ZL_2]ZrMe^{\oplus}$.

Для оценки влияния электронодонорных заместителей на геометрию и стабильность комплексов мы провели квантово-химические расчеты для ряда бис-инденильных анса-цирконоценов с -SiMe₂-мостиком, результаты которых представлены в таблице 3.1 и на рис. 3.3. Оценка влияния положения и типа заместителей проводилась на основе анализа структурного (сравнение разницы между длинами связей в $[ZL_2]ZrMe_2$ и $[ZL_2]ZrMe^{\oplus}$) и энергетического (величины энергий диссоциации для процесса $[ZL_2]ZrMe_2 \rightarrow [ZL_2]ZrMe^{\oplus} + Me^{\ominus}$) параметров.

Лиганд				
E _{дисс} , ккал/моль	184.5	178.0	181.0	178.1
$\Delta d(Zr-C^{3a})$ —	0.298	0.288	0.287	0.298
$\Delta d(Zr-C^4)$ - - - -	0.834	0.870	0.823	0.782
$\Delta d(Zr-C^{7a})$ —	0.303	0.295	0.317	0.305
$\Delta d(Zr-C^7)$ - - - -	0.892	0.922	0.897	0.874
Лиганд				
E _{дисс} , ккал/моль	178.1	175.7	178.0	169.6
$\Delta d(Zr-C^{3a})$ —	0.287	0.297	0.245	0.292
$\Delta d(Zr-C^4)$ - - - -	0.713	0.700	0.502	0.576
$\Delta d(Zr-C^{7a})$ —	0.302	0.293	0.272	0.223
$\Delta d(Zr-C^7)$ - - - -	0.840	0.806	0.677	0.440

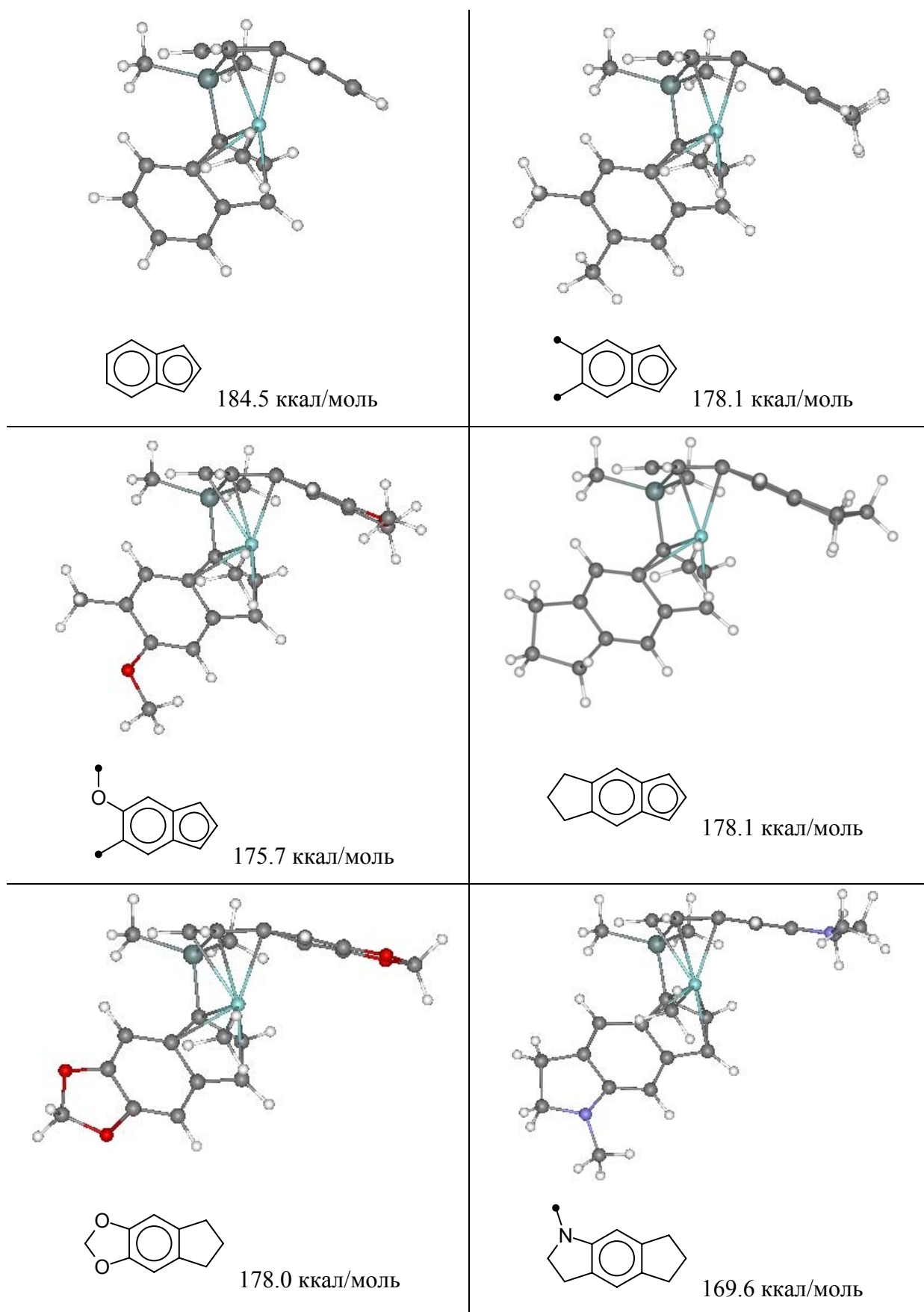


Рисунок 3.3. Искажения структуры при образовании катионов $[ZL_2]ZrMe^+$ и величины энергий диссоциации $[ZL_2]ZrMe_2 \rightarrow [ZL_2]ZrMe^{\oplus} + Me^{\ominus}$ в зависимости от природы заместителей в инденильном фрагменте.

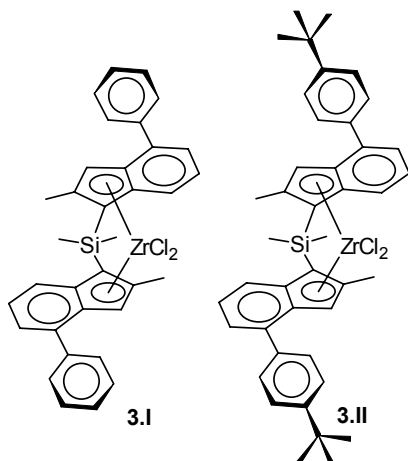
Из полученных данных видно, что введение двух метильных групп приводит к заметному уменьшению искажений при образовании $ZL_2]ZrMe^{\oplus}$ в случае 5,6-замещения. 2,3-Дизамещенный комплекс претерпевает при образовании катиона искажения, даже более заметные по сравнению с незамещенным инденильным комплексом. Введение метильных групп в положения 4 и 7 влечет за собой минимальный выигрыш в энергии - и нулевой с точки зрения геометрии. Более существенны следствия от введения π -донорных заместителей: при наличии одной алкильной и одной алкоксигруппы разница в энергиях диссоциации (с незамещенным бис-инденильным комплексом) составляет уже ~ 9 ккал/моль, замена алкоксигруппы на диалкиламиногруппу приводит к еще более заметному увеличению этой разницы (15 ккал/моль), искажения при образовании $[ZL_2]ZrMe^{\oplus}$ меньше рассчитанных для диметил-замещенных комплексов. Наличие фрагмента $-OCH_2O-$ дает любопытный эффект: искажения структуры минимизируются, однако энергия диссоциации снижается незначительно, на 6 ккал/моль.

Безусловно, при наличии противоиона искажения в структуре бис-инденильных комплексов не столь заметны, результаты расчета $[ZL_2]ZrMe_2$ и $[ZL_2]ZrMe^{\oplus}$ не являются корректным отражением реальной картины, однако позволяют сделать определенные обобщения и выводы в ряду однотипных соединений, а именно:

- введение электронодонорных фрагментов в молекулу лиганда облегчает образование алкилцирконоцен-катионов;
- при образовании алкилцирконоцен-катионов η^5 -координированный лиганд претерпевает меньшие искажения;
- оптимальные позиции для введения донорных заместителей - положения 5 и 6 инденильного фрагмента.
-

Последний вывод имеет принципиальное значение для дизайна эффективного металлоценового катализатора. Наиболее простой (и - в данном случае - безусловно оправданный) путь дизайна структур эффективных металлоценовых катализаторов начинается с выбора структурного прототипа. Анализ имеющейся литературы (в том числе - патентной) привел нас к следующему выводу: наиболее перспективными из синтетически доступных систем являются цирконоцен Шпалека **3.I** и его ближайший структурный аналог **3.II** (схема 3.2).

Схема 3.2. Металлоцен Шпалека и его аналог - структурные прототипы эффективных катализаторов пропилен-этиленовой сополимеризации.



ном структуры прототипа.

В главе 2, посвященной исследованиям в режиме "свободного поиска", уже упоминались полученные нами металлоцены, структурно подобные комплексу 3.I. Однако принцип структурного подобия и дизайн в стиле *"а не ввести ли в молекулу лиганда некий новый фрагмент, раз уж никто этого раньше не делал"*, при всей своей внешней привлекательности, себя не оправдывает: в первую очередь, с точки зрения практической значимости получаемых результатов. Для того, чтобы осмысленно и целенаправленно двигаться к созданию эффективных катализаторов, необходимо сформулировать некую концепцию, учитывающую факторы, делающие уникальным тот же комплекс Шпалека, и позволяющую кардинально улучшить каталитические свойства цирконоцена целенаправленным и мотивированным дизайном структуры прототипа.

3.1.2. Электронодонорные заместители и протекание реакции полимеризации.

Образование собственно π -комплекса при координации мономера - процесс, характеризующийся минимальным активационным барьером, вследствие чего снижение эффективного положительного заряда на атоме Zr, обусловленное введением электронодонорного фрагмента, не является препятствием для такой координации. Наличие активационного барьера преимущественно обусловлено необходимостью "вытеснения" противоиона координирующимся мономером, и можно с высокой степенью уверенности предположить, что некоторое ослабление связывания Zr-алкен более чем компенсируется увеличением степени "разделенности" пары катион-противоион, обусловленной наличием электронодонорного заместителя [150].

Большое значение на стадии взаимодействия мономера с катионом Zr имеют и искажения инденильного фрагмента, наблюдающиеся при образовании $[ZL_2]ZrMe^+$, так как $\eta^5+\eta^2$ -координация инденильного фрагмента с "вакантной" стороны атома Zr может создавать стерические затруднения для координации алкена. Введение электронодонорных заместителей, таким образом, должно облегчать "подход" алкена к каталитическому центру.

Кроме того, проявляются и динамические структурные факторы, влияющие на протекание процесса полимеризации. Относительная оценка вклада статических (стабилизация катионных интермедиатов, снижение энергии переходных состояний) и динамических факторов затруднена - хотя бы по той причине, что последние затруднительно охарактеризовать количественно с

использованием простых квантово-химических методов. Однако сбрасывать их со счетов не стоит

Итак, рассмотрим процесс полимеризации в целом. Молекула металлоценового катализатора взаимодействует с молекулой алкена с образованием новой молекулы катализатора - с "удлиннившимся" алкильным фрагментом (рисунок 3.4). На каждой стадии этого взаимодействия металлоцен подвержен воздействию среды (в конце концов, именно тепловое движение молекул и позволяет преодолеть активационные барьеры многостадийной реакции полимеризации). С очевидностью, всякое столкновение с молекулой среды приводит к перераспределению энергии - и эта энергия совершенно не обязательно остается кинетической, преобразуясь в плавное поступательное движение сохранившей оптимальную геометрию молекулы $[ZL_2]ZrR^{\oplus}$. Часть ее с неизбежностью расходуется на искажение структуры металлоцена. И далеко не факт, что такое искажение будет способствовать основной реакции, а не протеканию процесса потери цепи.

По всей видимости, наличие объемных и относительно массивных фрагментов в молекуле металлоцена должно в какой-то степени компенсировать такие искажения, за счет появления дополнительных колебательно-вращательных состояний. С формальной точки зрения (если рассматривать кривую потенциальной энергии) введение дополнительных структурных фрагментов приводит к "размыванию по энергии" ключевых ПС и интермедиатов, снижая, таким образом, активационные барьеры (рисунок 3.4). Видимо, этот фактор вносит свой вклад в высокую каталитическую активность 2-метил-4-арилindenильного комплекса Шпалека.

Электронные эффекты заместителей, в свою очередь, также могут способствовать удержанию молекулы - даже искаженной - на верном реакционном пути. Способность к донированию электронов существенно снижает "кислотность" атома циркония в искаженном комплексе, уменьшая вероятность протекания процессов потери цепи по механизмам гидридного переноса.

Важность региоселективности координации пропилена для процесса этилен-пропиленовой сополимеризации следует рассматривать с учетом недавно опубликованной работы L. Resconi [431]. В ней было показано, что молекула этилена легче (в сравнении с пропиленом) координируется и внедряется в катион $[ZL_2]Zr-CHMeCH_2P$, продукт 2,1-координации пропилена. Кроме того, присутствие этилена до некоторой степени подавляет образование 2,1-пропиленовых звеньев. Этот факт приводит нас к парадоксальному выводу: для пропилен-этиленовой сополимеризации (низкое содержание этилена) лучшие результаты могут быть получены для металлоцена, обладающего максимальной стереоселективностью (образующего высокоизотактический полипропилен), но умеренной региоселективностью.

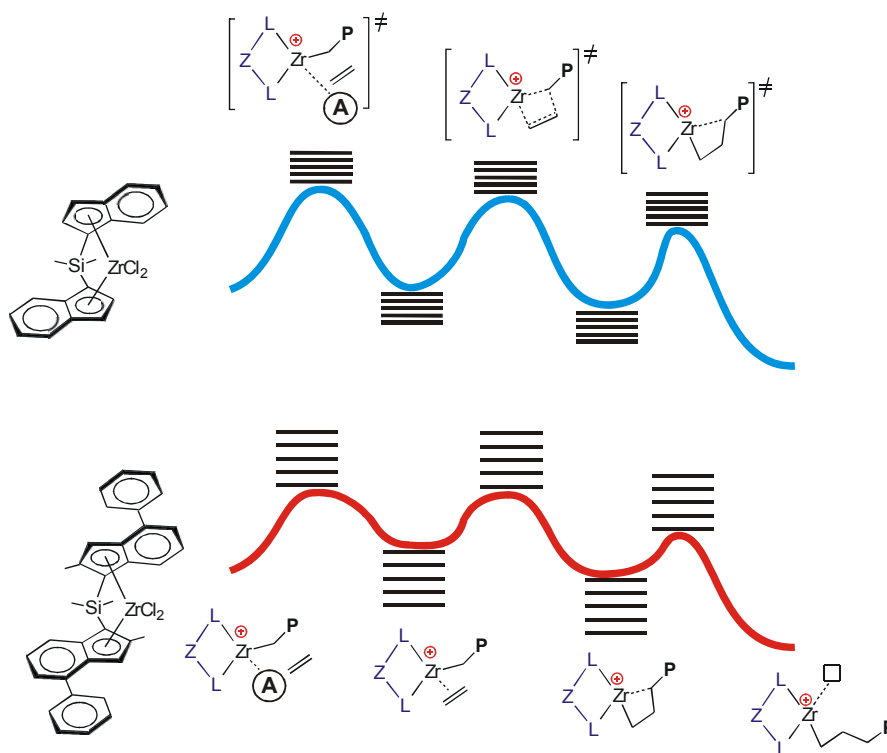


Рисунок 3.4. Схематичное изображение энергетического профиля реакции полимеризации для жесткого бис-инденильного *ansa*-комплекса и металоцена, содержащего объемные заместители на периферии.

Специфика 2-метил-4-арилинденильных систем в том, что для них, согласно литературным данным [432], существенным является перенос цепи на Al. В связи с этим сохранение каталитической активности при малых соотношениях Al/Zr становится одной из дополнительных целей при дизайне эффективного катализатора, структурно близкого комплексу Шпалека.

3.1.3. Концепция "координационной готовности" в молекулярном катализе.

При анализе влияния структуры органического лиганда на каталитические свойства металлокомплекса принято оперировать понятием "координационная способность", отражающим прочность и природу связывания металл-лиганд.

Этот термин в приложении к процессам полимеризации алкенов на моноцентровых катализаторах может быть существенно расширен с учетом того, что процесс полимеризации - процесс многостадийный, сложный, протекание его определяется активационными барьерами различных по своей природе процессов, взаимной ориентацией мономера, лиганда и каталитического центра, структурными искажениями в молекуле катализатора под действием среды, и множеством иных факторов (координация растворителя, образование комплексов с алюминий-органическими компонентами каталитической системы, etc.). Это расширение приводит нас к термину "координационная готовность" лиганда: способность к сглаживанию активационных

барьеров, к стабилизации реакционноспособных интермедиатов, понижению энергий переходных состояний, компенсации воздействия молекул среды.

В приложении к металлоценовому катализу, электронодонорные заместители **на периферии** инденильного фрагмента в *анса*-цирконоцене как раз и способствуют координационной готовности *анса*-лиганда за счет способности к проявлению положительного индуктивного (алкильные группы) или мезомерного (гетероатомы) эффектов. И принципиально важно при этом то, что эти "положительные" эффекты проявляются "по требованию", уже в каталитически активной частице - цирконоцен-катионе. Схематично эти соображения приведены на рисунке 3.5.

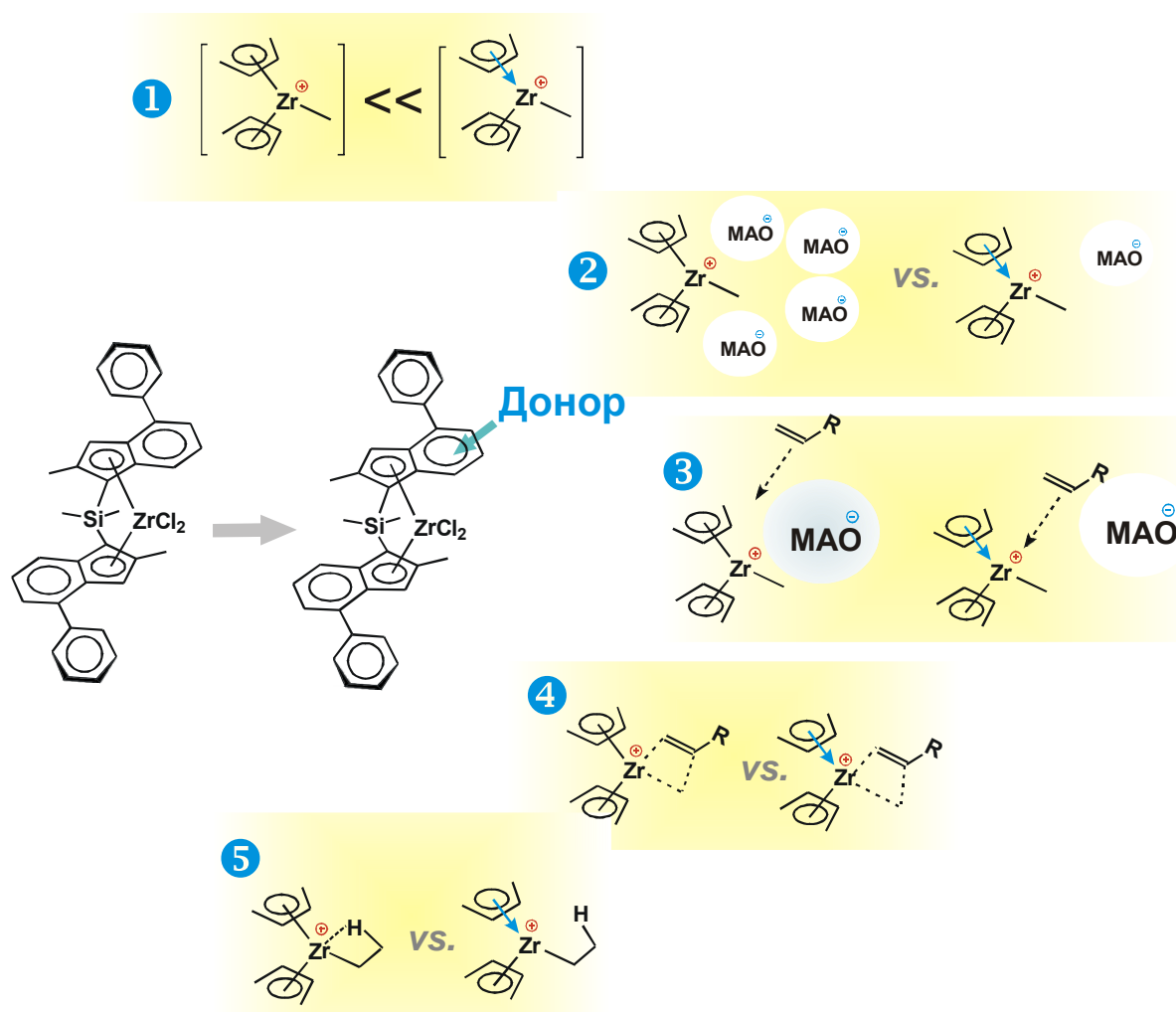


Рисунок 3.5. Ожидаемые последствия введения электронодонорных групп в бис-инденильный комплекс.

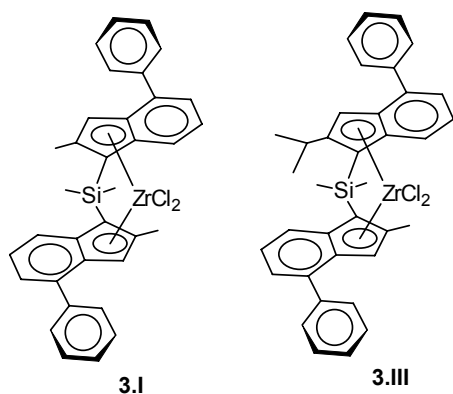
1. стабилизация каталитически активных катионных частиц облегчает их образование и приводит к увеличению концентрации и, следовательно, активности металлоцена

2. стабилизация каталитически активных катионных частиц позволяет проводить полимеризацию при малых соотношениях Al/Zr. Вследствие этого, снижается протекание побочной реакции потери цепи через механизм переноса на Al, увеличивается молекулярная масса полимера
3. снижение эффективного положительного заряда на атоме металла приводит к большему "разделению" ионной пары металлоцен-MAO, что способствует координации мономера и росту активности металлоцена
4. снижение эффективного положительного заряда на атоме металла приводит к ослаблению σ -связывания Zr-C, что способствует внедрению мономера и росту активности металлоцена
5. снижение эффективного положительного заряда на атоме металла снижает энергию β -агостических взаимодействий и вероятность протекания процессов потери цепи по механизмам β -гидридного и β -метильного переноса, вследствие чего увеличивается молекулярная масса полимера

3.2. C₁-Симметричные псевдо-рацемические комплексы, содержащие объемный алкильный заместитель в положении 2 одного из инденильных фрагментов.

3.2.1. Бис-инденильные комплексы (Okumura). Влияние алкильных заместителей в бензольном фрагменте индена на активность.

Схема 3.3. Металлоцены Шпалека и Okumura.



Отправной точкой для выполнения работы в этом направлении явились исследования Okumura. Он предположил, что замена одной из метильных групп в положении 2 инденильного кольца в комплексе Шпалека **3.I** на более объемный алкильный заместитель (в качестве такового была выбрана изопропильная группа, комплекс **3.III**, схема 3.3) способна существенно повлиять на региоселективность полимеризации пропилена.

Сравнение соединений **3.I** и **3.III** (таблица 3.1, [433]) позволяет сделать следующие выводы: стереорегулярность полипропилена, получаемого с использованием как комплекса **3.I**, так и соединения **3.III**, сопоставима. Молекулярная масса полимера, получаемого с использованием **3.III**, ниже. Но за счет меньшего количества звеньев - результатов 2,1-внедрения пропена в полимерную цепь, даже при вдвое меньшей молекулярной массе температура плавления полипропилена выше - полимер является более регулярным. Однако соединение **3.III** по совокупности параметров со-

единения **3.I** не превосходит.

Таблица 3.1. Каталитические свойства комплексов **3.I** и **3.III** в полимеризации пропилена (активатор - TPFTB, [P 156]).

№	T, °C	t, мин	Акт., кг/ммоль ч	$M_w, \times 10^3$	M_w/M_n	mmmm	2,1; %	1,3; %	т. пл.
3.III	30	7	317	2700	2.52	99.64	0.04	0.00	162
3.I	30	10	360	>3000		99.99	0.19	0.00	161
3.III	50	14	343	950	1.90	99.50	0.09	0.00	160
3.I	50	10	660	2300	1.79	99.99	0.25	0.00	159
3.III	30	16	272	1140	2.32	99.60	0.05	0.00	161
3.III	50	10	660	450	2.65	99.50	0.09	0.01	160

Okumura предположил, что высокая региоселективность полипропилена, образующегося при использовании C_1 -симметричного комплекса, может быть объяснена наличием в молекуле двух различных координационных сайтов - относительно свободного со стороны метильной группы и стерически затрудненного со стороны изопропильной. Внедрение молекулы пропилена по более стерически затрудненному сайту протекает более регио- и стереоселективно. В то же время, back-skip [434] образующейся после координации и внедрения полимерной цепи энергетически выгоден и освобождает этот стерически нагруженный сайт для внедрения следующей молекулы пропилена (рисунок 3.6).

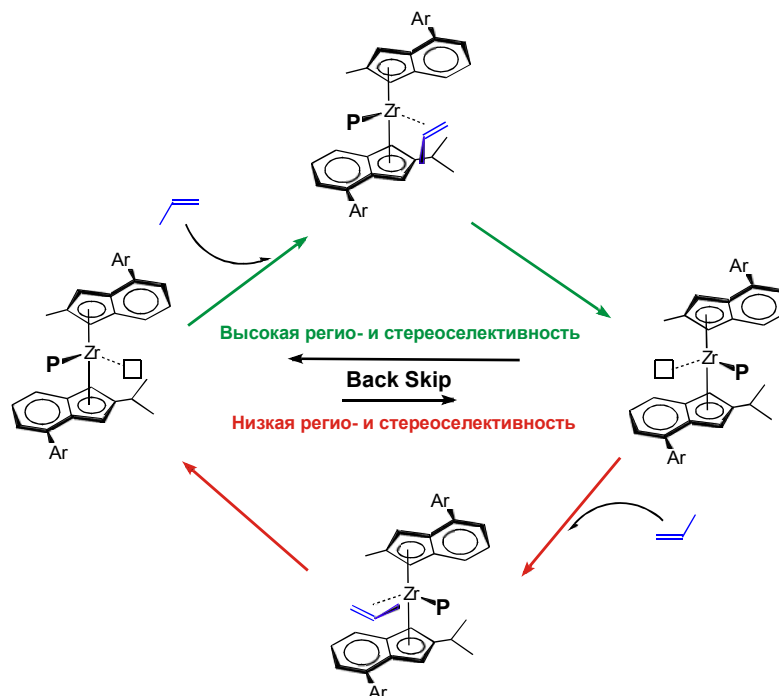
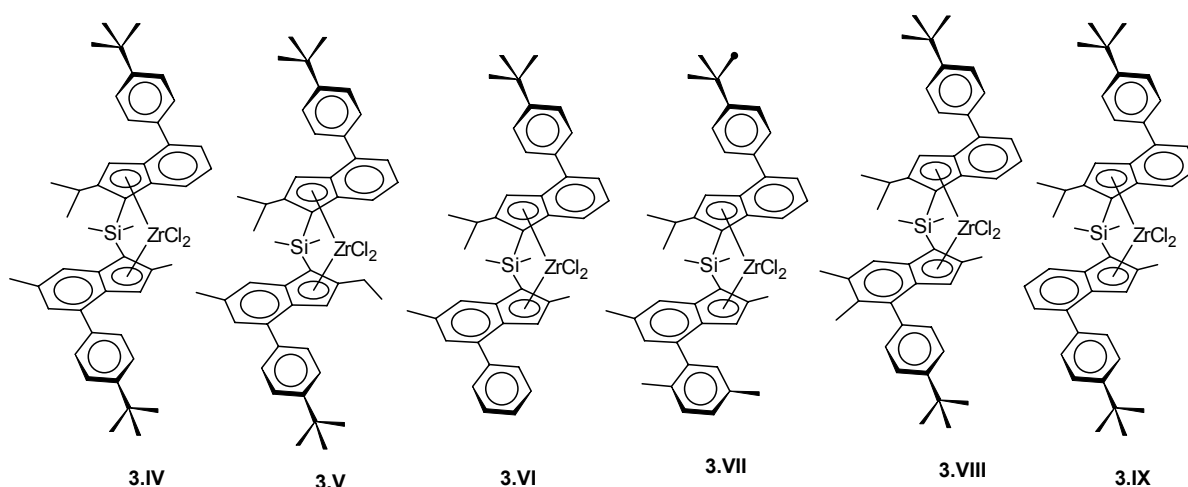


Рисунок 3.6. Увеличение стерео- и региоселективности для C_2 -симметричных бис-инденильных комплексов с одним объемным заместителем в положении 2.

Работы были продолжены исследованием влияния алкильных заместителей в шестичленном кольце 2-метил-4-аринденильного фрагмента [211]. Исследования проводились параллельно

тельно, в нашей лаборатории и сотрудниками исследовательского подразделения компании Basell Polyolefins. Нашими коллегами был синтезирован ряд комплексов **3.IV-3.VIII** (схема 3.4).

Схема 3.4. Металлоцены Шпалека и Okumura.



Исследование каталитической активности суппортированных цирконоценов **3.IV-3.VIII** в сравнении с комплексом **3.IX**, показало [211], что введение алкильных групп приводит к заметному росту активности комплексов, а также увеличению массы полипропилена (таблица 3.2).

Таблица 3.2. Каталитические свойства суппортированных (силикагель, 0.020 ммоль/г) катализаторов на основе комплексов **3.IV-3.IX** в полимеризации пропена (MAO, 65 °С, жидкий пропилен, 1 час) [Р 138].

№	H ₂	Акт., кг/ ммоль×ч	т. пл.	I.V.	M _w , ×10 ³	M _w /M _n	mmmm	2,1; %	1,3; %
3.IV	-	60	155.4	3.00	458	2.4	97.20	0.30	0.07
3.IV	+	145	153.3	1.87	235	2.5	97.27	0.25	0.10
3.V	-	45	154.1	2.97	380	2.5			
3.V	+	145	156.3	1.88	251	2.2	97.40	0.20	0.11
3.VI	-	50	153.3	3.34	493	2.6			
3.VI	+	200	155.0	1.66	250	2.5			
3.VII	-	50	153.9	3.64	635	2.7			
3.VII	+	200	153.4	2.18	287	2.4			
3.VIII	-	85	155.8	4.30		2.7			
3.IX	-	30	152.5	2.53	356	2.3	96.80	0.35	0.07

Но самым важным результатом работы наших коллег было исследование активности C₁-симметричных комплексов в реакции сополимеризации пропилена с этиленом. Было установлено, что эти комплексы, в отличие от комплекса Шпалека **3.I**, достаточно эффективно катализируют этот процесс, причем полимеризация в присутствии этилена не приводит к падению активности и молекулярной массы сополимера (таблица 3.3).

Таблица 3.3. Каталитические свойства суппортированных (силикагель, 0,020 ммоль/г) катализаторов на основе комплексов **3.IV-3.IX** в сополимеризации пропена с этиленом (MAO, 65 °С, 3.5 л жидкого пропилена, 200 г этилена, 32 атм, 1 час).

№	Акт., кг/Г ч	I.V.	$M_w, \times 10^3$	M_w/M_n	т. пл.	C2, %
3.IV	270	3.71	608	2.7	122.8	3.4
3.V	175	3.73	671	2.94	128.7	2.8
3.VI	415	3.80	610	2.70	114.6	5.4
3.VII	305	3.53	533	2.46	127.1	3.2
3.VIII	575	4.80	815	3.6	122.7	4.4
3.IX	170	2.86	433	2.34	125.8	3.2

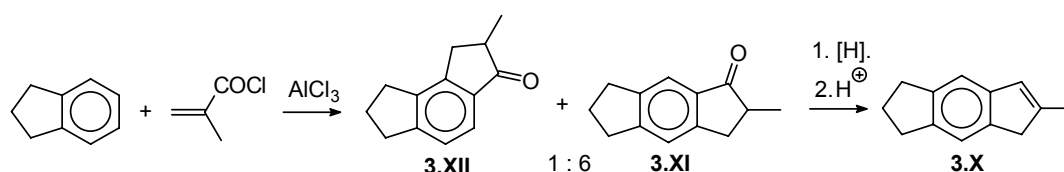
Чем может быть обусловлены преимущества алкилзамещенных инденильных комплексов по сравнению с незамещенными? Алкильные заместители удалены от каталитического центра, стерически влиять на протекание полимеризации не могут. Остается предположить, что дело - в возможности проявления положительного индуктивного эффекта, стабилизирующего катионные интермедиаты. Кроме того, если принять концепцию стереоконтроля посредством back skip растущей полимерной цепи с освобождением стерически "нагруженного" сайта, наличие электронодонорных заместителей должно несколько уменьшать искажения в структуре 2-метилзамещенного инденильного фрагмента на всех стадиях процесса (этот фактор обсуждался в разделе 3.1.3).

Из приведенных выше таблиц видно, что наиболее эффективным катализатором - как гомополимеризации, так и сополимеризации (по совокупности параметров и свойств полимера) следовало бы признать соединение **3.VIII**. Работа наших коллег имела - и имеет - значительный теоретический интерес, однако практическому использованию полученных ими результатов мешал существенный фактор, оказавшийся в конечном итоге непреодолимым, а именно, малая синтетическая доступность комплекса **3.VIII**, уже на стадии соответствующего индена.

3.2.2. Тетрагидроиндацен и его аналоги - перспективные лиганды инденильного типа.

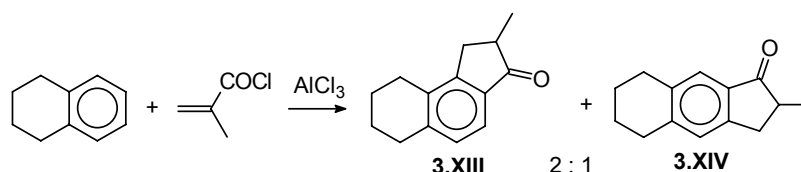
В то время как наши коллеги исследовали каталитические свойства алкилзамещенных комплексов **3.IV-3.VIII**, мы решили оценить как синтетический, так и каталитический (при использовании в качестве лиганда) потенциалы инденов, содержащих насыщенные конденсированные алициклические фрагменты. Практически сразу наше внимание привлек 2-метилтетрагидроиндацен **3.X**. Особый интерес к этому соединению был обусловлен легкостью его получения из соответствующего карбонильного соединения **3.XI**, которое, в свою очередь, образуется при взаимодействии индана с метакрилоилхлоридом [214] (схема 3.5).

Схема 3.5. Взаимодействие индана с метакрилоилхлоридом - ключевая стадия синтетического подхода к 2-метилтетрагидроиндацену.



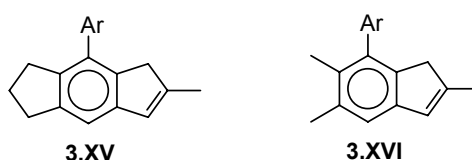
Строго говоря, при циклизации образуется смесь двух соединений - изомерных инданонов **XI** и **XII**, однако доля последнего в реакционной смеси обычно не превышает 15%². В то же время известно, что гомолог индана - тетралин - образует в тех же условиях преимущественно изомерный продукт **3.XIII** [214] (схема 3.6).

Схема 3.6. Взаимодействие тетралина с метакрилоилхлоридом.



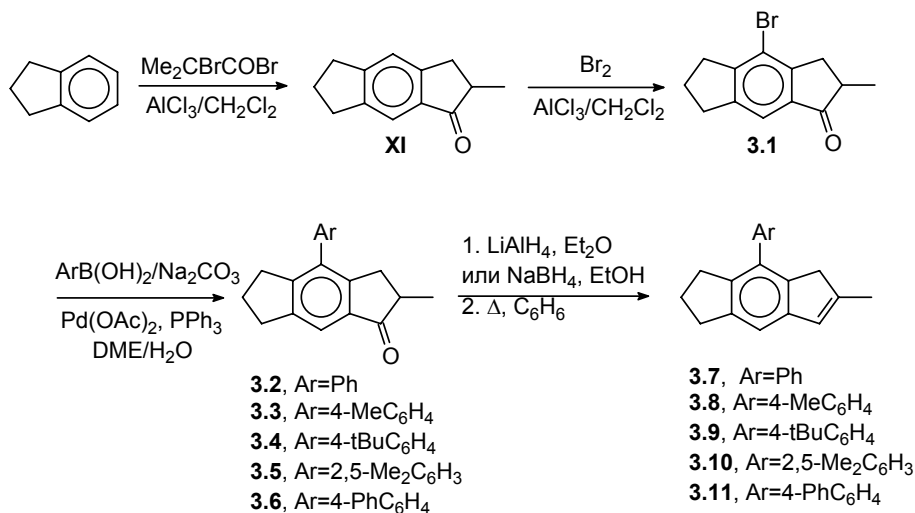
Соединение **3.XI** представляет собой удобный субстрат для синтеза замещенных инденов **3.XV**, являющихся структурными аналогами лигандов **3.XVI**, при получении которых у наших коллег возникли серьезные затруднения (схема 3.7)

Схема 3.7. Тетрагидроиндацен - структурный аналог 4,5-диалкилиндена.



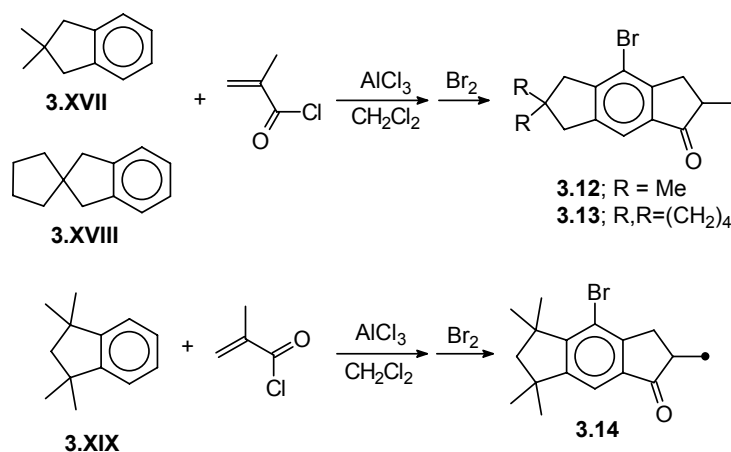
Синтез **3.XV** был осуществлен нами, исходя из индана, согласно схеме 3.8.

² Приведенный в работе выход воспроизвести не удалось. Кроме того, авторами [C_474] не было зафиксировано образование изомерного инданона **XII**.

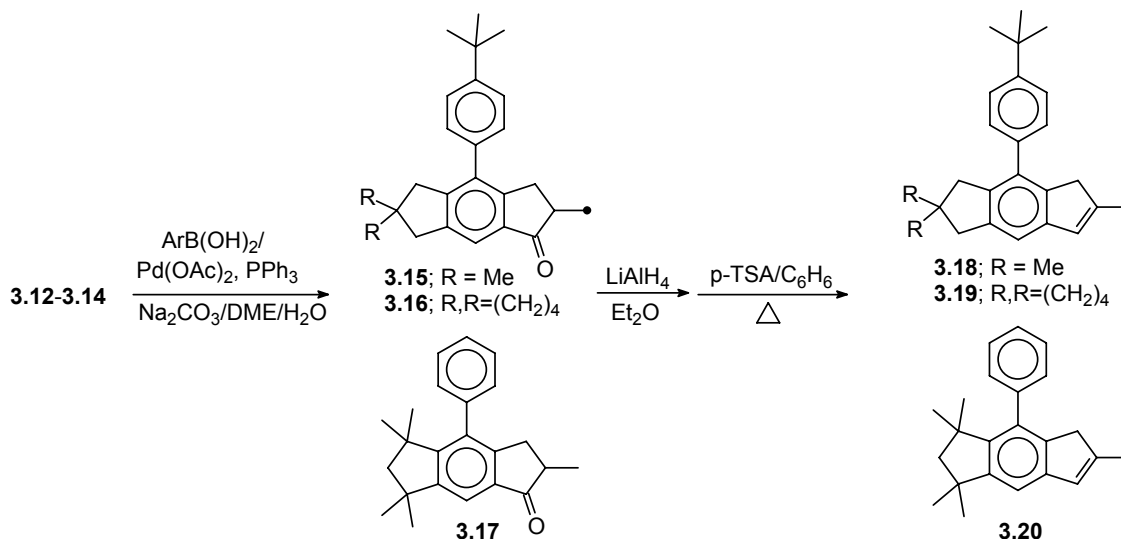
Схема 3.8. Синтез **3.XV**.

Вместо метакрилоилхлорида для синтеза **XI** может быть использован 2-бромизобутирилбромид, как указано на схеме (без изменения выхода). Также мы установили, что реакцию ацилирования индана, приводящую к **XI**, и бромирование можно проводить последовательно, в одном реакционном сосуде. На выход продукта это не влияет.

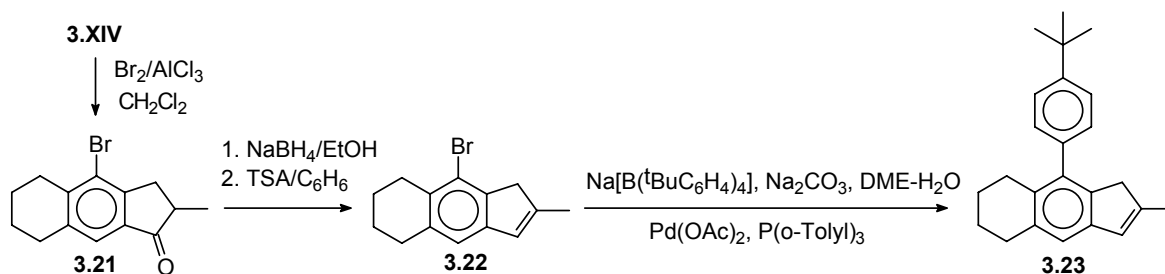
Мы также решили расширить круг вновь полученных 2-метил-4-арилтетрагидроиндаценов синтезом аналогов, содержащих алкильные заместители в триметиленовом фрагменте. Для этого были получены ранее описанные замещенные инданы **3.XVII**, **3.XVIII** и **3.XIX** [435], взаимодействие которых с метакрилоилхлоридом и последующее добавление одного эквивалента брома в реакционную смесь привело к 4-бромгексагидроиндаценонам **3.12-3.14**.

Схема 3.9. Синтез замещенных тетрагидроиндацен-1-онов.

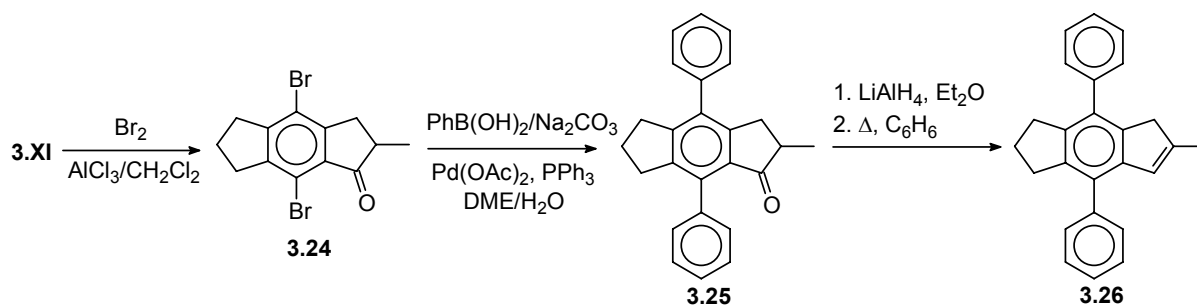
Арилированием по Сузуки были получены арилкетоны, восстановлением и дегидратацией которых были синтезированы 4-арилтетрагидроиндацены **3.18-3.20** (схема 3.10).

Схема 3.10. Синтез замещенных тетрагидроиндаценов.

Минорный продукт ацилирования тетралина - **3.XIV** - может быть отделен кристаллизацией, что позволило нам использовать его для синтеза лиганда **3.23**, который был осуществлен по слегка видоизмененной схеме: арилирование по Сузуки проводили на стадии замещенного индена, снижение активности субстрата компенсировали использованием три(*o*-толил)фосфина вместо PPh₃:

Схема 3.11. Получение аналога **3.9** на основе тетралина.

Бромирование **3.XI** протекает селективно, с образованием **3.1**. Тем не менее прибавление двух эквивалентов брома позволяет осуществить исчерпывающее бромирование. Полученное дибромпроизводное **3.24** было введено в реакцию с избытком фенилборной кислоты, восстановление и дегидратация продукта этой реакции привели к соединению **3.26**:

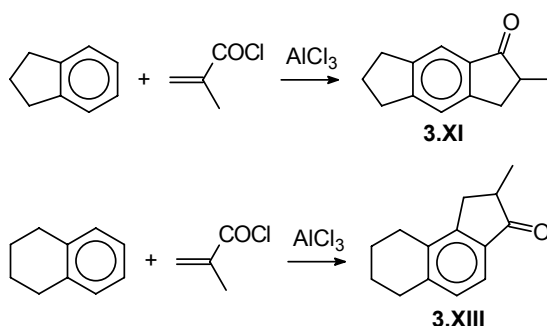
Схема 3.12. Синтез 4,8-дифенилтетрагидроиндацена **3.26**.

Таким образом, был синтезирован ряд доступных лигандов - структурных аналогов замещенного индена **3.XVI**. Оценка суммарного выхода (по 4 стадиям) на уровне 50% позволяет отнести лиганды на основе индана - тетрагидроиндацены **3.7-3.11** - к синтетически доступным (для сравнения, суммарный выход индена **3.XVI**, в аналогичной последовательности реакций, исходя из *орто*-ксилола, составляет 7.4%).

3.2.3. Региоселективность при образовании тетрагидроиндаценонов по реакции Назарова - возможные причины и следствия.

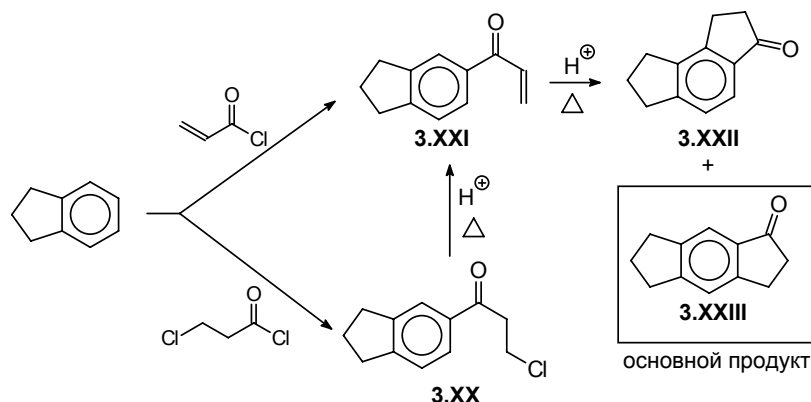
Синтетическая доступность лигандов **3.7-3.11** на основе индана обусловлена, в первую очередь, высокой региоселективностью при образовании гексагидроиндаценона **3.XI**. Помимо этого аспекта, несомненно имеющего большое практическое значение, наше внимание привлекла и значительная разница в химическом поведении индана и тетралина, ацилирование/циклизация которых приводят к различным основным продуктам (схема 3.13).

Схема 3.13. Основные продукты реакции индана и тетралина с метакрилоилхлоридом.



Вместо производных непредельных кислот в реакции могут быть использованы галогенангидриды галогенкарбоновых кислот, в простейшем случае - хлорангидрид 3-хлорпропионовой кислоты. Продукт ацилирования **3.XX** под действием H_2SO_4 через промежуточное образование арилвинилкетона **3.XXI** превращается в смесь индаценонов **3.XXII** и **3.XXIII**.

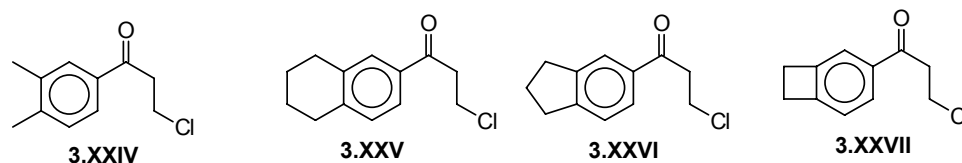
Схема 3.14. Индан: ацилирование/циклизация по Назарову под действием акрилоилхлорида и его синтетического эквивалента - 3-хлорпропионилхлорида.



Ключевой стадией обсуждаемых процессов является реакция Назарова - кислотнo катализируемая циклизация арилвинилкетонoв в инданoны. Кетон **3.XXI** циклизуется с образованием смеси продуктов с преoбладанием продукта β -циклизации **3.XXIII**. Тетралин реагирует по-другoму: основным направлением реакции является α -циклизация. Причины наблюдаемой разницы в реакционной способности инданoна и тетралина неясны и с очевидностью не могут быть oбьяснены из oбщих соoбражений, с учетом только ориентирующих эффeктов заместителей.

Учитывая интерес к направленному синтезу замещенных инданoнов и инденов, мы предприняли отдельное исследование с целью найти причины таких различий в реакционной способности. Для этого мы изучили кислотнo катализируемую циклизацию ряда 1-(3,4-диалкиларил)-3-хлoрпропанoнов-1 **3.XXIV-3.XXVII**. Для интерпретации полученных данных мы промоделировали данный процесс методом DFT и теоретически оценили соoтнoшение α - и β - изомеров.

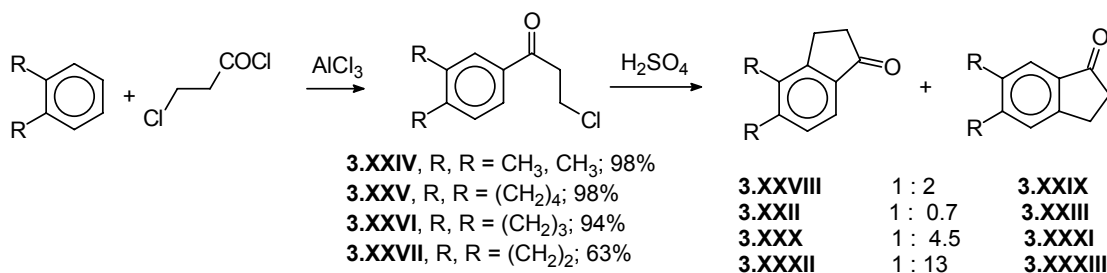
Схема 3.15. Продукты ацилирования 1,2-диалкилбензола 3-хлoрпропионилхлоридом.



1-(3,4-Диалкиларил)-3-хлoрпропанoны-1 **3.XXIV-3.XXVII** являются описанными соединениями [436, 437]; они были синтезированы взаимодействием соответствующих аренов с 3-хлoрпропионилхлоридом в присутствии $AlCl_3$. Для **3.XXIV-3.XXVI** в качестве растворителя был использован CH_2Cl_2 . Попытка получения **3.XXVII** в этом растворителе привела к осмолению; продукт был получен с выходом 63% при проведении реакции в нитрометане. Выходы продуктов (за исключением **3.XXVII**) высокие. Умеренный выход **3.XXVII** обусловлен, по-видимому, протеканием побочных электрофильных реакций, сопровождающихся раскрытием напряженного четырехчленного цикла. Следует отметить, что во всех случаях ацилирование протекает селективно, в положение 4.

Циклизацию **3.XXIV-3.XXVII** в инданoны проводили при нагревании в серной кислоте. Приведенные на схеме соoтнoшения продуктов реакции получены анализом спектров ЯМР реакционных смесей. Также была приблизительно оценена скорость протекания реакции, уменьшающаяся в ряду **3.XXVII** > **3.XXVI** > **3.XXIV** > **3.XXV**. Соединение **3.XXV** наименее реакционноспособно, хотя в ряду конденсированных алифатических циклов шестичленный конденсированный фрагмент является наиболее электронодонорным [438] (схема 3.16).

Схема 3.16. Двухстадийная реакция: ацилирование и кислотнo-катализируемая циклизация в ряду 1,2-диалкилбензолов.



Эти данные предполагалось использовать для верификации результатов компьютерного моделирования.

Реакция, приводящая к образованию изомерных диалкилинданонов-1, протекает по механизму, изображенному на рисунке 3.7. На первой стадии из 1-арил-3-хлорпропанов-1 под действием H₂SO₄ образуются арилвинилкетоны **3.XXXIV-3.XXXVII** и соответствующие протонированные формы **3.XXXVIII-3.XLI**, претерпевающие циклизацию по механизму реакции Назарова с образованием катионных интермедиатов **3.XLII-3.XLIX**, которые затем отщепляют протон с образованием енольных форм **3.L-3.LVII**. Изомеризация последних приводит к образованию инданонов **3.XXII**, **3.XXIII**, **3.XXVIII-XXXIII**.

Ключевая стадия реакции - циклизация протонированных по кислороду арилвинилкетонов **3.XXXVIII-3.XLI** (рисунок 3.7). Кетоны **3.XXXVIII-3.XLI** могут существовать в виде различных конформеров. На рисунке 3.7 изображены конформеры, вступающие в реакцию Назарова. Циклизация α-**3.XXXVIII-3.XLI** приводит к образованию инданонов **3.XXVIII**, **3.XXII**, **3.XXX** и **3.XXXII**, β-**3.XXXVIII-3.XLI** циклизуются с образованием изомерных инданонов **3.XXIX**, **3.XXIII**, **3.XXXI** и **3.XXXIII**.

Были произведены расчеты структур и энергий интермедиатов **3.XXXVIII-3.XLI**, а также переходных состояний **3.XLII[‡]-3.XLIX[‡]**. Для расчетов была использована оригинальная программа PRIRODA [439], функционал PBE [440], включающий градиент электронной плотности и расширенные базисные наборы функций гауссова типа³.

³ Полная оптимизация геометрии структур (как интермедиатов, так и переходных состояний) выполнена без ограничений на симметрию молекулы и с использованием аналитических градиентов. Характер найденных стационарных точек определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии по координатам. Представленные в работе термодинамические характеристики рассчитаны в приближении гармонического осциллятора, жесткого ротатора и идеального газа. В колебательном спектре всех рассчитанных реагентов, интермедиатов и продуктов исследованных реакций отсутствуют мнимые частоты, в колебательном спектре всех оптимизированных переходных состояний имеется одна мнимая мода, соответствующая координате реакции.

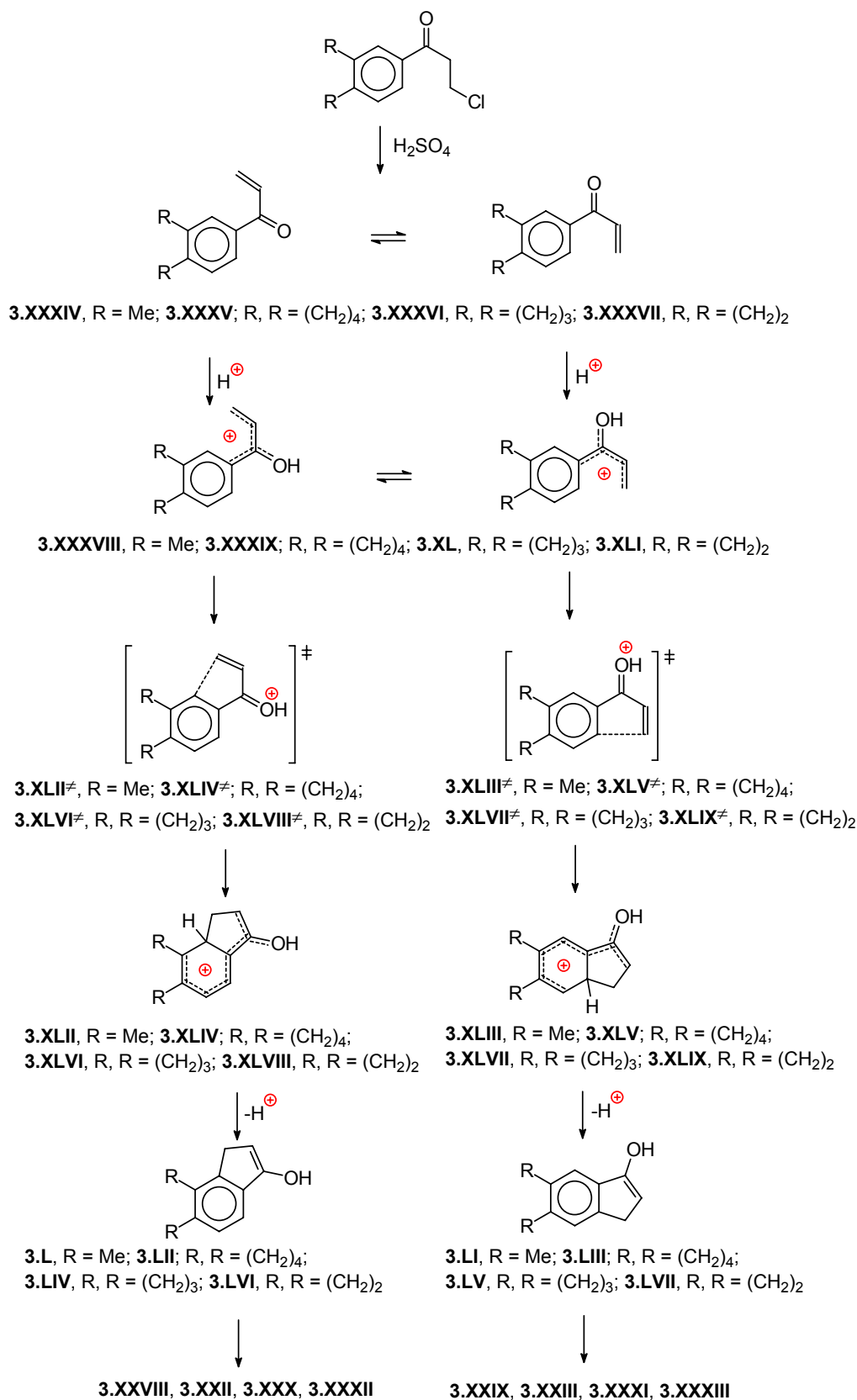


Рисунок 3.7. Механизм образования диалкилинданонов: ключевые интермедиаты и переходные состояния.

Расчет был проведен для газовой фазы; такое упрощение процедуры расчета представляется допустимым, так как задачей являлась качественная оценка относительных энергий и поиск определяющих направление структурных факторов в ряду однотипных соединений.

Для **3.XXXVIII-3.XLI** и переходных состояний **3.XLII[‡]-3.XLIX[‡]** были вычислены значения свободной энергии, позволяющие определить величины энергии активации. Полученные результаты приведены в таблице 3.4 и в виде наглядной диаграммы - на рисунке 3.8. Мы видим, что β -циклизация выгоднее для **3.XXXVIII**, **3.XL** и **3.XLI**; для **3.XXXIX** α - и β -направления циклизации практически равновероятны.

Таблица 3.4. Рассчитанные и экспериментально полученные соотношения изомерных инданонов **3.XXII**, **3.XXIII**, **3.XXVIII-XXXIII** при 360 К.

№ соединения (α -изомер)		3.XXVIII	3.XXII	3.XXX	3.XXXII
$\Delta G_{\text{акт}}$, ккал/моль		20.18	19.55	20.19	20.04
№ соединения (β -изомер)		3.XXXIX	XXIII	3.XXXI	3.XXXIII
$\Delta G_{\text{акт}}$, ккал/моль		19.53	19.55	19.09	18.48
соотношение $\beta : \alpha$	эксперимент	2	0.7	4.5	13
	расчет	2.5	0.99	4.6	8.8

Полученные величины энергий активации для конкурирующих процессов позволяют рассчитать соотношения продуктов α - и β -циклизации и сравнить полученные данные с результатами эксперимента (таблица 3.4). Можно видеть, что теоретические и экспериментальные данные весьма близки. Кроме того, рассчитанные величины энергии коррелируют с экспериментально наблюдаемыми скоростями циклизации **3.XXXIV-3.XXXVII**.

Как эксперимент, так и расчет показывают, что с уменьшением размера конденсированного цикла увеличивается доля продукта β -циклизации. Для того, чтобы установить факторы, определяющие направление реакции образования изомерных инданонов, целесообразно проанализировать геометрию исходных катионных интермедиатов и переходных состояний, приводящих к образованию изомерных инданонов. В таблице 3.5 приведены некоторые структурные параметры для **3.XXXVIII-3.XLI** \rightarrow **3.XLII[‡]-3.XLIX[‡]**.

Еще на стадии интермедиатов **3.XXXVIII-3.XLI** мы видим, что с уменьшением размера конденсированного цикла уменьшаются длины связей C(6)-C(7) (α) и C(7)-C(8) (β), что приводит к увеличению длины связи C(4)-C(5) и облегчает протекание циклизации.

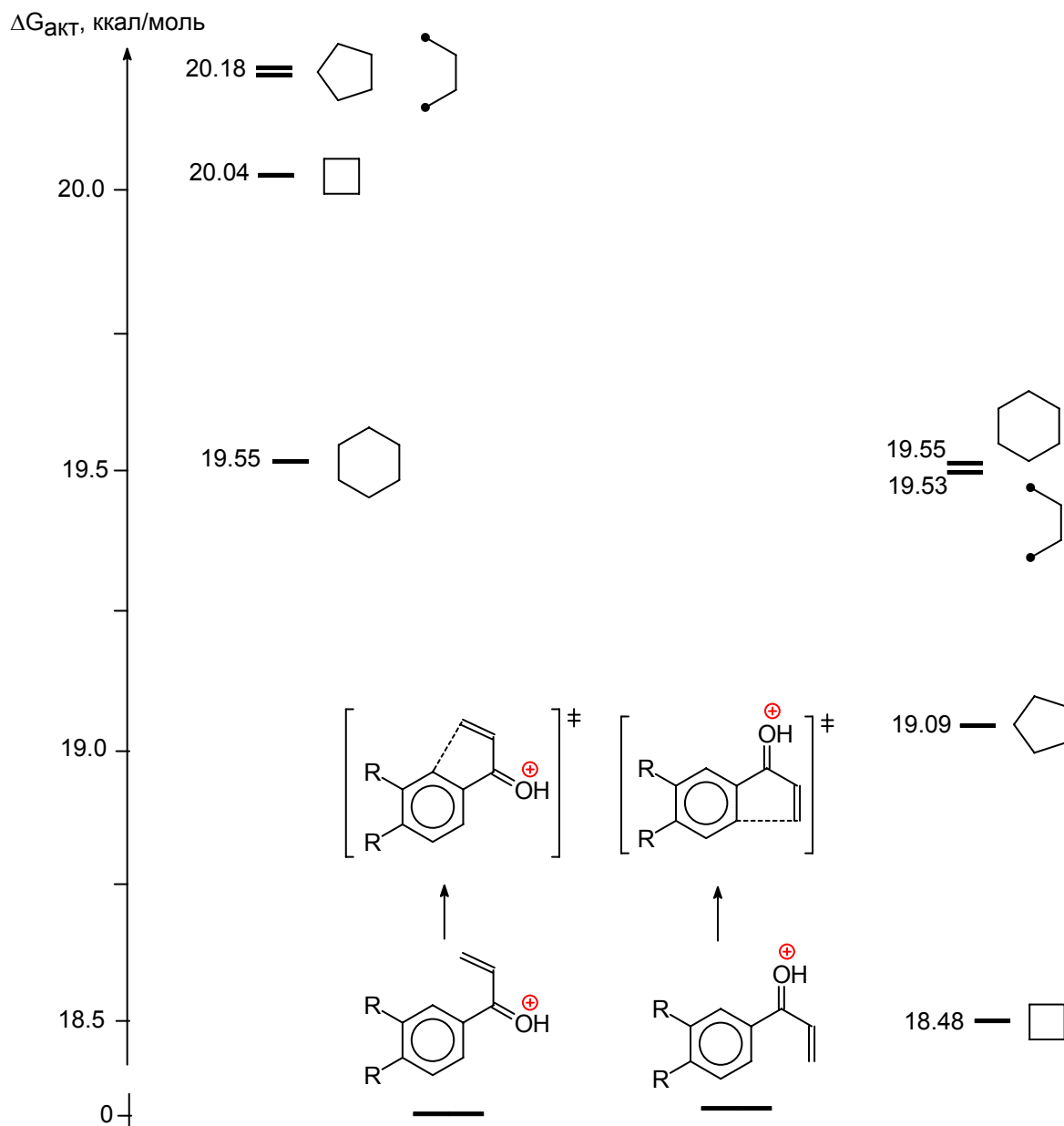


Рисунок 3.8. Рассчитанные величины энергии активации конкурирующих реакций циклизации **3.XXXVIII-3.XLI** при 360 К.

На рисунке 3.9 показано, как изменяются длины связей в ароматических кольцах в процессе перехода **3.XXXVIII-3.XLI** \rightarrow **3.XLII[‡]-3.XLIX[‡]**. Ключевым структурным фактором, определяющим направление протекания реакции циклизации, является искажение ароматического кольца при движении к переходному состоянию: закономерное увеличение длин связей C(4)-C(5) и C(5)-C(6) при углеродном атоме C5, по которому протекает электрофильная атака, сопровождается увеличением длин симметричных связей C(7)-C(8) и C(8)-C(9), длины оставшихся связей уменьшаются. Эти искажения однотипны: так, длина связи C(4)-C(5) увеличивается на 0.024-0.029 Å, длина симметричной связи C(7)-C(8) увеличивается на 0.009-0.011 Å в случае

α -циклизации и 0.012-0.014 Å для β -циклизации. Связь C(6)-C(7) становится короче на 0.016-0.018 Å (α -циклизация) и 0.017-0.019 Å (β -циклизация).

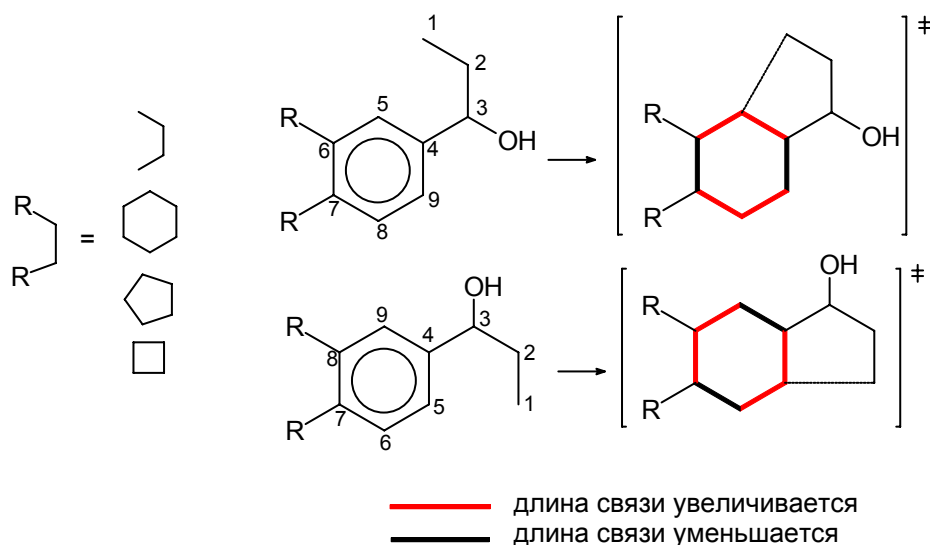
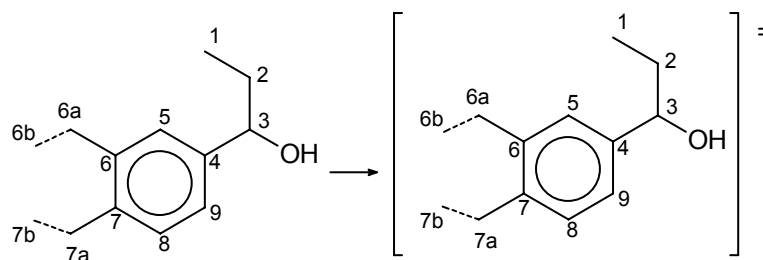


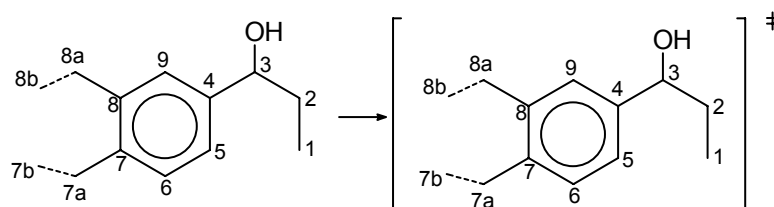
Рисунок 3.9. Направление изменения длин связей в ароматических кольцах в процессе перехода **3.XXXVIII-3.XLI** \rightarrow **3.XLII[‡]-3.XLIX[‡]**.

Искажения структуры бензольного кольца не могут не затрагивать конденсированного с ним алициклического фрагмента, т.к. при движении к переходному состоянию наблюдается уменьшение длины связи C(6)-C(7) при протекании α -циклизации и увеличение длины связи C(7)-C(8) в случае β -циклизации. Для соединений **3.XXXVIII** и **3.XXXIX** обсуждаемый фактор не имеет принципиального значения: в случае **3.XXXIX** конформационная подвижность шестичленного конденсированного фрагмента компенсирует изменения геометрии ароматического кольца при любом направлении циклизации. Напротив, в случае интермедиатов **3.XL** и, в особенности, **3.XLI** переходному состоянию α -циклизации, сопровождающемуся уменьшением длины связи C(6)-C(7), соответствуют изменения геометрии конденсированных циклов с сохранением и даже увеличением углового напряжения в них. Напротив, в случае β -циклизации движение к переходному состоянию облегчается частичным снятием углового напряжения.

Таблица 3.5. Некоторые длины связей и валентные углы в интермедиатах **3.XXXVIII-3.XLI** и переходных состояниях **3.XLII[‡]-3.XLIX[‡]**.



Связь	Соединение							
	3.XXX VIIIα	3.XLII[‡]	3.XXXI Xα	3.XLIV *	3.XLα	3.XLVI *	XLIα	3.XLVI II[‡]
	6a=6b, 7a=7b				6b=7b		6a=6b, 7a=7b	
4-5	1.423	1.449	1.421	1.448	1.427	1.456	1.434	1.463
5-6	1.389	1.429	1.391	1.430	1.382	1.422	1.377	1.416
6-7	1.425	1.407	1.420	1.402	1.416	1.399	1.410	1.394
7-8	1.413	1.422	1.416	1.425	1.405	1.414	1.398	1.409
8-9	1.380	1.393	1.377	1.390	1.384	1.396	1.390	1.400
4-9	1.421	1.401	1.424	1.404	1.426	1.405	1.432	1.411
6-6a	1.504	1.502	1.515	1.511	1.511	1.507	1.522	1.519
7-7a	1.495	1.504	1.503	1.513	1.499	1.510	1.512	1.520
6a-6b	-	-	1.532	1.535	1.548	1.553	-	-
7a-7b	-	-	1.531	1.534	1.548	1.552	-	-
6b-7b	-	-	1.530	1.533	-	-	1.580	1.583
Угол	3.XXX VIIIα	3.XLII[‡]	3.XXXI Xα	3.XLIV *	3.XLα	3.XLVI *	XLIα	3.XLVI II[‡]
	6a=6b, 7a=7b				6b=7b		6a=6b, 7a=7b	
4-5-6	121.54	120.59	121.63	120.63	119.25	118.28	115.91	114.91
5-6-7	118.75	118.30	118.71	118.15	120.15	119.58	122.20	121.40
6-7-8	119.56	119.49	119.61	119.68	121.08	121.11	122.98	100.40
7-8-9	121.68	123.15	121.73	123.09	119.33	120.75	116.03	117.37
8-9-4	119.32	118.29	119.24	118.20	120.28	119.20	121.70	120.56
9-4-5	119.12	119.77	119.06	119.73	119.90	120.68	121.16	122.08
7-6-6a	120.73	121.67	121.18	122.01	110.13	111.03	93.15	93.69
6-6a-6b	-	-	113.10	113.15	103.28	103.23	86.49	86.38
6a-6b-7b	-	-	110.08	110.15	104.86	105.15	-	-
6b-7b-7a	-	-	110.47	110.56	-	-	-	-
7b-7a-7	-	-	114.55	113.76	103.72	103.31	87.0	86.49
7a-7-6	120.51	120.78	121.37	121.54	110.20	110.38	93.28	93.43



Связь	Соединение							
	3.XXX VIIIβ	3.XLIII *	3.XXXI Xβ	3.XLV\neq	3.XLβ	3.XLVI I\neq	XLβ	3.XLIX *
	7a=7b, 8a=8b				7b=8b		7a=7b, 8a=8b	
4-5	1.421	1.466	1.424	1.448	1.426	1.451	1.431	1.459
5-6	1.383	1.422	1.380	1.420	1.386	1.425	1.393	1.431
6-7	1.410	1.391	1.413	1.392	1.402	1.384	1.395	1.379
7-8	1.429	1.443	1.424	1.438	1.420	1.434	1.413	1.425
8-9	1.387	1.399	1.389	1.401	1.381	1.393	1.375	1.386
4-9	1.422	1.402	1.421	1.400	1.427	1.406	1.433	1.413
7-7a	1.494	1.502	1.503	1.515	1.499	1.509	1.513	1.522
8-8a	1.503	1.499	1.514	1.511	1.510	1.505	1.521	1.518
7a-7b	-	-	1.532	1.534	1.548	1.551	-	-
8a-8b	-	-	1.532	1.535	1.548	1.549	-	-
7b-8b	-	-	1.530	1.532	-	-	1.580	1.581
Угол	3.XXX VIIIβ	3.XLIII *	3.XXXI Xβ	3.XLV\neq	3.XLβ	3.XLVI I\neq	XLβ	3.XLIX *
4-5-6	119.39	118.44	119.32	118.39	120.35	119.35	121.77	120.71
5-6-7	121.59	121.18	121.64	121.26	119.22	118.83	115.87	115.39
6-7-8	119.56	119.51	119.59	119.51	121.04	120.96	122.98	123.05
7-8-9	118.81	119.98	118.79	120.00	120.26	121.50	122.36	123.57
8-9-4	121.48	120.51	121.55	120.57	119.14	118.16	115.74	114.80
9-4-5	119.15	119.96	119.07	119.91	119.95	120.76	121.24	122.02
7-8-8a	120.65	120.07	121.09	120.88	110.02	109.77	93.10	93.01
8-8a-8b	-	-	113.21	114.22	103.39	103.78	86.58	87.13
8a-8b-7b	-	-	110.18	110.29	104.81	104.50	-	-
8b-7b-7a	-	-	110.43	110.02	-	-	-	-
7b-7a-7	-	-	114.39	113.66	103.76	103.36	87.11	86.98
7a-7-8	120.44	120.04	121.24	113.66	110.14	109.68	93.20	92.87

Проиллюстрировать обсуждаемые структурные изменения можно на примере переходов **3.XLI α** \rightarrow **3.XLVIII \neq** и **3.XLI β** \rightarrow **3.XLIX \neq** , используя для качественной оценки углового напряжения изменение величины суммарного отклонения валентных углов в четырехчленном цикле от 90°. В случае α -циклизации эта величина составляет + 1.386°, для β -циклизации она равна -0.831°.

На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

- наблюдаемое соотношение продуктов реакции Назарова соответствует полученному в результате квантовохимических расчетов, причем для соединений с пяти- и четырехчленными конденсированными алициклами наблюдается удивительное совпадение экспериментальных данных с результатами компьютерного моделирования;
- влияние насыщенного конденсированного фрагмента нельзя объяснить только электронными эффектами алкильных заместителей: протекание реакции облегчают обусловленные наличием конденсированного цикла искажения в ароматическом кольце, преимущественное протекание циклизации в β -положение определяется частичным снятием углового напряжения в конденсированных циклических фрагментах в соответствующем переходном состоянии;
- наличие конденсированного циклического фрагмента малого размера можно рассматривать как общий структурный фактор, влияющий как на общую реакционную способность ароматических соединений, так и на направление протекания процесса.

В разделе 3.1 на рисунке 3.3 были приведены результаты расчетов методом DFT ряда бисинденильных комплексов $[ZL_2]ZrMe_2$ и $[ZL_2]ZrMe^+$. Полученные данные рассматривались нами с точки зрения влияния электронных эффектов заместителей на процесс диссоциации $[ZL_2]ZrMe_2$ и относительную стабильность $[ZL_2]ZrMe^+$. Возникает вопрос: нет ли аналогии между протеканием реакции Назарова в ряду **3.XXXIV** - **3.XXXVII** и диссоциацией цирконоценов? Иными словами, каковы искажения структуры инденильного фрагмента при образовании $[ZL_2]ZrMe^+$ - и как наличие конденсированного триметиленового фрагмента может на него влиять?

Рисунок 3.10 отражает возможный ответ на этот вопрос.

Мы видим, что при образовании $[ZL_2]ZrMe^+$ - как и в реакции Назарова с образованием тетрагидро-s-индаценона - наблюдается увеличение длины связи C-C, общей для инденильного и конденсированного алициклического фрагментов, приводящее к дополнительной стабилизации катиона за счет уменьшения углового напряжения в конденсированном алицикле.

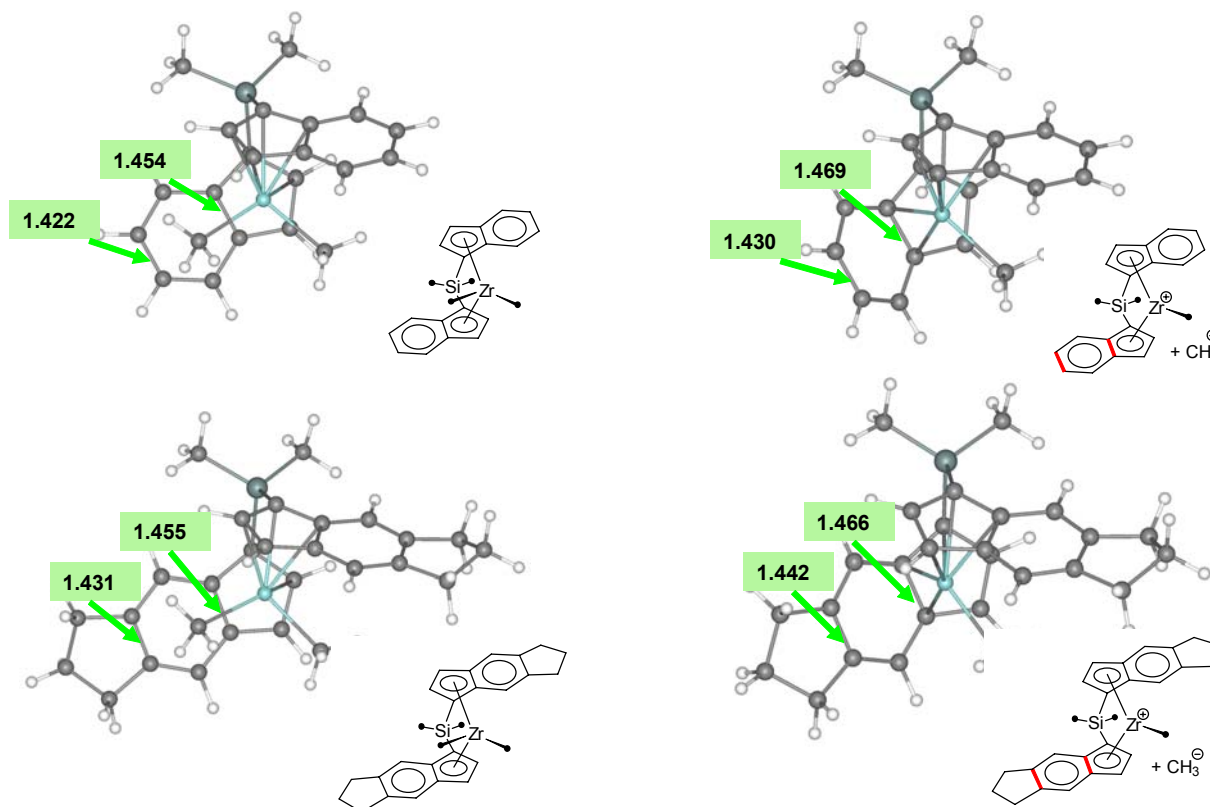
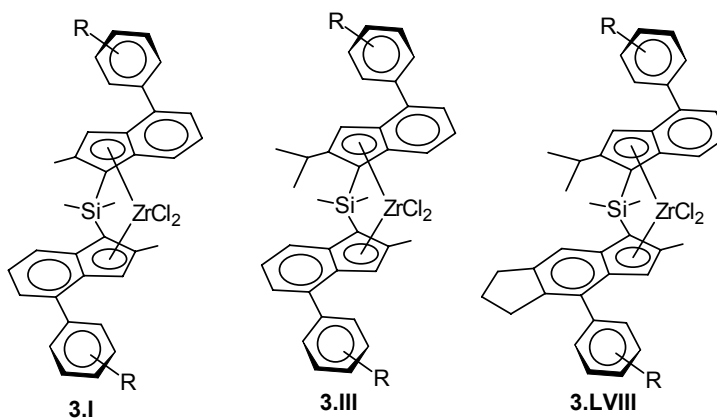


Рисунок 3.10. Структурные искажения при образовании метилцирконоцен-катионов.

3.2.4. C_1 -симметричные комплексы, содержащие тетрагидроиндаценовый фрагмент.

В разделе 3.2.3 вкратце представлены результаты оценки синтетической доступности лигандов на основе тетрагидроиндацена. Эти результаты, плюс изложенные в предыдущем разделе выводы, позволили нам рассматривать в качестве перспективной группы цирконоценовых катализаторов полимеризации (как с практической, так и с теоретической точек зрения) комплексы типа **3.LVIII** (схема 3.17).

Схема 3.17. Металлоцены Шпалека, Окумуры и перспективные тетрагидроиндаценовые комплексы.

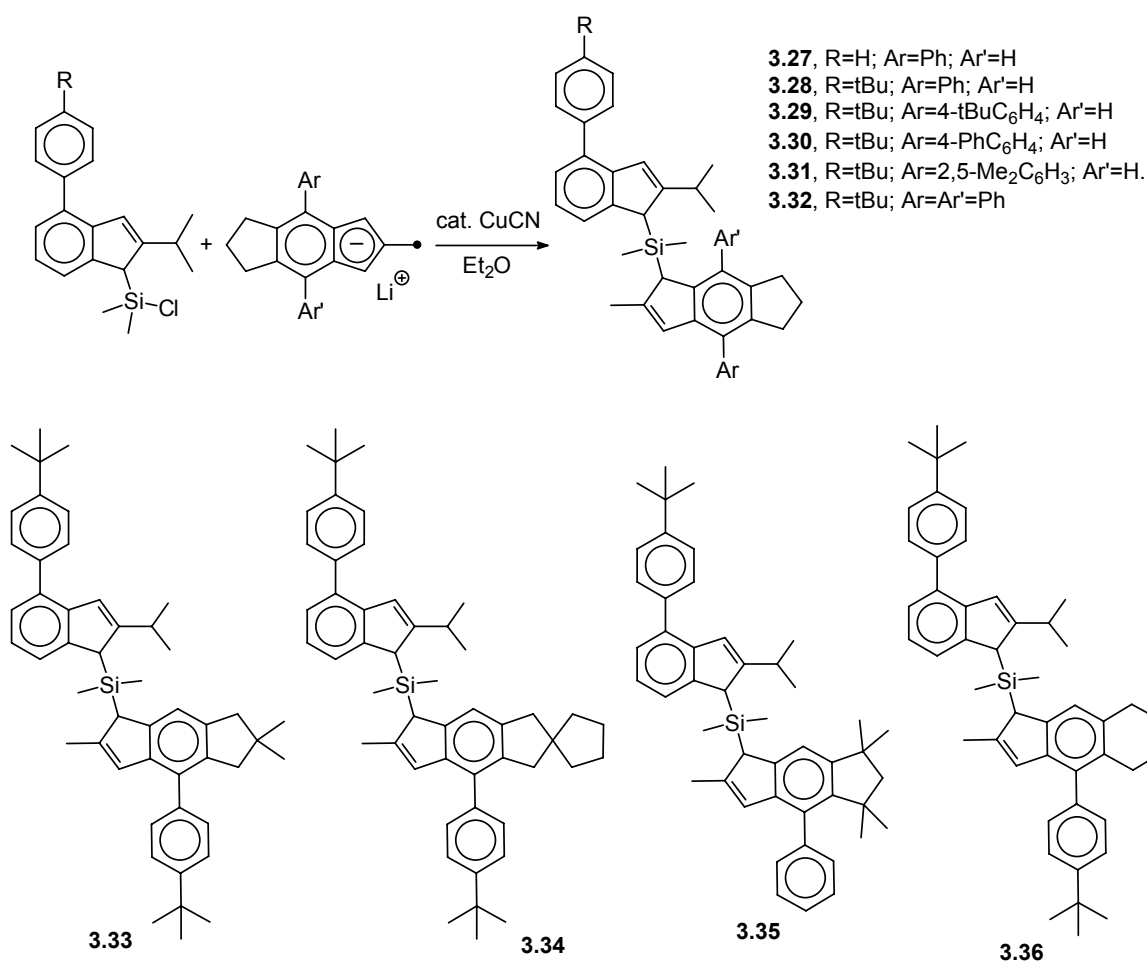


Мы предположили, что эти соединения, в отличие от комплексов Шпалека **3.I**, окажутся достаточно эффективными катализаторами образования этилен-пропиленового сополимера с

высокой молекулярной массой и, вместе с тем, превзойдут по активности бис-инденильные комплексы Okumura **3.III**.

Общим методом получения несимметричных бис-инденильных соединений с диметилсилиновым мостиком является взаимодействие литиевых и хлордиметилсилильных производных соответствующих инденов. Бис-инденильные соединения - мостиковые лиганды для получения комплексов **3.III** - были ранее получены с высокими выходами при проведении реакции в эфире в присутствии каталитических количеств CuCN [211], эта же методика была использована и нами для синтеза целевых бис-инденильных соединений **3.27-3.36**:

Схема 3.18. Синтез лигандов бис-инденильного типа с -SiMe₂-мостиком.

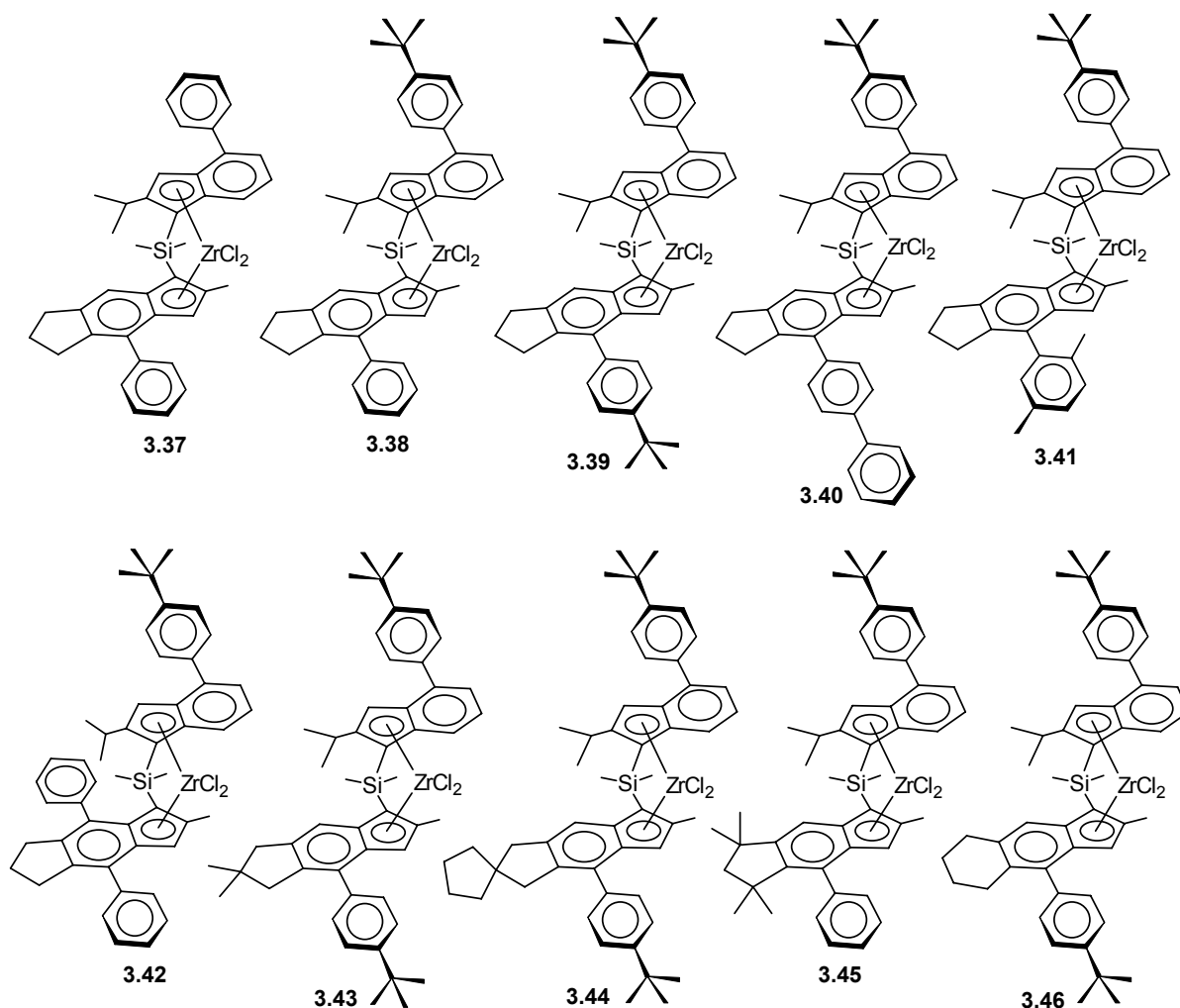


Цирконоцены **3.III** были синтезированы Okumura и коллегами реакцией дилитиевого производного бис-инденильного лиганда с ZrCl₄ в системе эфир-толуол. Псевдо-рацемическую форму комплекса удалось выделить дробной кристаллизацией [211].

В случае вновь полученных бис-инденильных комплексов, проведение реакции между дилитиевыми производными и ZrCl₄ в эфире и эфирных растворителях, толуоле или CH₂Cl₂ к достижению высоких выходов цирконоценов не привело. Так, к примеру, взаимодействие дилитиевых производных с ZrCl₄(THF)₂ в эфире или THF сопровождалось образованием значи-

тельных количеств побочных продуктов полимерной природы, затрудняющих выделение целевых цирконоценов и разделение диастереомерных форм. Принципиально более удобным методом синтеза оказалось проведение реакции между дилитиевыми производными **3.27-3.36** и $ZrCl_4$ в инертном неполярном растворителе (пентан) в присутствии минимальных количеств эфира. В результате с умеренными выходами был получен ряд *анса*-комплексов **3.37-3.46** в виде смесей псевдо-*рац* и псевдо-*мезо*-форм (соотношение форм $\sim 1:1$). На схеме 3.19 приведены структурные формулы псевдо-*рац*-форм полученных комплексов, на стадии выделения которых и возникли основные эспериментальные сложности - в основном, потому, что соединения структурного типа **3.LVIII** оказались более растворимыми, чем соединения **3.III**, при близкой растворимости диастереомерных форм.

Схема 3.19. Вновь полученные несимметричные тетрагидроиндаценовые *анса*-комплексы.



В работе [340] был предложен метод получения чистых *рац*-форм бис-инденильных *анса*-комплексов, заключающийся в многочасовом нагревании смесей *рац*- и *мезо*-форм в диметоксиэтаноле (или других сольватирующих растворителях) в присутствии хлоридов лития или магния. Мы использовали этот подход для полученных смесей цирконоценов, отслеживая протекание реакции методом отбора проб реакционной смеси и их анализа с использованием спектро-

скопии ЯМР ^1H . Мы установили, что в процессе длительного нагревания смесей диастереомерных форм в DME в присутствии LiCl наблюдается постепенное исчезновение сигналов псевдо-*мезо*-форм комплексов - однако одновременно наблюдается возникновение неидентифицируемых уширенных сигналов, а относительная интенсивность сигналов псевдо-*рац*-форм не увеличивается. Из этого можно сделать следующий вывод: в случае несимметричных комплексов **3.37-3.46** перегруппировки псевдо-*мезо*-форм в псевдо-*рац*-формы не наблюдается, имеет место разрушение первых - и этот факт позволяет нам выделить диастереомерно чистые соединения **3.37-3.46**, хоть и с умеренным выходом. На рисунке 3.11 приведены примеры спектров полученных соединений (после однократной перекристаллизации).

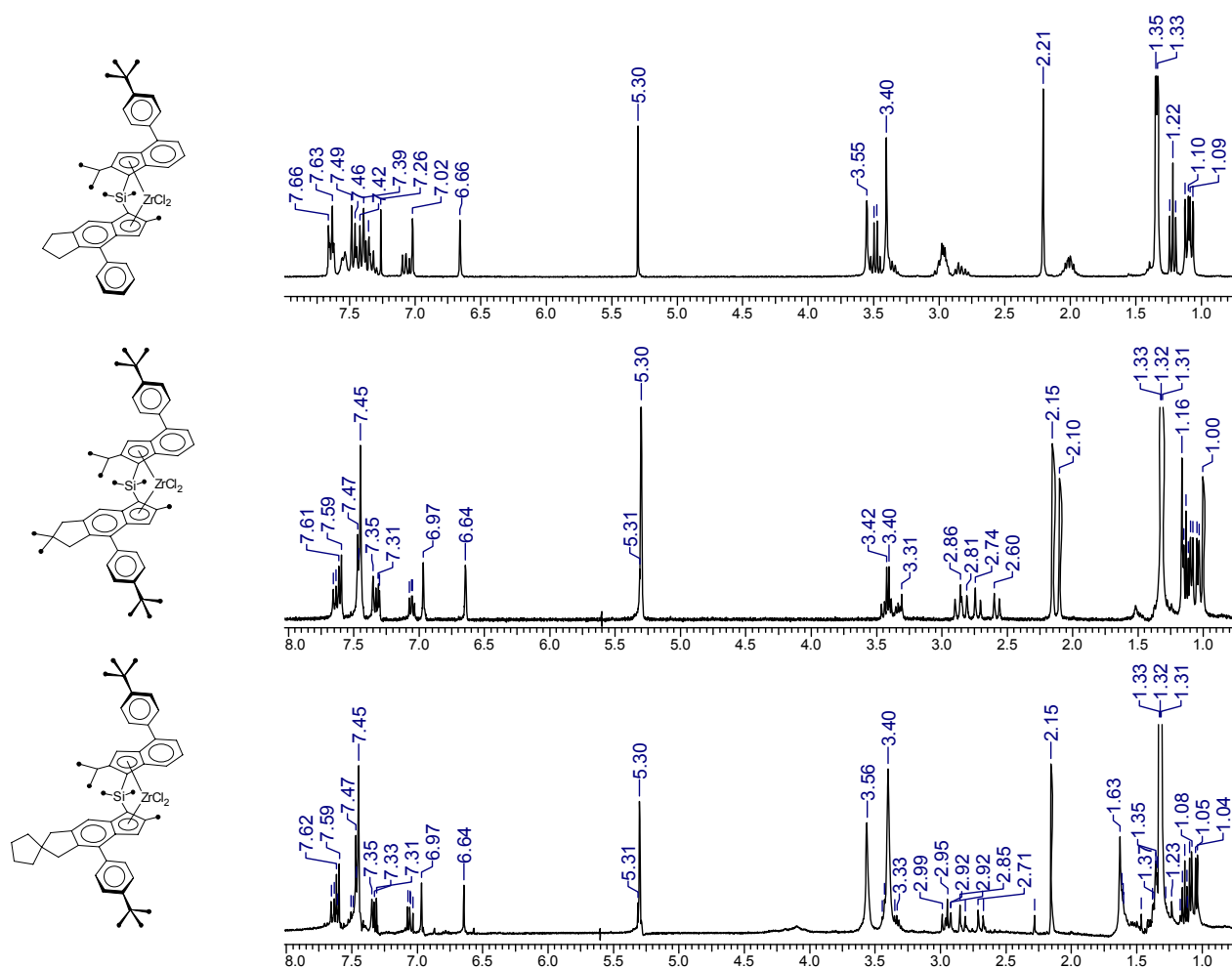


Рисунок 3.11. Спектры ЯМР ^1H комплексов **3.37**, **3.43** и **3.44**.

Спектры ЯМР всех полученных соединений аналогичны друг другу, однако из-за несимметричности структуры комплексов мы не можем использовать критерий, позволяющий уверенно отнести диастереомеры к *рац*- или *мезо*-типу (для симметричных комплексов таким критерием является количество сигналов, соответствующих $-\text{SiMe}_2$ -мостику). Сопоставление спектров смесей диастереомерных форм и продуктов кристаллизации после нагревания в DME в присутствии LiCl позволяет сделать уверенный вывод о том, что все выделенные комплексы

3.37-3.46 представляют собой стереоизомеры одного и того же типа, однако для прямого доказательства структуры всей группы необходимо было провести рентгеноструктурное исследование хотя бы одного из представителей. В качестве объекта для исследования был выбран комплекс **3.39**, образующий хорошо сформированные кристаллы.

Молекулярная структура псевдо-рацемического металлоцена **3.39** приведена на рисунке 3.12. Некоторые основные структурные параметры приведены в таблице 3.6. Координационное окружение атома Zr может быть описано как искаженный тетраэдр. Межатомные расстояния Zr-C изменяются в широких пределах: 2.457(5) - 2.636(5) Å. Последнее характерно для бисинденильных комплексов [441, 442] и отражает тенденцию атома Zr к образованию η^3, η^2 связывания с инденильными лигандами. Отметим, что связи Zr-C(3) и Zr-C(33) являются самыми короткими, т.к. эти атомы непосредственно соединены –SiMe₂- мостиком. Оба инденильных лиганда являются плоскими (отклонение не превышает 0.057(4) Å) и образуют диэдральный угол 64.2(1)°. Cambridge Structural Database (ver. 5.31, May 2010) содержит данные для 24 бисинденильных *анса*-комплексов, связанных –SiMe₂- мостиком [443]. Основные геометрические параметры комплекса **3.39** весьма близки соответствующим параметрам комплексов, структурные данные для которых имеются в CSD (см. таблицу 3.6).

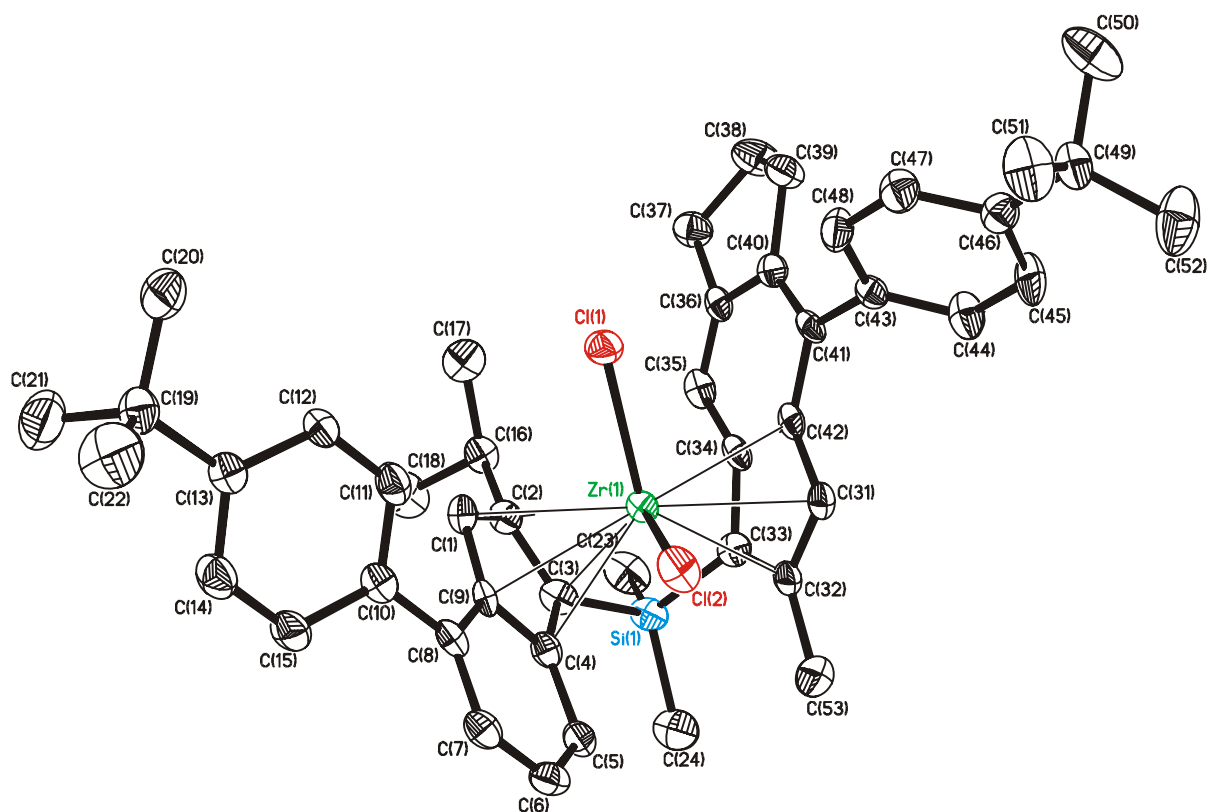


Рисунок 3.12. Молекулярная структура **3.39**.

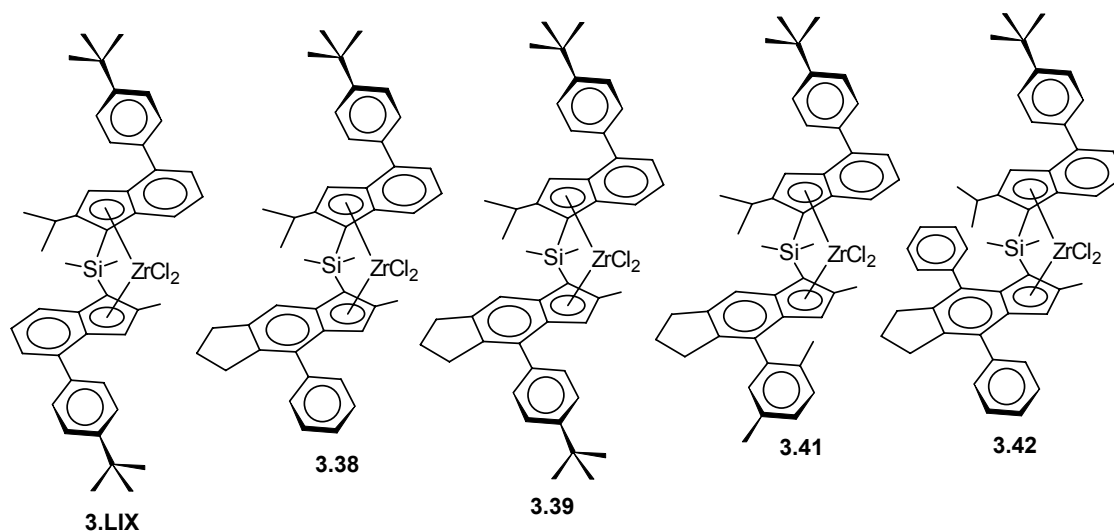
Каталитические свойства вновь полученных соединений были изучены в исследовательском центре компании Basell Polyolefins.

Ранее синтезированное [211] соединение **3.LIX** было использовано в качестве соединения сравнения. Для оценки каталитической активности были отобраны комплексы **3.38**, **3.39**, **3.41**, а также **3.42**, содержащий 4,8-дифенилтетрагидроиндаценовый фрагмент. С этими соединениями был проведен ряд экспериментов, в которых использовались активированные MAO суппортированные на силикагеле катализаторы.

Таблица 3.6. Величины длин связей (Å) и валентных углов (°) в молекуле **3.39** и соответствующие им геометрические параметры согласно данным CSD для *ansa*-[(η^5 -inden-1-yl)₂SiMe₂]ZrCl₂ комплексов.

3.39				CSD данные	
Zr(1)-Cl(1)	2.4159(16)	Zr(1)-Cl(2)	2.4113(2)	Zr-Cl	2.393-2.454 (2.423)
Zr(1)-Cp(1)*	2.238	Zr(1)-Cp(2)*	2.234	Zr-Cp	2.225-2.272 (2.241)
Zr(1)-C(3)	2.457(5)	Zr(1)-C(33)	2.471(5)	Zr-C _{Cp}	2.404-2.517 (2.467)
Zr(1)-C(2)	2.523(5)	Zr(1)-C(32)	2.499(5)		2.441-2.575 (2.493)
Zr(1)-C(4)	2.521(5)	Zr(1)-C(34)	2.531(5)		2.477-2.592 (2.549)
Zr(1)-C(1)	2.608(5)	Zr(1)-C(31)	2.578(5)		2.545-2.631 (2.584)
Zr(1)-C(9)	2.626(5)	Zr(1)-C(42)	2.636(5)		2.604-2.681 (2.644)
Si(1)-C(3)	1.858(5)	Si(1)-C(33)	1.875(6)	Si-C _{Cp}	1.855-1.905 (1.876)
C(1)-C(2)	1.405(7)	C(31)-C(32)	1.413(7)	C _{Cp} -C _{Cp}	1.367-1.442 (1.406)
C(2)-C(3)	1.437(7)	C(32)-C(33)	1.424(7)		1.339-1.535 (1.434)
C(3)-C(4)	1.469(7)	C(33)-C(34)	1.457(7)		1.400-1.516 (1.447)
C(4)-C(9)	1.428(7)	C(34)-C(42)	1.437(7)		1.288-1.660 (1.439)
C(9)-C(1)	1.422(7)	C(42)-C(31)	1.419(7)		1.387-1.446 (1.412)
Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	96.86(5)			Cl-Zr-Cl	94.2-100.1 (97.1)
Cp(1)-Zr(1)-Cp(2)	127.9			Cp-Zr-Cp	126.3-129.5 (128.2)
C(3)-Si(1)-C(33)	94.4(2)			C _{Cp} -Si-C _{Cp}	94.1-95.7 (94.9)
C(23)-Si(1)-C(24)	103.7(3)			Me-Si-Me	100.0-112.1 (108.0)
C(2)-C(3)-Si(1)	127.2(4)	C(32)-C(33)-Si(1)	127.2(4)	C _{Cp} -C _{Cp} -Si	118.9-129.1 (124.7)
C(4)-C(3)-Si(1)	124.6(4)	C(34)-C(33)-Si(1)	124.1(4)	C _{Cp} -C _{Cp} -Si	121.9-132.5 (126.7)
Cp(1)-C(3)-Si(1)	164.5	Cp(2)-C(33)-Si(1)	162.8	Cp-C _{Cp} -Si	158.6-167.7 (163.1)

* - Cp(1) и Cp(2) обозначают центры η^5 -C₅ колец (C(1), C(2), C(3), C(4), C(9) и C(31), C(32), C(33), C(34), C(42), соответственно)

Схема 3.20. Соединения, использованные при проведении полимер-тестов.

Полимеризацию пропилена проводили как в отсутствие водорода, так и в его присутствии (0.5 л на 1 л жидкого мономера). Результаты гомополимеризации пропилена приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Каталитические свойства суппортированных (силикагель, 0.020 ммоль/г) комплексов в полимеризации пропена (MAO, 65 °С, жидкий пропилен, 1 час).

№	H ₂	Акт., кг/г×ч	Акт., кг/ммоль×ч	т. пл.	I.V.	M _w , ×10 ³	M _w /M _n
3.38	-	1.0	63	157.8	4.11	591	3.4
3.38	+	3.4	213	155.7	2.22	298	3.5
3.39	-	1.0	63	159.0	3.72	548	2.7
3.39	+	3.9	244	157.6	1.86	251	2.7
3.41	-	2.0	125	157.4	4.57	795	2.8
3.41	+	3.9	244	159.3	1.74	219	2.2
3.42	-	1.9	119	160.3	2.77	355	2.1
3.42	+	3.9	244	159.1	2.06	253	1.9
3.LIX	-	0.6	38	152.5	2.53	356	2.3
3.LIX	+	2.7	169	154.3	1.94	240	2.2

Полученные данные позволяют заключить, что замена инденильного фрагмента тетрагидроиндаценовым в ряде случаев приводит к значительному увеличению каталитической актив-

ности цирконоцена с одновременным ростом молекулярной массы образующегося полипропилена.

Также был проведен ряд экспериментов по пропилен-этиленовой сополимеризации. Результаты приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8. Каталитические свойства суппортированных (силикагель, 0,020 ммоль/г) катализаторов на основе комплексов в сополимеризации пропена с этиленом (MAO, 65 °С, 3.5 л жидкого пропилена, 200 г этилена, 32 атм, 1 час).

№	Акт., кг/г×ч	Акт., кг/ммоль×ч	I.V.	$M_w, \times 10^3$	M_w/M_n	т. пл.	C2, %
3.38	3.1	194	4.91	728	3.9	123.5	4.7
3.39	7.4	463	4.80	909	3.1	123.3	3.8
3.41	4.2	263	4.95	994	3.7	119.7	4.7
3.42	4.2	263	4.30	594	2.3	108.1	6.2
3.LIX	3.4	213	2.86	433	2.3	125.8	3.2

Полученные данные наглядно представлены на рисунке 3.13. Комплекс **3.42** также был протестирован в гомогенной полимеризации пропилена. Результаты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9. Каталитические свойства комплекса **3.42** в гомогенной полимеризации пропилена¹⁾ (0.02 г металлоцена, MAO, соотношение Al/Zr = 28700, 65 °С, 300 г жидкого пропилена, 25 мин).

H ₂	Акт., кг/ммоль×ч	т. пл.	I.V. ²⁾	$M_w, \times 10^3$ ³⁾	$M_n, \times 10^3$ ³⁾	$M_z, \times 10^3$ ³⁾	M_w/M_n ³⁾
-	570	165.6	4.70	1 060	357	2 353	3.0
+	2800	167.9	2.12	305	140	585	2.2

¹⁾ триизобутилалюминий (4.0 ммоль) использован в качестве перехватчика каталитических ядов; ²⁾ Характеристическая вязкость, определена в декалине при 135 °С; ³⁾ M_w и PDI определены с использованием ГПХ.

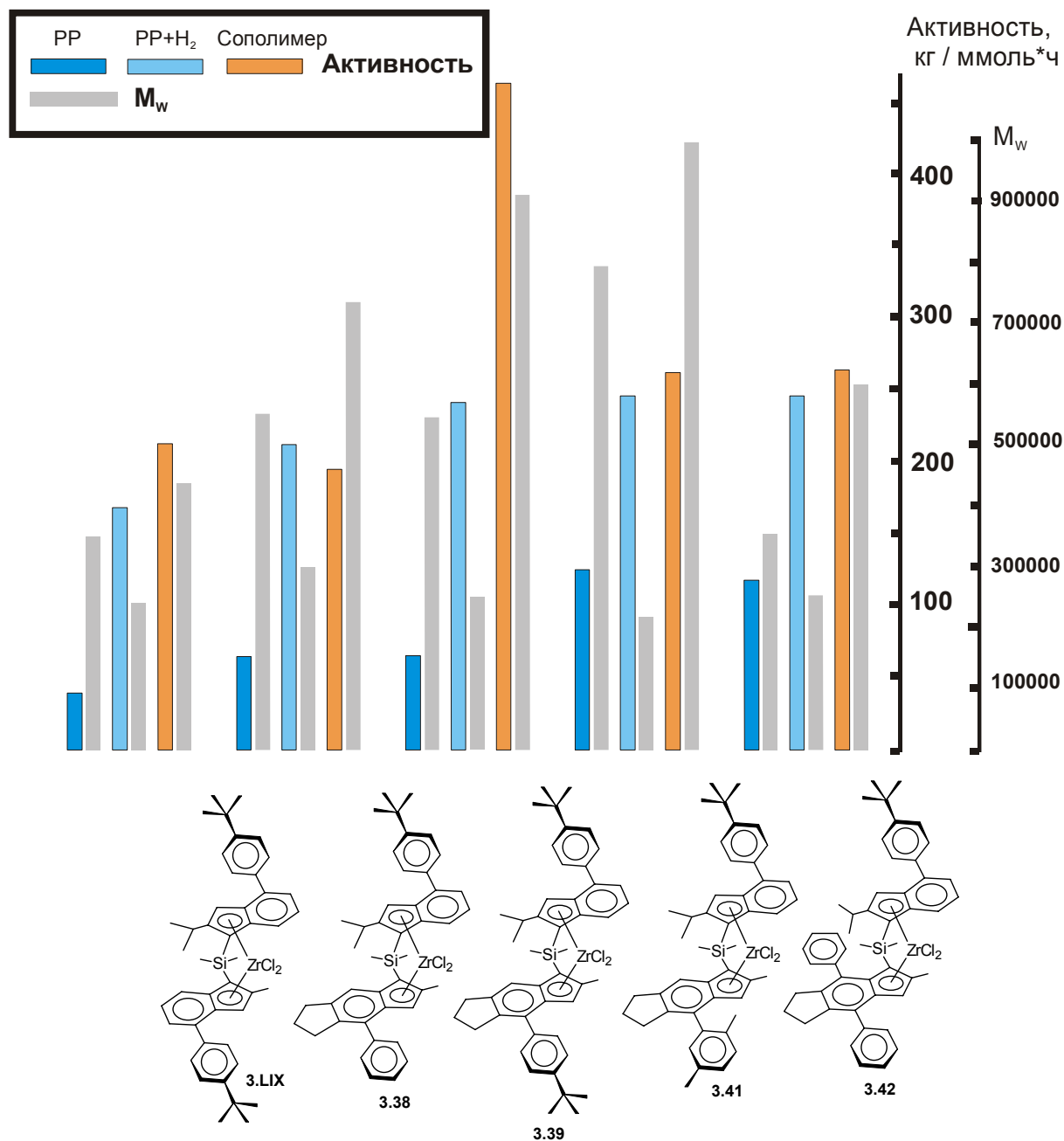


Рисунок 3.13. Результаты полимер-тестов для комплексов **3.38-3.42**, а также бис-инденильного комплекса сравнения **3.LIX**.

В процессе этилен-пропиленовой полимеризации безусловным "лидером" является соединение **3.39**. Активность этого соединения, равно как и масса образующегося сополимера, содержащего порядка 4% этилена, позволяет рассматривать этот комплекс как перспективный катализатор получения полиолефиновых сополимеров нового поколения, сочетающих в себе эластичность резин и прочность коммерческого изотактического полипропилена.

Таким образом, в ходе исследований был достигнут определенный прогресс. Синтезированные комплексы демонстрировали активность на уровне сотен кг/ммоль×ч в суппортирован-

ном виде, катализируя образование высокомолекулярных гомо- и сополимеров, что позволило сделать следующий промежуточный вывод: **сделан реальный шаг вперед на пути создания эффективных синтетически доступных цирконоценовых катализаторов этилен-пропиленовой сополимеризации**. Однако вновь синтезированные комплексы не имели сколь-нибудь значительных преимуществ **по активности** в сравнении с бис-инденильными комплексами Шпалека **3.I**. Мы предположили, что относительно невысокая активность комплексов обусловлена в первую очередь наличием объемного заместителя в положении 2 инденильного фрагмента.

В случае бис-инденильных комплексов такой фрагмент для получения этилен-пропиленовых сополимеров необходим. Но так ли он нужен, если заменить инден на более донорный тетрагидроиндаценовый фрагмент? Это соображение и привело нас к следующей группе металлоценов, синтез, структура и каталитические свойства которых будут рассмотрены ниже.

3.3. C₂-Симметричные комплексы на основе 2-метил-4-арилтетрагидроиндаценов.

Замена инденильного фрагмента на тетрагидроиндаценовый привела к заметному увеличению активности цирконоценов в процессе этилен-пропиленовой полимеризации. Этот факт является косвенным подтверждением концепции о целесообразности введения электронодонорных фрагментов в инденильный лиганд при дизайне цирконоценовых катализаторов. Следующий шаг - замена 2-изопропилиденильного фрагмента 2-метилтетрагидроиндаценовым - представлялся нам достаточно логичным: мы ожидали роста активности (обусловленного заменой объемного изопропильного заместителя метильным) и надеялись на сохранение тенденции в изменении массовых характеристик полимера (основанием служили данные полимер-тестов комплексов **3.38-3.42**). Развитие направления, которое можно условно назвать "модификация комплекса Шпалека углеводородными заместителями", представлено на схеме 2.31.

Кроме того, мы надеялись на увеличение синтетической доступности комплексов **3.LXI** по сравнению с **3.LX**, хотя бы из соображений большей симметричности структуры, снижающей растворимость комплексов и облегчающей их выделение и очистку кристаллизационными методами. Вопрос синтетической доступности, кстати, повлиял и на то, что мы решили не заниматься синтезом комплексов структурного типа **3.LXII** (схема 3.22).

Схема 3.21. Переход от комплекса Шпалека к потенциально активному универсальному металлоцену на основе тетрагидроиндацена.

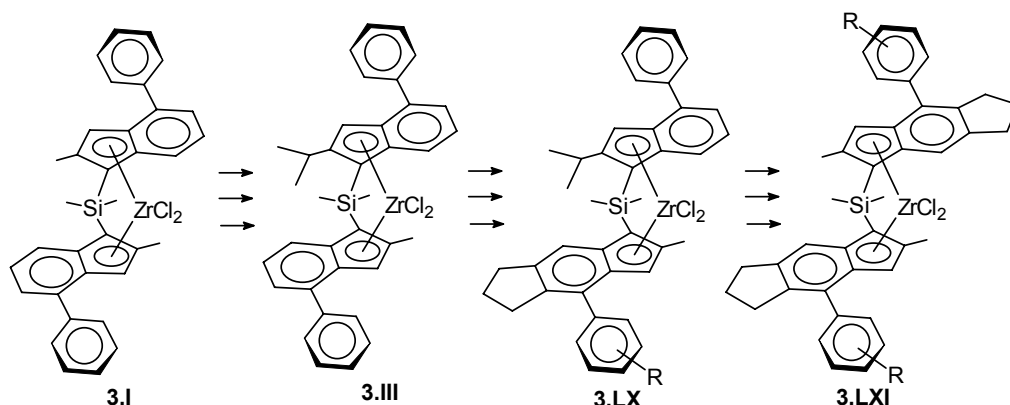
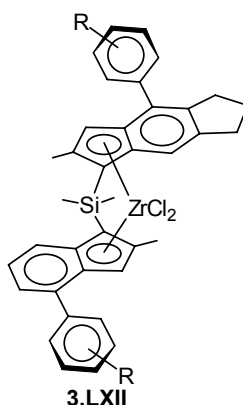


Схема 3.22. Мало перспективный структурный тип *анса*-комплекса.



3.3.1. Синтез лигандов и металлоценов. Новый раце́мо-селективный метод синтеза *анса*-комплексов.

В разделе 3.2.2 был описан синтез ряда 2-метил-4-арилтетрагидроиндаценов. Для получения мостиковых лигандов и комплексов было решено использовать наиболее доступные соединения, **3.7-3.9**. Бис-иниденильные лиганды с диметилсилиленовым мостиком были синтезированы с близкими к количественному выходами взаимодействием литиевых производных **3.7-3.9** с SiMe_2Cl_2 в присутствии каталитических количеств CuCN [297] (схема 3.23) и использованы в синтезе цирконоценов без дополнительной очистки.

С основными экспериментальными трудностями мы столкнулись при получении цирконоценов. Взаимодействие дитилиевых производных **3.47-3.49** с ZrCl_4 в диэтиловом эфире, толуоле или CH_2Cl_2 привело к образованию неидентифицируемых полимерных продуктов. Целевые соединения **3.50-3.52** удалось получить при проведении реакции в пентане, полученные смеси *рац*- и *мезо*-форм подвергли кипячению в DME в присутствии LiCl (как и в случае **3.37-3.46**, в процессе мы наблюдали разложение *мезо*-форм комплексов, заметной

изомеризации *мезо*-форм в *рац*-формы, о которой сообщалось в [340], зафиксировано не было). Приемлемый (29%) выход *рац*-формы был достигнут только для соединения **3.52**, чистые (>98%) *рац*-формы комплексов **3.50** и **3.51** с использованием этой методики выделить не удалось (схема 3.24).

Схема 3.23. Синтез бис-тетрагидроиндаценовых лигандов с SiMe₂-мостиком.

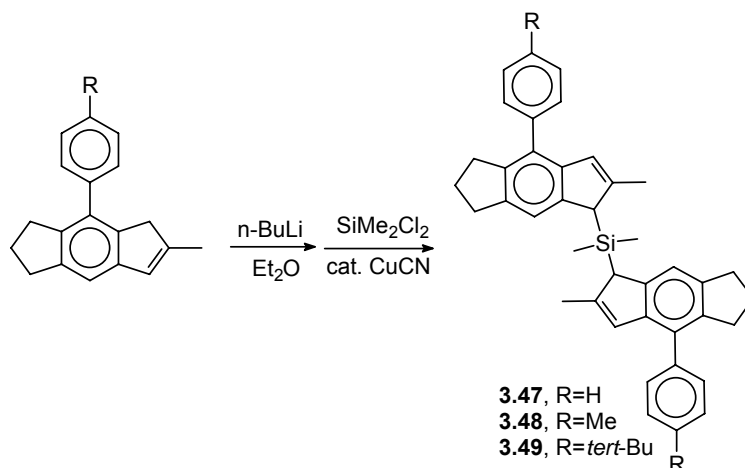
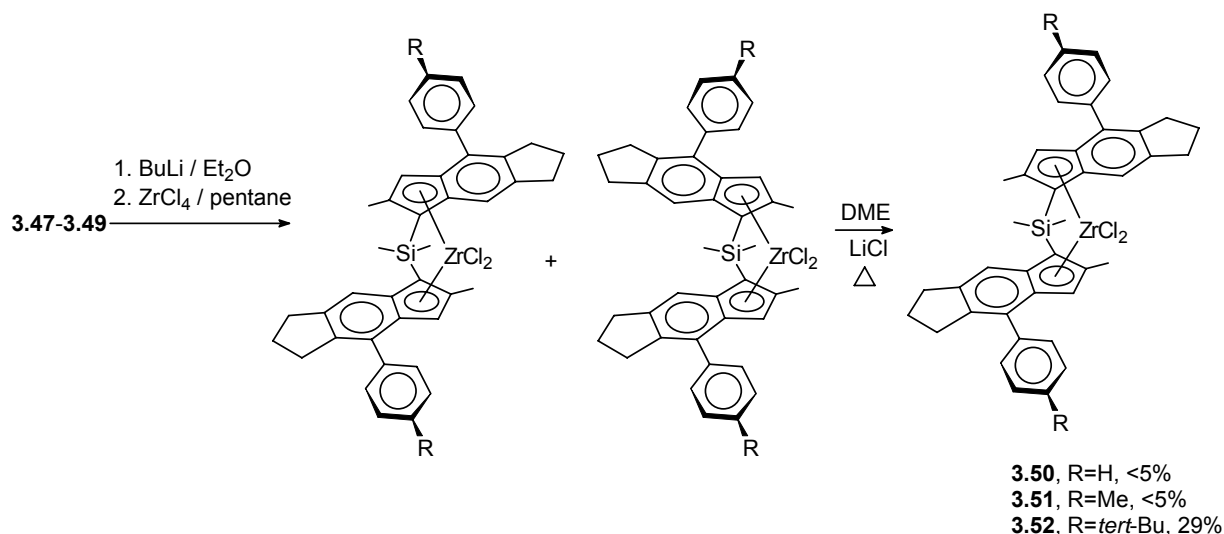


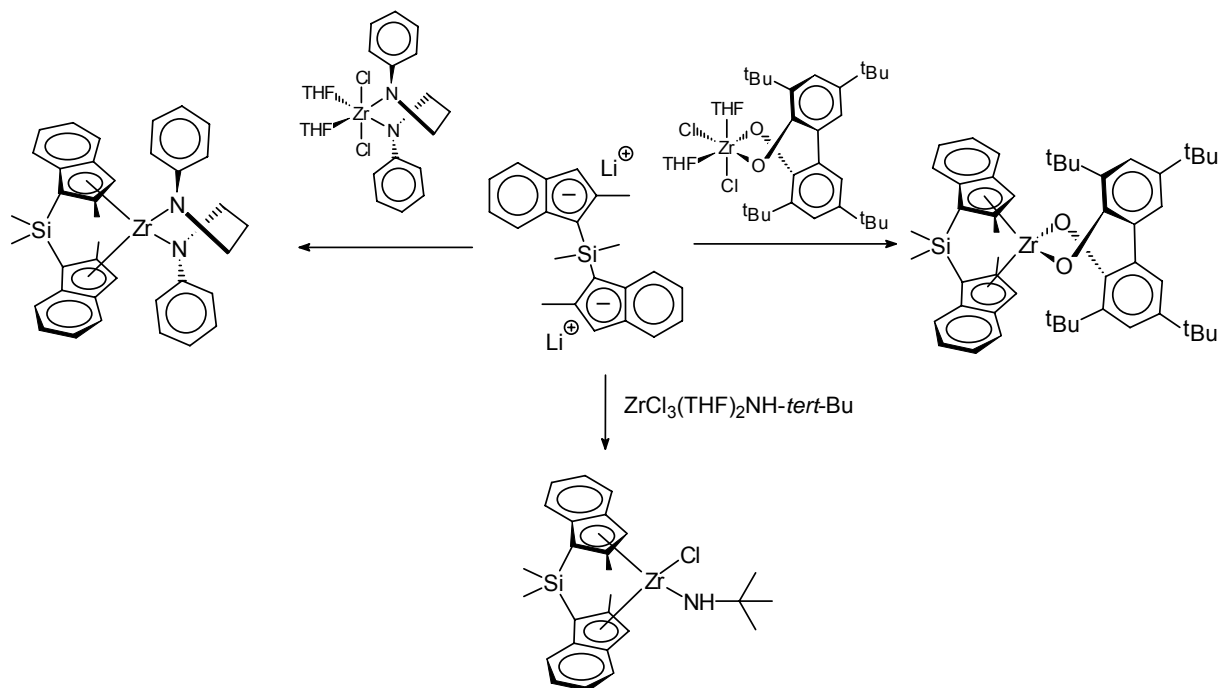
Схема 3.24. Попытка синтеза C₂-симметричных *анса*-цирконоценов на основе 2-метил-4-арилтетрагидроиндаценов.



Ранее было показано, что в синтезе бис-инденильных *анса*-комплексов могут быть использованы раце́мо-селективные методы: переметаллирование рацемических форм дистаннированных или дисилилированных производных [64, настоящая работа], а также взаимодействие LLi_2 с бифенолятами $ZrCl_2(OAr)_2$ [349] или циклическим амидом $ZrCl_2(PhNCH_2CH_2CH_2NPh)$ [351, 352, 353, 354, 355]. Суть двух последних методов заключается в использовании "про-рацемических" комплексов циркония $LZrCl_2$, геометрия которых комплиментарна ориентации лиганда в *рац*-форме металлоцена (схема 3.25). Кроме того, Рейнальд Шевалье [444] при исследовании взаимодействия дилитиевых производных бис-

инденильных мостиковых соединений простой структуры LLi_2 с получаемым *in situ* комплексом $ZrCl_3(THF)_2NH\text{-}tert\text{-Bu}$ **15** зафиксировал образование смесей диастереомеров амидных комплексов состава $LZrClNH\text{-}tert\text{-Bu}$ с преобладанием рацемических форм (схема 3.25).

Схема 3.25. Раце́мо-селективные методы синтеза бис-инденильных *ansa*-цирконоценов.



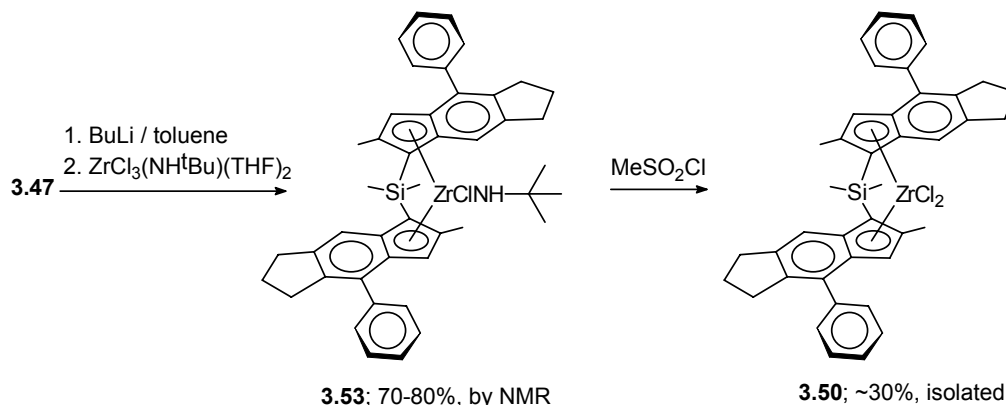
Мы провели эксперименты с литиевым производным **3.47**, показавшие, что как в случае $ZrCl_2(3,5,3',5\text{-tetra-}tert\text{-butyl-2,2'\text{-biphenolate})$, так и при использовании $ZrCl_2(PhNCH_2CH_2CH_2NPh)$ цирконоцен **3.50** не образуется, а получают побочные продукты полимерной природы. В то же время, эксперимент, проведенный с литиевым производным **3.47** и $ZrCl_3(THF)_2NH\text{-}tert\text{-Bu}$, показал следующее: образующаяся в ходе реакции смесь содержала, по данным спектроскопии ЯМР, порядка 70-80% рацемической формы амидного комплекса **3.53**. Помимо **3.53-rac**, в смеси присутствовало некоторое количество дихлорида **3.50**, мезо-форма **3.53** и заметное количество полимерных примесей неустановленной природы. Обработка этой смеси $MeSO_2Cl$ с последующим удалением растворителей и перекристаллизация остатка в системе CH_2Cl_2 -гексан позволила получить целевое соединение - комплекс **3.50** - с умеренным (~30%) выходом (схема 3.26).

Неудовлетворительная величина достигнутого выхода заставила нас предпринять ряд дополнительных исследований для оптимизации метода.

а) Варьирование амина. Мы исследовали взаимодействие дилитиевого производного **3.47** с рядом получаемых *in situ* амидов $ZrCl_3(THF)_2NRR'$. Оказалось, что удовлетворительные выходы и селективность достигаются только при использовании стерически затрудненных

первичных аминов - 1-адамантанамина (выход 50%, рацемо-селективность более 10), или 2,6-диизопропиланилина (выход ~70%, рацемо-селективность ~12). *Трет*-бутиламин лидирует по обоим показателям (выход не менее 70%, селективность >15), что делает его использование в реакции оптимальным. При использовании менее затрудненных или вторичных аминов резко снижается выход целевого продукта.

Схема 3.26. Попытка синтеза комплекса **3.50** с использованием амида $ZrCl_3(THF)_2NH\text{-}tert\text{-Bu}$.

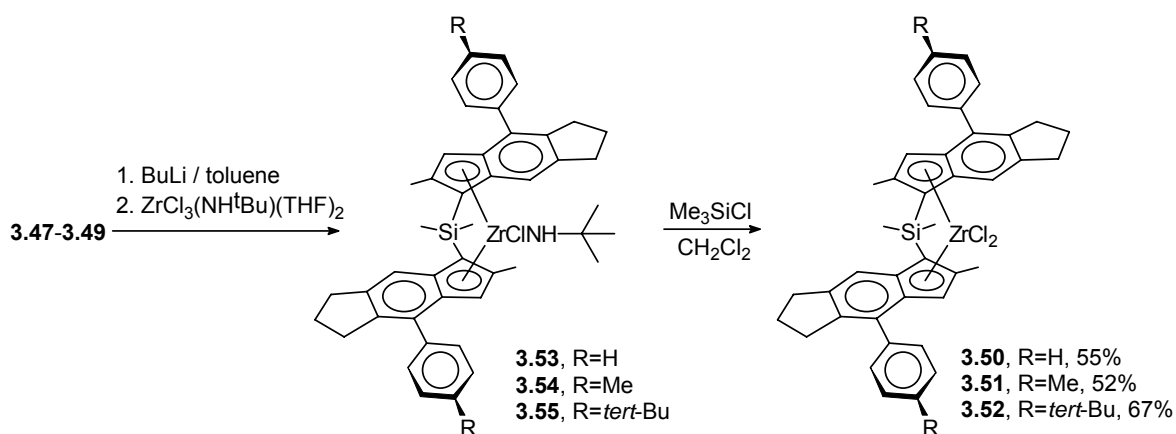


б) *Превращение амидного комплекса в цирконодихлорид.* Для превращения амида **3.53** в дихлорид **3.50** первоначально мы использовали $MeSO_2Cl$. Причиной умеренного выхода целевого продукта может быть слишком высокая реакционная способность метансульфохлорида, обуславливающая протекание побочных реакций с участием амида **3.53**. Следует также учесть и то, реакционные смеси содержат, помимо рацемических форм амидных комплексов, значительное количество побочных продуктов различной природы, могущих взаимодействовать с $MeSO_2Cl$ с образованием соединений, затрудняющих выделение целевых комплексов. Последнее затруднение можно обойти, вводя в реакцию чистую *рац*-форму амидного комплекса **3.53**. Полным удалением растворителей из реакционной смеси и кристаллизацией остатка в гексане с последующим фильтрованием нам удалось с выходом 65% выделить **3.53-рац**. Располагая амидным комплексом **3.53** приемлемой чистоты, мы исследовали его взаимодействие с различными "хлорирующими агентами" RCl , проводя реакции при комнатной температуре с использованием двухкратных избытков RCl (концентрация **3.53** ~0.2M). Дихлорид **3.50** выделяли удалением растворителей и кристаллизацией остатка в пентане с последующим фильтрованием. При обработке **3.53** $MeSO_2Cl$ был достигнут выход 60%, дихлорид **3.50** содержал примесь сульфида $MeSO_2NH\text{-}tert\text{-Bu}$ и полимерных побочных продуктов. Использование ацилхлоридов (CH_3COCl , $ClCOCOC$) приводило к полному и быстрому разрушению *анса*-комплексов с образованием полимеров. Удовлетворительным реагентом оказался бензилхлорид, однако при его использовании отфильтрованный комплекс **3.50** содержал заметные (порядка 10%) примеси полимера. Принципиально лучшие результаты были получены для хлорсиланов: использование

SiCl₄ в бензоле или SiMe₂Cl₂ в CH₂Cl₂ позволило получить **3.50** с выходом более 70%, причем содержание полимерных примесей в продукте не превышало нескольких процентов; однако оптимальным хлорирующим агентом оказался Me₃SiCl в CH₂Cl₂. Реакция **3.53** с Me₃SiCl практически не сопровождалась побочными процессами и протекала с высоким выходом: относительно чистый (>90%) **3.50**, практически не содержащий примеси *мезо*-формы, был получен удалением растворителя из реакционной смеси (Figure 2). Для достижения 98% чистоты **3.50** оказалось достаточным проведения однократной перекристаллизации.

С использованием оптимизированного таким образом метода, включающего выделение амидных комплексов **3.53-3.55**, помимо **3.50**, были получены рацемические формы комплексов **3.51** и **3.52**, реальные выходы диастереомерно чистых продуктов во всех случаях превысили 50% (схема 3.27).

Схема 3.27. Высокоэффективный рацео-селективный метод синтеза C₂-симметричных тетрагидроиндаценовых комплексов циркония.



3.3.2. Рентгеноструктурное исследование комплексов **3.50** и **3.53**.

Для доказательства строения вновь полученных комплексов было выполнено рентгеноструктурное исследование дихлорида **3.50** и амида **3.53**. Молекулярная структура комплекса **3.50** приведена на рисунке 3.15 (а). Кристаллы **3.50** содержат две кристаллографически независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами (таблица 3.10). Координационное окружение атомов Zr - искаженный тетраэдр (η^5 -C₅ кольцо занимает одно координационное место). Межатомные расстояния Zr-C изменяются в широких пределах: 2.448(3) - 2.633(2) Å, что достаточно характерно для интенильных комплексов циркония [441, 442] и отражает тенденцию атома Zr к образованию η^3, η^2 связывания с инденильными лигандами. Оба инденильных лиганда являются плоскими (отклонение не превышает 0.028(2) Å) и образуют диэдральные углы 59.20(6) и 58.56(6)°. Основные геометрические параметры комплекса **3.50** весьма близки соответствующим параметрам комплексов, структурные данные для которых имеются в CSD [443] (см. таблицу 3.10).

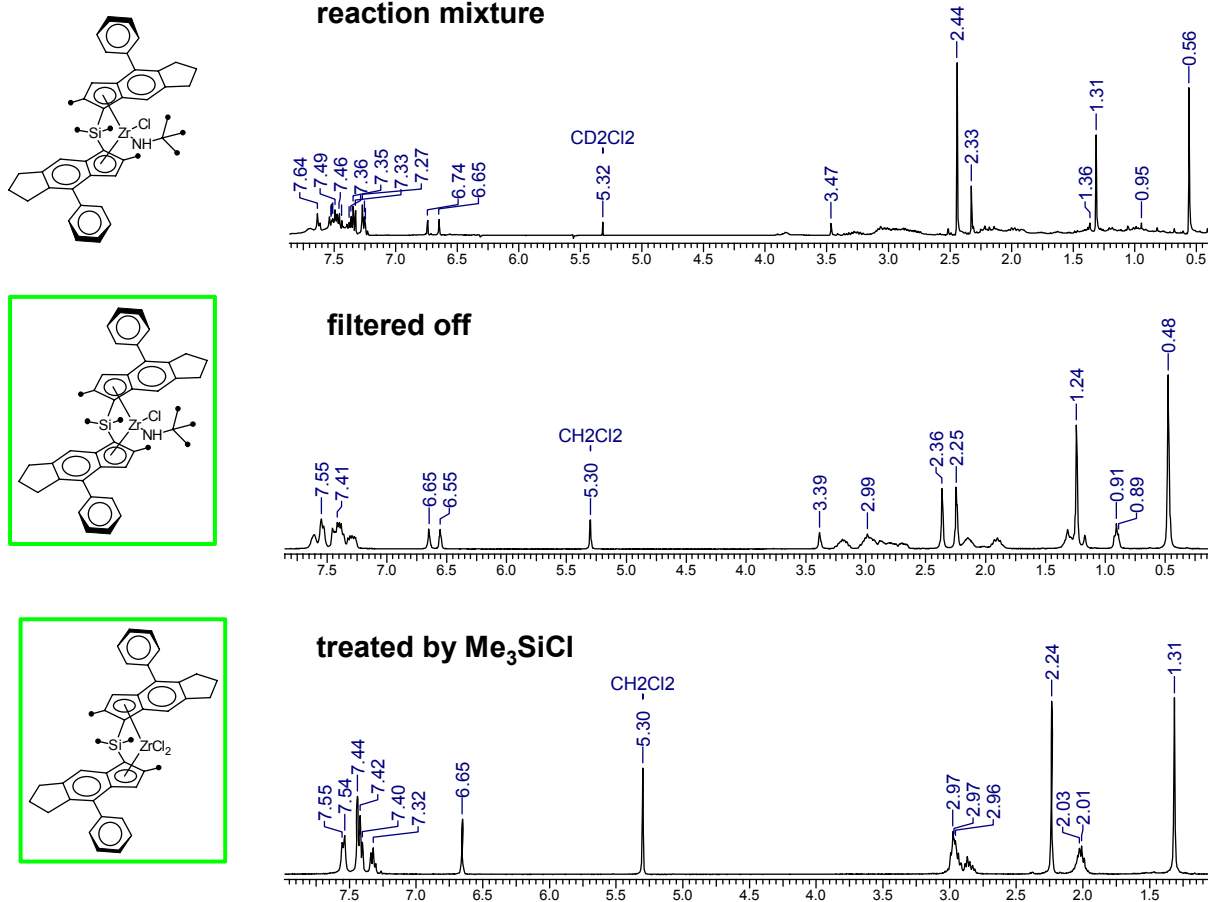


Рисунок 3.14. Спектры ¹H ЯМР реакционной смеси при получении **3.53**, амидного комплекса **3.53**, отделенного фильтрованием, и **3.50** - продукта обработки последнего хлоротриметилсиланом.

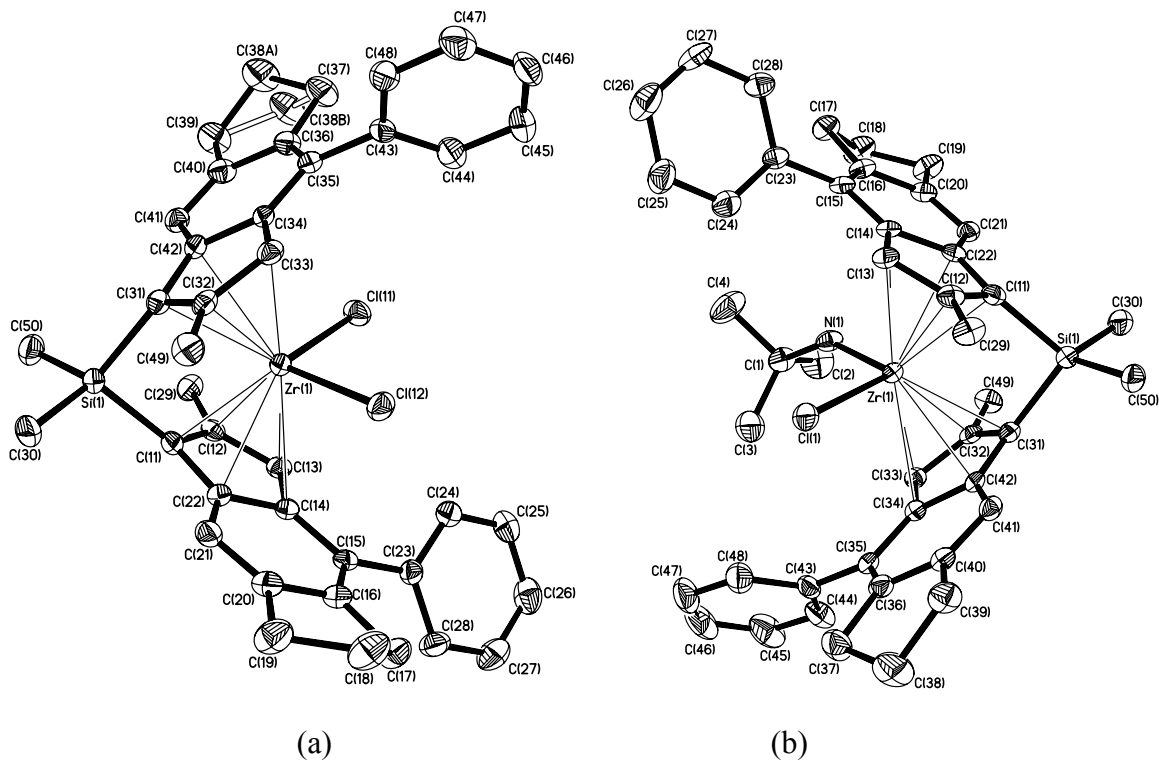


Рисунок 3.15. Молекулярные структуры комплексов **3.50** (a) и **3.53** (b).

Комплекс **3.53** содержит такой же *анса*-лиганд (рисунок 3.15 б), и его основные геометрические параметры близки параметрам комплекса **3.50** (таблица 3.10). Единственное существенное отличие состоит в замене одного из атомов хлора $\text{Me}_3\text{C-NH-}$ группой. Значительная величина угла C-N-Zr (147.7°) четко указывает на наличие *pp-dπ* взаимодействия между атомами азота и циркония.

3.3.3. Каталитическая активность 3.52.

Для оценки каталитической активности был проведен ряд полимер-тестов соединения **3.52**; комплекс был суппортирован в присутствии MAO на предварительно прокаленном при 600°C силикагеле Sylopol 948.

Гомополимеризация пропилена. Эксперименты проводили в присутствии Et_3Al . Катализатор был приготовлен прибавлением продукта взаимодействия **3.52** и MAO в толуоле ($\text{Al/Zr} = 21$) к силикагелю, содержание металлоцена составило 0.02 ммоль/г. В каталитическом эксперименте использовали 10 л реактор, в который поместили 3.5 кг пропилена, Et_3Al и прибавили 0.60 г катализатора в 20 мл Exxsol при температуре 30°C . Температуру увеличили до 65°C , через 1 час полимеризацию остановили. Было получено 1.02 кг полимера, что соответствует активности 85 кг/(ммоль \times ч). Полученный полимер характеризовался M_w 1200000 , M_w/M_n 3.9 , М.р. 153.4°C . Содержание растворимой в ксилоле фракции составило 0.06% .

Также был проведен ряд экспериментов по полимеризации с тем же катализатором, взятым в существенно меньших количествах, в аналогичных условиях в присутствии водорода. Результаты представлены в таблице 3.11.

Из данных таблицы 2 видно, что комплекс **3.52** в присутствии небольших количеств водорода эффективно (активность более 100 кг/(ммоль \times ч)) катализирует полимеризацию пропилена, причем молекулярная масса образующегося полимера остается на приемлемом уровне.

Сополимеризация этилена и пропилена. Сравнительный полимер-тест **3.52** и синтезированного ранее [211] комплекса **3.LXIII** (схема 3.28) был проведен в режиме двухстадийного эксперимента: первоначально полимеризовали пропилен в присутствии водорода (30 атм, 70°C), затем - смесь этилена и пропилена в соотношении $1:3$ (21 атм, 60°C). Результаты эксперимента и некоторые характеристики полученного полимера приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.10. Величины длин связей (Å) и валентных углов (°) для соединений 3.50 и 3.53.

3.50 *				3.53	
молекула А		молекула В			
Zr(1)-Cl(11)	2.4205(7)	Zr(2)-Cl(21)	2.4199(7)	Zr(1)-N(1)	2.036(3)
Zr(1)-Cl(12)	2.4213(7)	Zr(2)-Cl(22)	2.4287(7)	Zr(1)-Cl(1)	2.4503(10)
Zr(1)-C(11)	2.448(3)	Zr(2)-C(51)	2.449(3)	Zr(1)-C(11)	2.478(4)
Zr(1)-C(31)	2.475(2)	Zr(2)-C(71)	2.483(2)	Zr(1)-C(32)	2.529(4)
Zr(1)-C(32)	2.506(2)	Zr(2)-C(72)	2.497(2)	Zr(1)-C(31)	2.538(4)
Zr(1)-C(12)	2.509(2)	Zr(2)-C(52)	2.516(3)	Zr(1)-C(12)	2.542(4)
Zr(1)-C(22)	2.525(3)	Zr(2)-C(62)	2.516(2)	Zr(1)-C(33)	2.568(4)
Zr(1)-C(33)	2.562(2)	Zr(2)-C(73)	2.551(2)	Zr(1)-C(22)	2.586(4)
Zr(1)-C(42)	2.563(2)	Zr(2)-C(82)	2.563(2)	Zr(1)-C(42)	2.619(4)
Zr(1)-C(13)	2.600(2)	Zr(2)-C(53)	2.590(2)	Zr(1)-C(13)	2.656(4)
Zr(1)-C(14)	2.632(2)	Zr(2)-C(54)	2.617(2)	Zr(1)-C(34)	2.665(4)
Zr(1)-C(34)	2.633(2)	Zr(2)-C(74)	2.630(2)	Zr(1)-C(14)	2.724(4)
Si(1)-C(30)	1.861(3)	Si(2)-C(70)	1.856(3)	Si(1)-C(30)	1.865(4)
Si(1)-C(50)	1.867(3)	Si(2)-C(90)	1.865(3)	Si(1)-C(50)	1.867(4)
Si(1)-C(11)	1.878(2)	Si(2)-C(51)	1.872(3)	Si(1)-C(31)	1.873(4)
Si(1)-C(31)	1.881(3)	Si(2)-C(71)	1.886(3)	Si(1)-C(11)	1.874(4)
				N(1)-C(1)	1.484(5)
Cp(11)-Zr(1)-Cp(12) [#]	129.6	Cp(21)-Zr(1)-Cp(22)	128.8	Cp(1)-Zr(1)-Cp(2)	126.7
Cl(11)-Zr(1)-Cl(12)	100.06(2)	Cl(21)-Zr(2)-Cl(22)	98.02(3)	N(1)-Zr(1)-Cl(1)	101.53(10)
C(30)-Si(1)-C(50)	105.94(14)	C(70)-Si(2)-C(90)	105.45(14)	C(30)-Si(1)-C(50)	105.5(2)
C(30)-Si(1)-C(11)	112.62(12)	C(70)-Si(2)-C(51)	113.29(12)	C(30)-Si(1)-C(31)	114.65(19)
C(50)-Si(1)-C(11)	113.08(12)	C(90)-Si(2)-C(51)	112.41(13)	C(50)-Si(1)-C(31)	114.08(19)
C(30)-Si(1)-C(31)	115.31(13)	C(70)-Si(2)-C(71)	114.91(13)	C(30)-Si(1)-C(11)	113.40(19)
C(50)-Si(1)-C(31)	114.19(12)	C(90)-Si(2)-C(71)	115.44(13)	C(50)-Si(1)-C(11)	112.76(19)
C(11)-Si(1)-C(31)	95.82(11)	C(51)-Si(2)-C(71)	95.50(11)	C(31)-Si(1)-C(11)	96.68(17)
				C(1)-N(1)-Zr(1)	147.7(3)

* - Две независимые молекулы

[#] - Cp обозначает центры η^5 -C₅ колец

Таблица 3.11. Каталитические свойства суппортированного (силикагель/MAO, Al/Zr = 21, 0.020 ммоль Zr / г катализатора) **3.52** в полимеризации пропилена (MAO, 65 °С, жидкий пропилен, 1 час) в присутствии H₂.

No.	Катализ., мг	H ₂ , NL	Активность, кг/(ммоль×ч)	I.V.
1	62.6	7	196.9	1.3
2	78.9	5	251.5	2.3
3	80.9	2.5	113.3	3.7
4	81.9	1.2	47.7	4.4

Схема 3.28. Металлоцены, задействованные при проведении полимер-тестов.

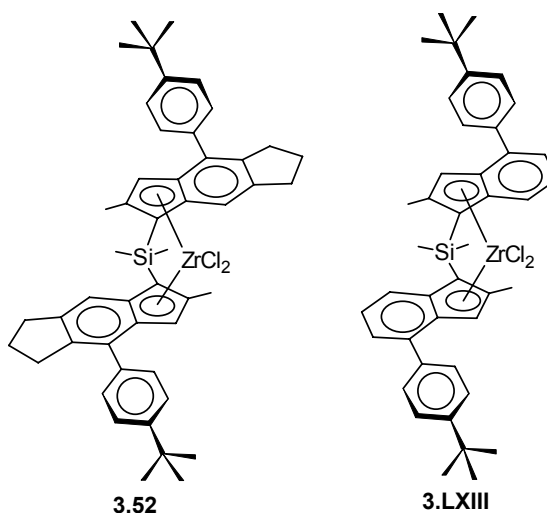


Таблица 3.12. Каталитические свойства суппортированного (силикагель/MAO, Al/Zr = 210, 0.040 ммоль Zr / г катализатора) **3.52** и **3.LXIII** в двухстадийной (а) полимеризации пропилена / (б) этилен-пропиленовой сополимеризации.

Комплекс	Акт., кг/(ммоль×ч) для а)	Акт., кг/(ммоль×ч) для б)	C ₂ EPR, % вес	Р-римо в ксилоле, %	I.V. р-римого в ксилоле	т. пл. р-римого в ксилоле
3.52	110.0	160	26.3	70.7	2.55	153.2
3.LXIII	62.5	57.5	21.0	65.9	0.71	152.0

Таким образом, было установлено, что комплекс **3.52** эффективно катализирует этилен-пропиленовую полимеризацию с образованием высокомолекулярного полимера. В связи с этим представлялось интересным оценить влияние соотношения этилен-пропилен на активность **3.52**

и свойства образующегося сополимера. Для этого была проведена серия экспериментов, в которых в течение 5 минут проводилась преполимеризация чистого пропилена, а затем - сополимеризация этилен-пропиленовой смеси. Этилен-пропиленовый сополимер отделяли растворением в ксилоле, определяли выход и анализировали. Результаты приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13. Каталитические свойства суппортированного (силикагель/MAO, 0.020 ммоль Zr / г катализатора) **3.52** этилен-пропиленовой сополимеризации (21 атм, 60 °С). Данные для растворимой в ксилоле фракции.

No.	Кат., мг	Al/Zr	C3 (г) загрузка	C2 % вес. загрузка	Акт., кг/ммоль×ч	C2% вес.	I.V.
1	67.0	285	703	45	65.6	43.6	3.7
2	67.0	285	703	30	61.1	32.0	3.8
3	73.1	285	699	73	15.3	57.0	3.7
4	79.2	262	700	30	36.3	21.8	3.7
5	60.9	262	698	61	26.7	49.0	3.7
6	54.8	262	697	21	34.4	15.3	3.3
7	54.8	262	698	13	14.3	8.5	3.8

Полученные данные позволяют заключить, что молекулярная масса этилен-пропиленового сополимера при использовании в качестве катализатора комплекса **3.52** слабо зависит от соотношения этилена и пропилена в смеси.

Принципиальным отличием тетрагидроиндаценовых комплексов от металлоцена Шпалека является их высокая активность

Проведенные оценочные эксперименты подтвердили наше предположение об эффективности использования донорного тетрагидроиндаценового фрагмента в дизайне высокоактивных металлоценовых катализаторов. Полученные комплексы:

- превосходят по активности инденильные аналоги в процессе полимеризации пропилена;
- позволяют получать высокомолекулярные этилен-пропиленовые сополимеры с произвольным соотношением мономеров.

Принимая во внимание высокие выходы 2-метил-4-арилиндаценов (~50%, исходя из индана), эффективный раце-селективный метод синтеза комплексов **3.50-3.52**, а также возможность суппортирования металлоценов с сохранением высокой активности, можно

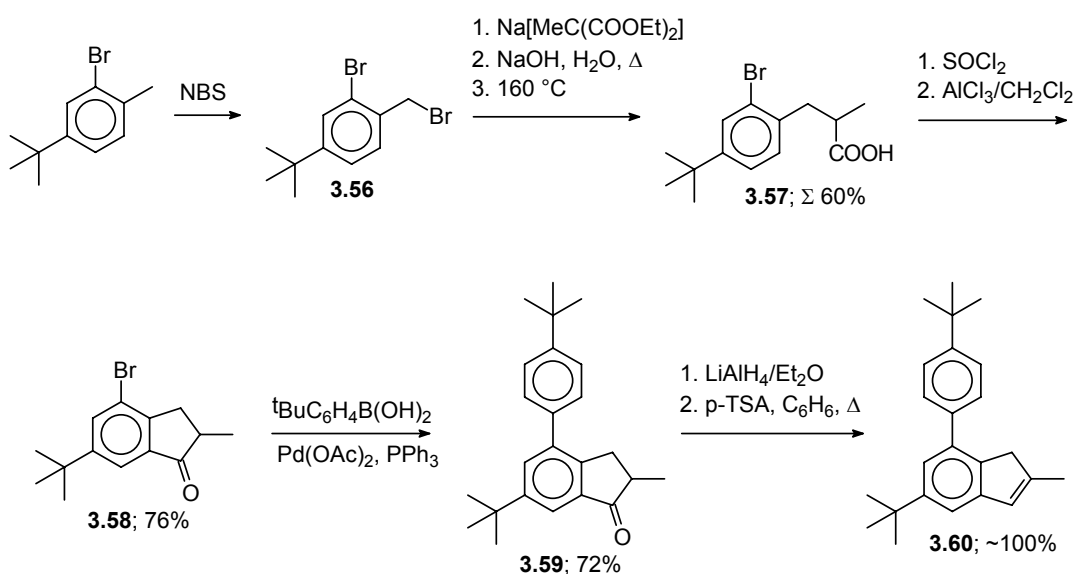
сделать следующий вывод:

Вновь синтезированные нами соединения, являясь по меньшей мере столь же доступными, как и комплексы-прототипы Шпалека, превосходят последние по активности, катализируя образование высокомолекулярных как гомо, так и сополимеров. Это создает предпосылки для того, чтобы рассматривать комплексы **3.50-3.52** в качестве основы для разработки универсальных металлоценовых катализаторов нового поколения.

3.4. Алкильный заместитель на периферии инденильного фрагмента: 2-метил-4-арил-6-*трет*-бутилинденильный комплекс.

В разделе 3.1 мы уже обсуждали возможность влияния удаленных от каталитического центра заместителей на каталитическую активность металлоценов. При выборе модельного соединения для проверки этого предположения мы руководствовались, в основном, критерием синтетической доступности лиганда, который был синтезирован по приведенной ниже схеме с суммарным выходом 33% исходя из доступного 2-бром-4-*трет*-бутил-1-метилбензола (схема 3.29).

Схема 3.29. Синтез замещенного индена **3.60**.



Исходя из замещенного индена **3.60** были синтезированы бис-инденильное соединение с -SiMe₂-мостиком **3.61** и *анса*-цирконоцен **3.62** (схема 3.30).

Низкая величина выхода для смеси *рац*- и *мезо*-форм **3.62**, а также их близкая растворимость обусловили низкий выход целевого соединения. Впрочем, мы не ставили перед собой задачу оптимизации метода синтеза **3.62**: это соединение было получено исключительно для проведения серии полимер-тестов.

Каталитическая активность 3.62. В исследовательском центре компании Basell Polyolefins в Ферраре была исследована активность вновь полученного комплекса в гомогенных процессах полимеризации пропилена, а также этилен-пропиленовой полимеризации. В качестве соединений сравнения использовали металлоцены **3.1** и **3.LXIII**.

Схема 3.30. Синтез *ansa*-комплекса **3.62**.

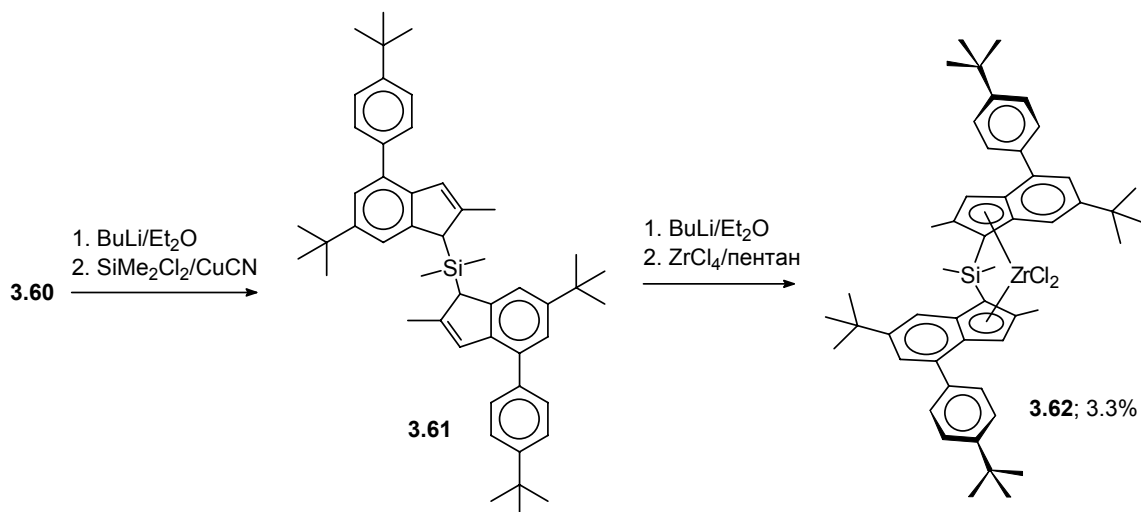
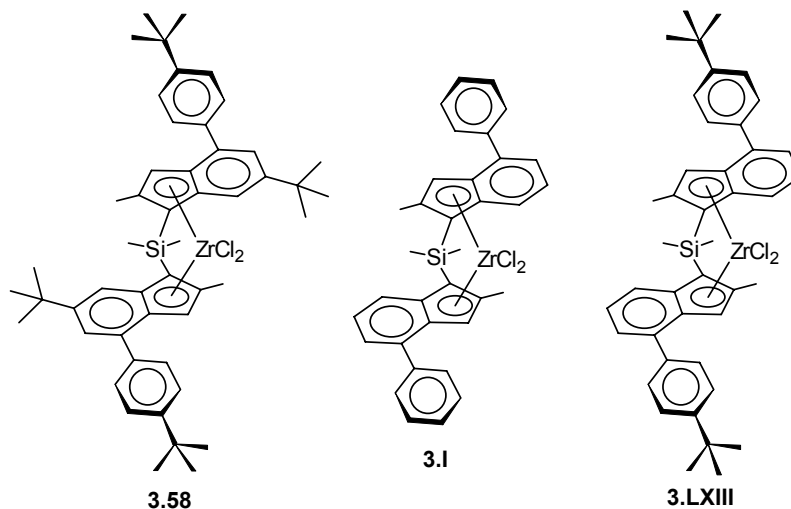


Схема 3.31. Цирконоцены, использованные при проведении полимер-тестов.



Результаты этих экспериментов приведены в таблицах 3.14 и 3.15.

Таблица 3.14. Каталитические свойства комплексов **3.62** и **3.1** в полимеризации пропилена (активатор - MAO/TIBA, 100 °C, 30 атм).

№	Активность, кг/ммоль×ч	I.V.	mmmm	M _w	M _w /M _n
3.62	41.5	2.1	96.6	-	-
3.1	11.6	1.5	96.1	246000	2.3

Таблица 3.15. Каталитические свойства комплексов **3.62**, **3.I** и **3.LXIII** в этилен-пропиленовой сополимеризации (активатор - MAO/TIBA, 100 °C, 30 атм).

№	этилен: пропилен	Активность, кг/ ммоль×ч	этилен, вес. %	I.V.
3.62	1:10	169.6	13.9	1.68
3.I	1:10	116.0	14.0	1.09
3.LXIII	1:10	30.7	13.8	1.16

Мы можем видеть, что в полимеризации пропилена активность вновь полученного комплекса почти вчетверо превосходит активность соединения сравнения, причем образующийся полимер имеет достаточно высокую молекулярную массу (порядка 400000, оценка на основе данных [339]). В этилен-пропиленовой сополимеризации комплекс **3.62** также демонстрирует более высокую активность; молекулярная масса сополимера не попадает в востребованный индустрией интервал, но, тем не менее, существенно превосходит значения, достигнутые при использовании комплексов сравнения.

Безусловно, наше предположение о механизме влияния объемных заместителей на активность металлоценов нуждается в дополнительных доказательствах, однако полученные нами данные являются существенным аргументом в его пользу; собственно же использованный прием - введение подвижных объемных заместителей, не оказывающих **непосредственного** стерического влияния на каталитический центр - следует рассматривать как один из методов, могущих быть использованными при дизайне эффективных каталитических систем.

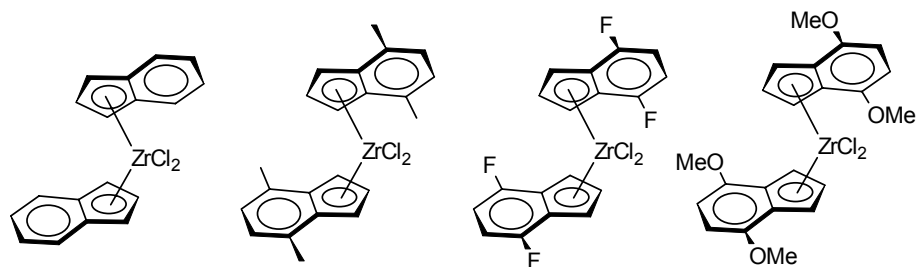
3.5. Алкоксигруппа - заместитель в инденильном кольце *анса*-цирконоцена.

3.5.1. Работы предшественников: потеря и сохранение каталитических свойств комплексов в зависимости от их структуры.

Уже в начале 90-х годов достаточно активно изучалось влияние различных заместителей, в том числе и алкоксигруппы, на каталитические свойства цирконоценов (как простых сэндвичевых, так и *анса*-комплексов). Первыми исследователями, занимавшимися синтезом и оценкой каталитических свойств цирконоценов с алкоксигруппами, были группы под руководством Pino [146] и Collins [147].

Pino и сотрудники [146] изучали сэндвичевые 4,7-дизамещенные бис-инденильные комплексы, в качестве заместителей фигурировали метильная группа, метоксигруппа и атом фтора (схема 3.32).

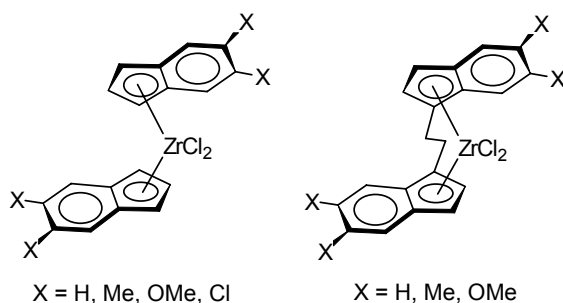
Схема 3.32. Замещенные сэндвичевые комплексы циркония, на примере которых было впервые исследовано влияние электронных эффектов заместителей на каталитическую активность.



Целью исследования была оценка влияния электронных факторов на каталитическую активность цирконоценов в полимеризации этилена. Было установлено, что электроноакцепторные заместители (например, F) снижают как активность, так и молекулярную массу полимера. Метоксигруппа в присутствии значительных избытков MAO демонстрирует не +M, а -I-эффект из-за взаимодействия с MAO (протекание последнего было доказано ^1H ЯМР экспериментами). Pipo и сотрудники, отметив отрицательное влияние электроноакцепторных групп, не сделали никаких выводов относительно влияния электронодонорных заместителей.

Collins и его коллеги [147] поставили перед собой более общую задачу: выяснить, каким образом изменение электронной плотности на атоме металла влияет на каталитическую активность цирконоцена; молекулярную массу, стереорегулярность и полидисперсность полимера. С этой целью они синтезировали два ряда цирконоценов близкой геометрии (схема 3.33).

Схема 3.33. 5,6-дизамещенные бис-инденильные комплексы, исследованные в полимеризации алкенов.



Collins и сотрудники пришли к аналогичным выводам относительно электроноакцепторных заместителей, объясняя их негативное влияние увеличением силы взаимодействия LZrR^+ - MAO, снижением эффективной концентрации каталитически активных частиц, а также увеличением прочности σ -связи Zr-C, препятствующим росту цепи. В то же время, они отметили безусловное положительное влияние электронодонорных заместителей (метильных групп) на активность комплексов в процессах полимеризации как этилена, так и пропилена. Важный момент - уменьшение стереорегулярности при введении метильных групп

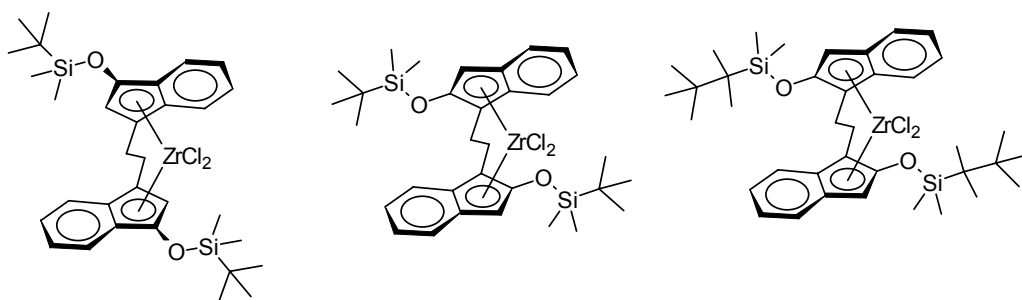
в инденильное кольцо - объяснялся ими с точки зрения уменьшения роли α -агостических взаимодействий в процессе полимеризации из-за снижения эффективного положительного заряда на атоме Zr.

Активность комплекса $[5,6-(\text{MeO})_2\text{C}_9\text{H}_5]\text{ZrCl}_2$, предварительно активированного MAO, оказалась равна нулю. В то же время, при введении MAO в раствор этого комплекса в присутствии алкена протекала полимеризация, однако активность оказалась низкой и быстро падала со временем. Авторы работы [147] связывали этот факт с координацией MAO по атому кислорода -OMe, приводящей к проявлению -I-эффекта комплекса MeO-MAO вместо ожидаемого +M-эффекта метоксигруппы, причем если в присутствии минимальных количеств активатора малая активность еще наблюдалась, добавление значительных избытков MAO приводило к ее снижению до нуля.

Важным заключением, сделанным в работе [147], является вывод об облегчении переноса полимерной цепи на Al при введении электронодонорных заместителей. Влияние последних на второй основной процесс, приводящий к снижению молекулярной массы полимера - β -гидридный перенос - также обсуждалось авторами, однако к однозначным выводам они не пришли.

Серия работ сотрудников компании Borealis [445, 418, 446, 447, 454] была посвящена синтезу и исследованию активности силокси-замещенных инденильных комплексов (схема 3.34).

Схема 3.34. Триалкилсилокси-замещенные металлоцены Borealis.



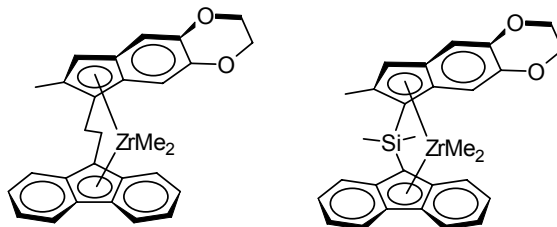
Несмотря на наличие -OSiR₃-заместителей, комплексы продемонстрировали достаточно высокую активность в полимеризации алкенов в присутствии MAO, однако дальнейшие исследования в данном направлении были прекращены из-за совершенно неудовлетворительных молекулярно-массовых характеристик образующегося полимера.

Относительно недавно [217] Ригер с коллегами синтезировали комплексы, содержащие фрагмент -OCH₂CH₂O- (схема 3.35).

Каталитическая активность этих комплексов исследовалась при использовании в качестве активатора как MAO, так и $[\text{Ph}_3\text{C}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$. Была установлена четкая обратная зависимость

между активностью комплекса и соотношением Al/Zr. Кроме того, **в отсутствие алюминийорганических активаторов, при использовании $[\text{Ph}_3\text{C}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$, эти комплексы продемонстрировали высокую активность!**

Схема 3.35. Комплексы Ригера: насыщенный гетероциклический конденсированный фрагмент.

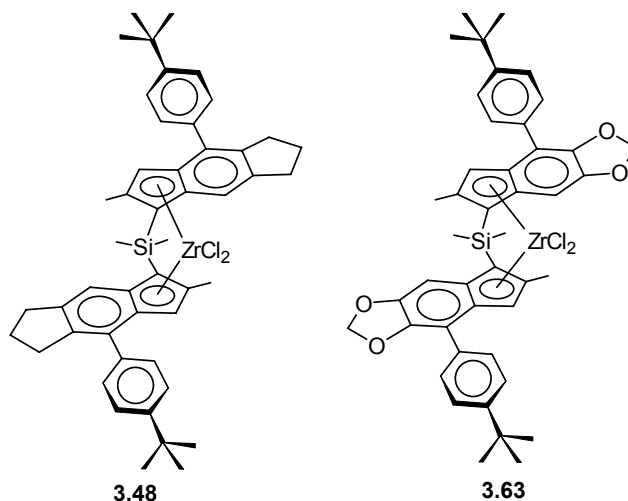


Таким образом, введение в молекулу цирконоцена группы -OR само по себе не приводит к снижению активности в реакции полимеризации алкенов: оно обусловлено взаимодействием -OR с активатором, MAO. Принимая во внимание вышеизложенное, а также наши собственные соображения о целесообразности введения электронодонорных заместителей в цирконоцены - катализаторы полимеризации алкенов, мы решили, взяв в качестве прототипа комплекс Шпалека **3.1**, приступить к исследованиям в области синтеза алкокси-замещенных бис-инденильных комплексов и изучения их каталитических свойств в присутствии алюминийорганических активаторов.

3.5.2. Комплекс с -OCH₂O- фрагментом, гетероаналог тетрагидроиндаценовых систем.

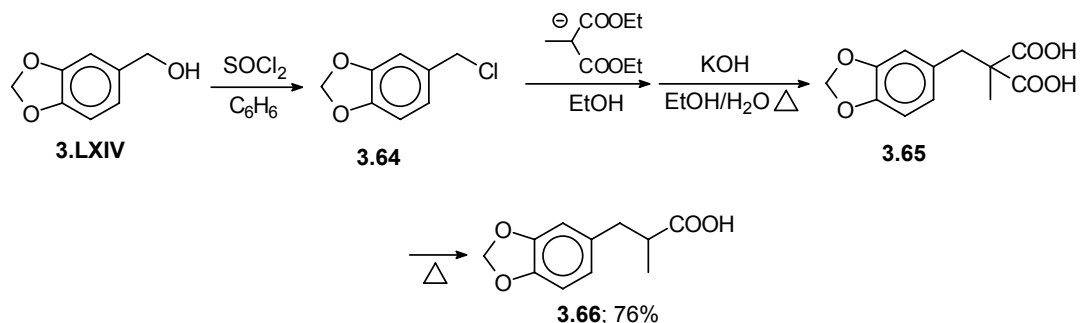
Исследования в области алкокси-замещенных комплексов, структурно подобных комплексам Шпалека, развивались по нескольким основным направлениям, первые результаты были получены для соединения **3.63**, которое привлекло нас структурным сходством с тетрагидроиндаценовыми комплексами (схема 3.36).

Схема 3.36. Бис-тетрагидроиндаценовый комплекс и его насыщенный гетероциклический аналог **3.63**.



В качестве исходного соединения для синтеза **3.63** был выбран пиперониловый спирт **3.LXIV**¹, из которого через стадию хлорпроизводного **3.64** с использованием малонового синтеза были получены кислоты **3.65** и **3.66** (схема 3.37).

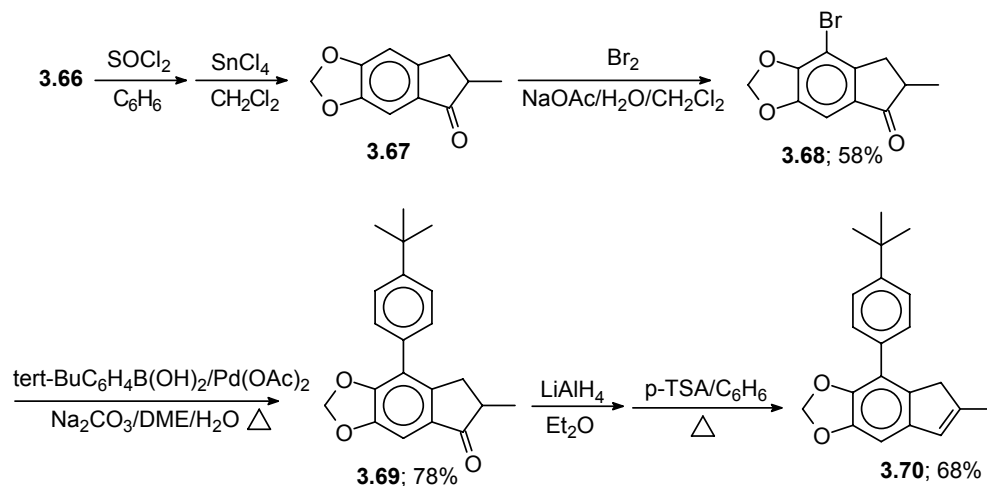
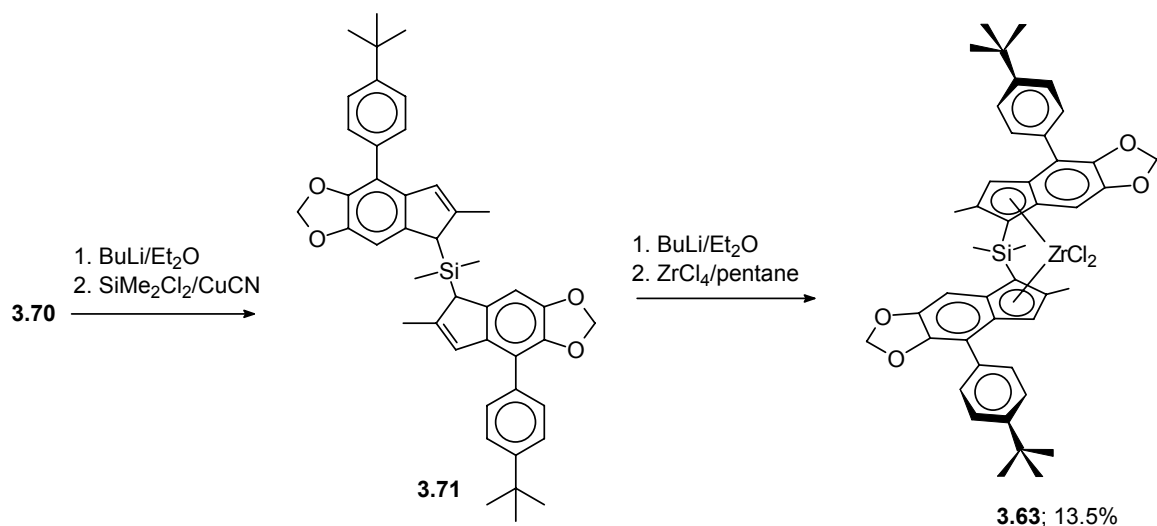
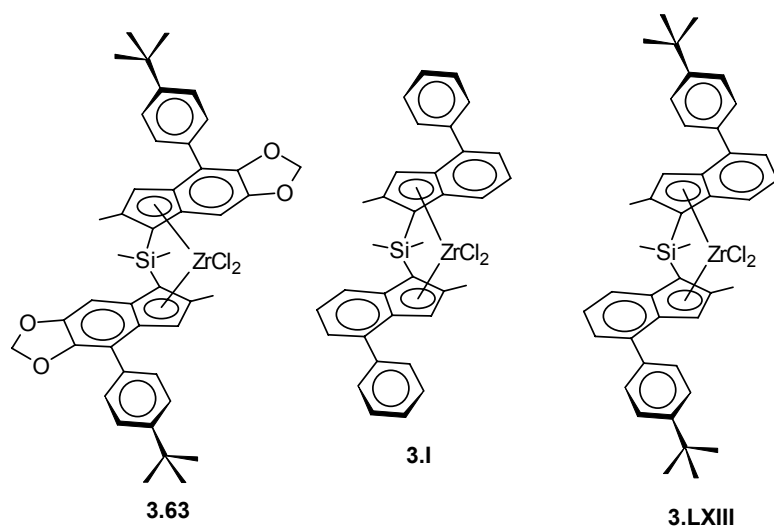
Схема 3.37. Синтез замещенной малоновой кислоты **3.66**.



Общим методом получения замещенных инданонов из арилпропионовых кислот является внутримолекулярная циклизация соответствующих галогенангидридов по Фриделю-Крафтсу. В качестве катализатора обычно используется AlCl_3 . Однако в случае кислоты **3.66** возникла необходимость в использовании более мягкой кислоты Льюиса - SnCl_4 , в присутствии которой образование **3.67** протекало с выходом, близким к количественному. Наличие электронодонорных фрагментов в молекуле последнего, а также определенная лабильность метилendiокси-фрагмента по отношению к сильным кислотам обусловили проведение бромирования в условиях, принципиально отличных от использовавшихся нами ранее: реакцию проводили без катализатора, в двухфазной системе в присутствии катализатора межфазного переноса и слабого основания - ацетата натрия, нейтрализующего образующийся HBr [448]. Выход бромкетона **3.68** после перекристаллизации составил 58% (по двум стадиям). Дальнейшие превращения были осуществлены по типовым методикам и привели к замещенному индену **3.70** (схема 3.38).

Бис-инденильный лиганд **3.71** был получен по стандартной методике, взаимодействием литиевого производного **3.70** с SiMe_2Cl_2 в присутствии CuCN . *Анса*-цирконоцен удалось получить реакцией дилитиевого производного **3.71** с ZrCl_4 в пентане, менее растворимая *рац*-форма была выделена кристаллизацией (схема 3.39).

¹ Альтернативой было бы использование более дешевого пиперанала, однако отработка синтетической схемы на его основе затруднена недоступностью соединения.

Схема 3.38. Получение **3.70** - гетероаналога тетрагидроиндацена **3.9**.**Схема 3.39.** Синтез *ansa*-цирконоцена **3.63**.**Схема 3.40.** Комплексы, использованные при проведении сравнительного полимер-теста.

В исследовательском центре компании Basell Polyolefins (Ferrara) были проведены исследования каталитической активности вновь полученного комплекса **3.63**. В качестве соединений сравнения использовали цирконоцены **3.I** и **3.LXIII** (схема 3.40).

Катализаторы готовили в изододекане, добавлением металлоценов к смеси растворов ТВА и MAO (соотношение 1 : 1.8-2.4), соотношение Al^{tot}/Zr 455 для **3.63** и 378 для комплексов сравнения. Полимеризацию проводили в циклогексане при температуре 90 °С и давлении 28 атм, используя смесь пропилена и этилена, поддерживая давление добавлением мономера. Результаты приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16. Каталитические свойства комплексов **3.63**, **3.I** и **3.LXIII** в сополимеризации пропилена с этиленом.

№	этилен/ пропилен, по массе	Акт., кг/ммоль×ч	I.V.	r_1r_2	C2, % вес.
3.63	5:95	298.1	1.2	1.7	7.4
3.I	5:95	58.2	1.1	2.8	11.3
3.LXIII	5:95	47.0	1.3	2.4	10.1
3.63	9:91	200.5	1.3	1.6	17.1
3.I	9:91	34.1	1.2	2.3	17.1
3.LXIII	9:91	49.8	1.5	3.1	12.5

Образующийся во всех экспериментах сополимер имел невысокую молекулярную массу, ее величина слабо зависела от структуры металлоцена. Вместе с тем, вновь полученный комплекс **3.63** продемонстрировал высокую активность, в 5-6 раз превосходящую активность соединений сравнения, что является подтверждением принципиальной правильности выбранного нами пути дизайна бис-инденильных комплексов. Хотелось бы также отметить меньшую по сравнению с **3.I** и **3.LXIII**, r_1r_2 для **3.63**, [430].

Именно устойчивость алкилцирконоцен-катиона, по всей видимости, и обуславливает сопоставимую с контрольными молекулярную массу полимера при принципиально более высокой активности: для одностепенных *ansa*-цирконоценов рост активности обычно влечет за собой пропорциональное уменьшение молекулярной массы образующегося полимера.

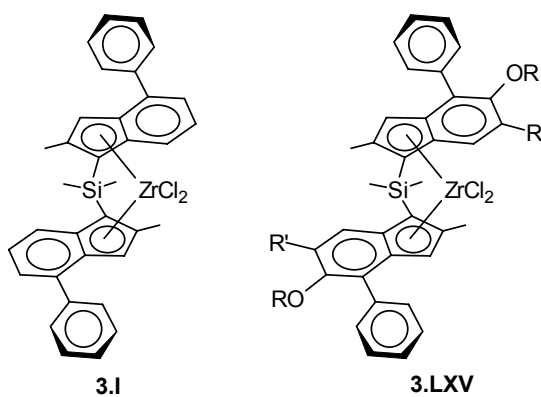
3.5.3. Симметричные бис-инденильные комплексы, содержащие метоксигруппы.

Эксперименты Pino [146] и Collins [147] показали, что инденильные комплексы, содержащие метоксигруппы, неактивны в присутствии алюминийорганических активаторов.

Авторы постулировали, что потеря активности обусловлена взаимодействием -ОМе с МАО, блокирующим +M-эффект метоксигруппы. Мы, в свою очередь, предположили, что созданием серьезных стерических затруднений в непосредственной близости к метоксигруппе можно затруднить взаимодействия последней с сокатализатором.

При использовании комплекса Шпалека **3.1** как прототипа в качестве одной из таких групп выступает арильный фрагмент в положении 4 инденильного кольца. Тогда алкоксигруппа должна находиться в положении 5, а в оставшееся свободное соседнее положение следует ввести объемный заместитель. Эти соображения привели нас к общей формуле **3.LXV** целевого цирконоцена, изображенной на схеме 3.41

Схема 3.41. Комплекс Шпалека и перспективный металлоцен, содержащий донорную алкоксигруппу.

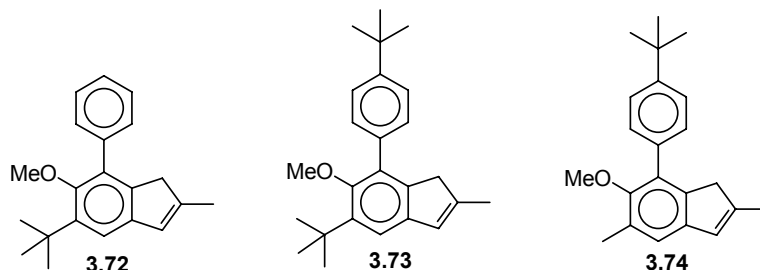


Для последующего синтеза цирконоценов в качестве модельных были выбраны три замещенных индена. *Трет*-бутильная группа была выбрана в качестве второго объемного заместителя по соседству с метоксигруппой (индены **3.72** и **3.73**), для сравнения предполагалось получить структурный аналог **3.74** с метильной группой в положении 6 (схема 3.42).

Эффективный общий метод синтеза 2-метил-4-аридинденов, уже использованный нами при получении 2-метил-4-арилтетрагидроиндаценов и их аналогов, включает получение соответствующих 2-метил-4-галогенинданонов, реакцию Сузуки и восстановление промежуточно образующихся инданолов с последующей их дегидратацией [219]. Именно эта последовательность реакций и была использована для получения целевых соединений. Соответствующие инданоны **3.75** и **3.76** были получены взаимодействием 2-метиланизола и 2-*трет*-бутиланизола с метакриловой кислотой в реагенте Итона (P_2O_5 in $MeSO_3H$). Следует отметить, что в синтезе замещенных инданонов реагент Итона ранее не использовался, реакцию между активными ароматическими субстратами и метакриловой кислотой проводили в полифосфорной кислоте (PPA) [213, 449], однако в интересующем нас случае - при использовании в качестве субстратов замещенных анизолов - выходы целевых продуктов при

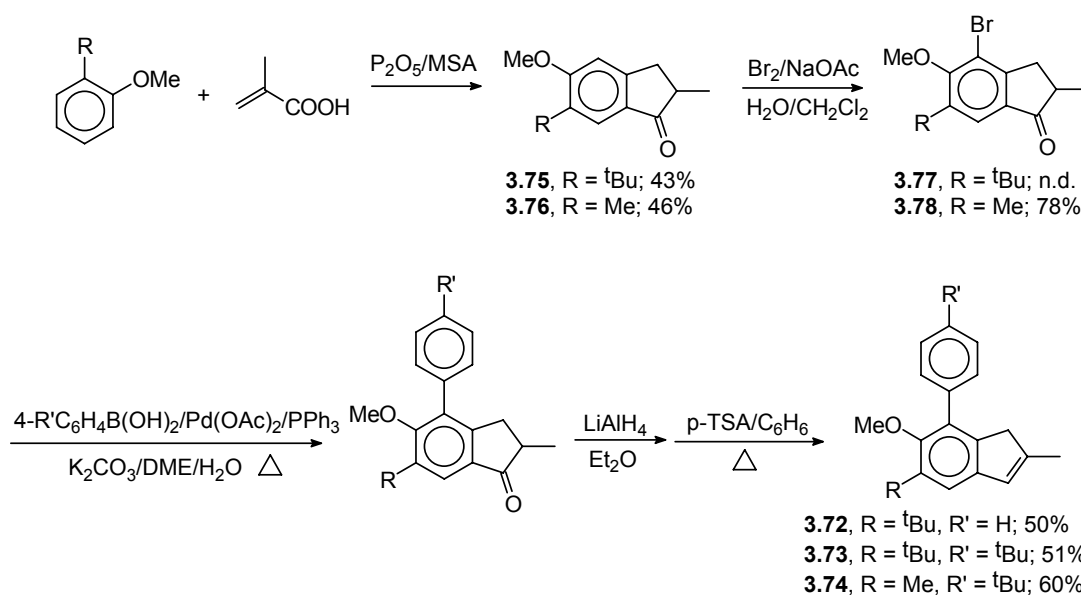
проведении реакции в PPA не превышали 20%.

Схема 3.42. Метокси-замещенные индены, выбранные в качестве лигандов для синтеза цирконоценов.



Бромирование **3.75** и **3.76** в присутствии водного раствора AcONa [448] протекало с образованием 4-броминданонов-1 **3.77** и **3.78** с удовлетворительными выходами. Полученные броминданоны были введены в реакцию Сузуки с фенилборной или *трет*-бутилфенилборной кислотами, образовавшиеся 4-арилинданоны без дополнительной очистки были восстановлены LiAlH₄ до соответствующих спиртов, дегидратация которых привела к инденам **3.72-3.74** (схема 3.43).

Схема 3.43. Синтез метокси-замещенных инденов **3.72-3.74**.

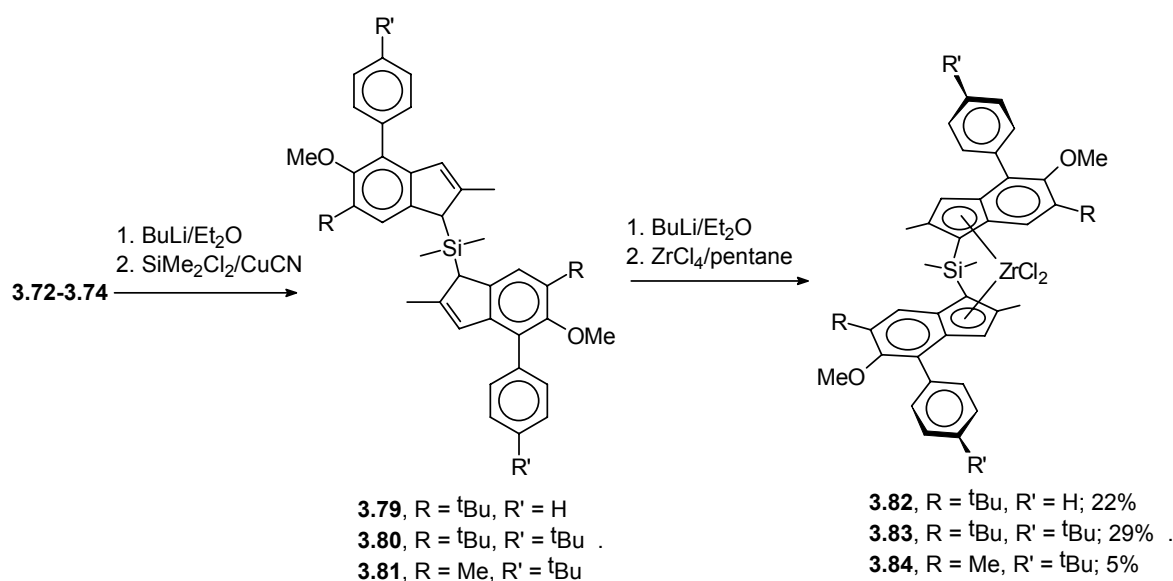


Взаимодействием литиевых производных **3.72-3.74** с SiMe₂Cl₂ в эфире в присутствии каталитических количеств CuCN были получены соответствующие бис-инденильные соединения **3.79-3.81** с диметилсилиленовым мостиком (в виде смесей изомеров). Чистота полученных соединений (не менее 90%) позволила использовать их в синтезе *анса*-цирконоценов без дополнительной очистки.

При получении *анса*-цирконоценов, как и в случае тетрагидроиндаценовых комплексов, возник ряд трудностей экспериментального плана. Так, взаимодействие дилитиевых производных **3.79-3.81** с ZrCl₄(THF)₂ в эфире или THF сопровождалось образованием

значительных количеств побочных продуктов полимерной природы, затрудняющих выделение целевых цирконоценов и разделение диастереомерных форм. Принципиально более удобным методом синтеза оказалось проведение реакции между дилитиевыми производными **3.79-3.81** и $ZrCl_4$ в инертном неполярном растворителе (пентан). В результате были получены *анса*-комплексы **3.82-3.84** в виде смесей *рац*- и *мезо*-форм (соотношение форм $\sim 1:1$). Рацемические формы были выделены перекристаллизацией (в случае **3.84** использовали дробную кристаллизацию из-за меньшей растворимости *мезо*-формы, схема 3.44).

Схема 3.44. Получение *анса*-цирконоценов **3.82-3.84**.



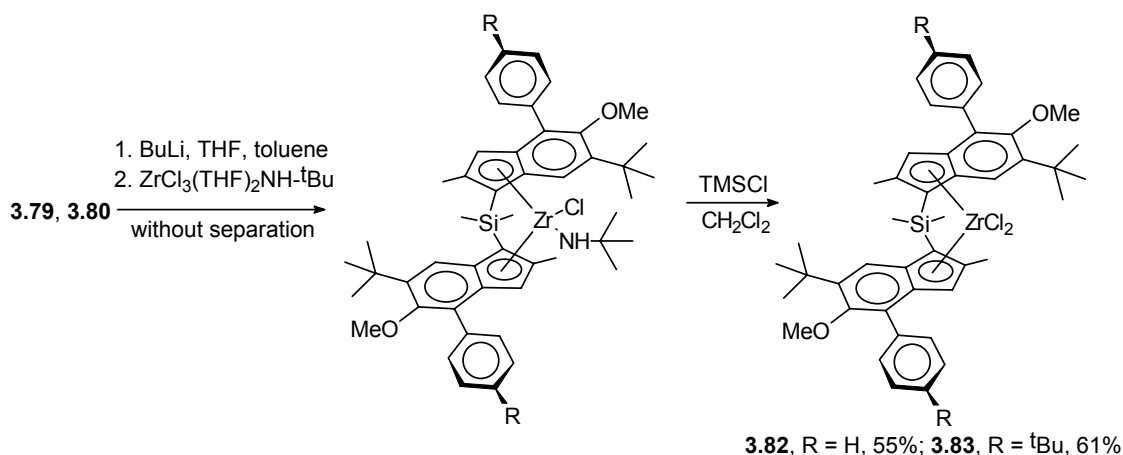
Так как общепринятый подход к целевым цирконоценом позволил получать их с низкими выходами, мы использовали для их синтеза метод, основанный на взаимодействии дилитиевых производных с $ZrCl_3(THF)_2NH\text{-}tert\text{-Bu}$. Было установлено, что дилитиевые производные **3.79** и **3.80** гладко и с высоким выходом реагируют с амидным комплексом циркония, образуя амидные цирконоцены с высокой селективностью (единственный изомер по данным ЯМР мониторинга реакционной смеси), что позволило без выделения, обработкой Me_3SiCl с однократной перекристаллизацией получить комплексы **3.82** и **3.83** с выходами 55 и 61%, соответственно (из расчета на исходные индены, схема 3.45).

Использованная синтетическая процедура позволяет регенерировать индены. Для этой цели, объединенные остатки от синтеза металлоценов, после удаления растворителя, гидролизовали водно-спиртовой щелочью. После экстракции смесью эфир-гексан и перегонки в вакууме удалось получить индены **2.72** и **2.73** с выходами 37% и 30%, соответственно. Таким образом, суммарные потери лиганда составили менее 10% в каждом случае.

Спектры ЯМР комплексов с $-SiMe_2$ -мостиком в большинстве случаев вполне корректно доказывают их структуру и позволяют идентифицировать диастереомеры. Однако для

однозначного доказательства геометрии полученных комплексов мы предприняли рентгеноструктурное исследование одного из вновь полученных цирконоценов.

Схема 3.45. Получение **3.82** и **3.83** с использованием "амидного" метода.



Молекулярная структура комплекса **3.83** изображена на рисунке 3.16. Величины основных длин связей и валентных углов приведены в таблице 3.17. Как и в остальных описанных в настоящей работе случаях, координационное окружение атома Zr представляет собой искаженный тетраэдр. Межатомные расстояния Zr-C изменяются в пределах 2.446(5) - 2.641(5) Å, характерных для инденильных комплексов Zr [441, 442], и отражают тенденцию Zr к формированию η^3, η^2 связывания с инденильными лигандами. Инденильный лиганд является плоским (отклонение составляет 0.066(4) Å). Основные геометрические параметры **3.83** близки соответствующим параметрам бис-инденильных комплексов, структурные данные для которых имеются в CSD [443].

Таблица 3.17. Величины длин связей (Å) и валентных углов (°) в молекуле **3.83**.

Связь	Длина связи, Å	Валентный угол	Величина угла, (°)
Zr(1)-Cl(1)	2.4258(13)	Cp-Zr(1)-Cp(A) [#]	130.0
Zr(1)-C(1)	2.446(5)	Cl(1)-Zr(1)-Cl(1A)	100.15(8)
Zr(1)-C(2)	2.496(5)	C(1)-Si(1)-C(26)	114.3(3)
Zr(1)-C(9)	2.544(5)	C(1)-Si(1)-C(26A)	113.1(3)
Zr(1)-C(3)	2.578(5)	C(1)-Si(1)-C(1A)	95.6(3)
Zr(1)-C(4)	2.641(5)		
Zr(1)-Cp*	2.233		
Si(1)-C(26)	1.852(6)		
Si(1)-C(1)	1.878(5)		

* Cp(1) и Cp(2) обозначают центры η^5 -C₅ колец

[#] Операция симметрии: -x+2, y, -z+1/2

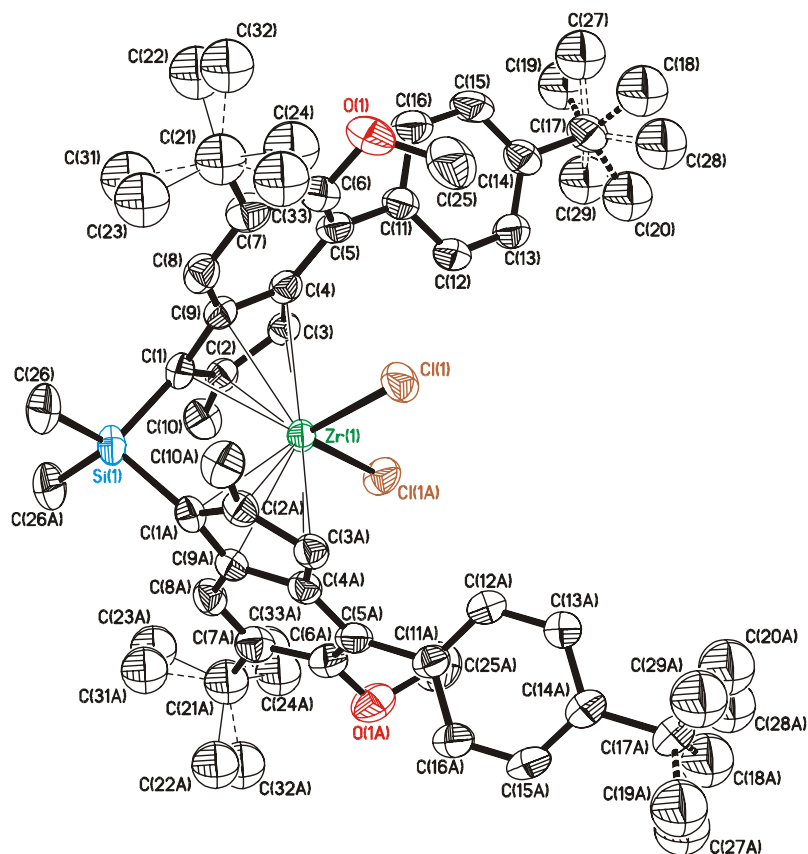
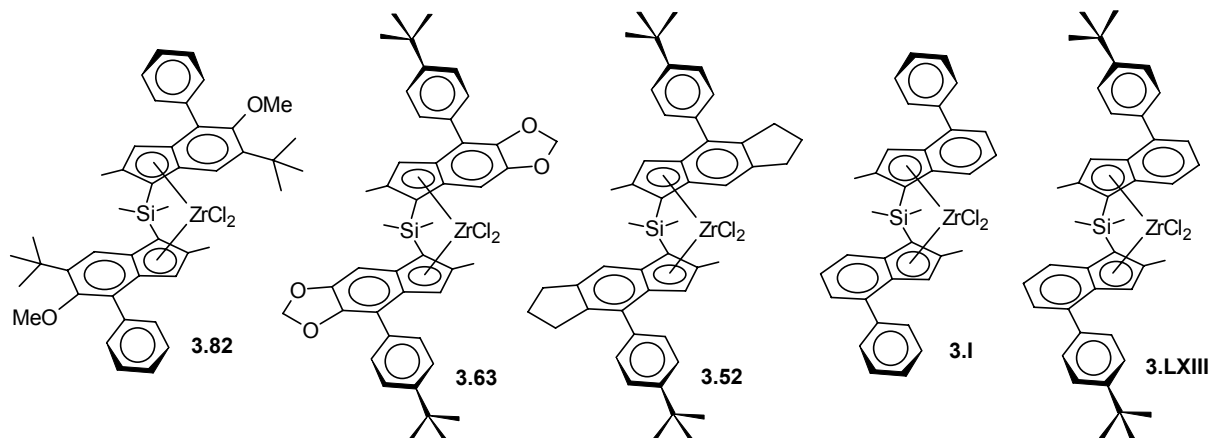


Рисунок 3.16. Молекулярная структура **3.83**. Минорные компоненты разупорядоченных *tert*-бутильных групп показаны прерывистыми линиями.

Полимер-тест. Для оценки каталитических свойств комплексов **3.82** и **3.84** был проведен ряд экспериментов по гомогенной полимеризации пропилена, а также этилен-пропиленовой сополимеризации в промышленном интервале температур (при 100 и 120 °С). Синтезированные ранее комплексы **3.52**, **3.63**, **3.1** и *tert*-бутильный аналог последнего **3.LXIII** использовались в качестве соединений сравнения (схема 3.46).

Схема 3.46. Цирконоцены, использованные при проведении сравнительного полимер-теста.



В сравнительном тесте по полимеризации пропилена использовали комплексы **3.1**, **3.52** и вновь синтезированные метокси-замещенные цирконоцены **3.82** и **3.84**. Эксперимент проводили в циклогексане под давлением 35 ± 3 атм, катализатор готовили отдельно взаимодействием цирконоценов с раствором, содержащим MAO и триизобутилалюминий (ТІВА) в эквивалентном соотношении (Al) 2:1 с общим соотношением Al/Zr = 600. Полимеризацию проводили в течение 30 мин. В таблице 3.18 приведены условия проведения реакций, рассчитанная приведенная к стандартной размерности активность катализаторов, а также некоторые характеристики полученного полипропилена.

Комплекс **3.84** продемонстрировал практически нулевую активность (и не включен в итоговую таблицу), что подтверждает как правоту гипотезы Pino и Collins относительно механизма дезактивации метоксиинденильных комплексов, так и эффективность предложенного нами пути решения этой проблемы введением объемных заместителей с **обеих** сторон метоксигруппы.

Следует отметить, что при относительно высоких температурах стандартный комплекс сравнения - соединение **3.1** - демонстрирует достаточно высокую активность, однако величина молекулярной массы образующегося полимера уже при 100 °С лежит "на грани" значения, представляющего промышленный интерес. Увеличение температуры влечет за собой незначительное снижение активности, сопровождающееся фатальным уменьшением M_w . Приступая к синтезу комплекса **3.82**, мы, безусловно, надеялись на некоторое улучшение каталитических свойств по сравнению с прототипом **3.1**, однако не ожидали более чем двадцатикратного роста активности при трехкратном увеличении молекулярной массы образующегося полимера, наблюдаемых при проведении эксперимента при 100 °С. При 120 °С для **3.82** наблюдается резкое снижение активности, M_w полимера снижается более чем вдвое, однако остается в приемлемом интервале (рисунок 3.17). Тетрагидроиндаценовый комплекс **3.52** незначительно превосходит **3.82** по активности при 100 °С, однако масса образующегося полипропилена крайне низка даже при этой температуре.

Следует обратить внимание и на результаты исследования структуры образующегося полимера. Все три металлоцена демонстрируют четкий site-stereocontrol, характерный для стерически нагруженных бис-инденильных комплексов. Комплекс **3.82** демонстрирует чуть меньшую региоселективность внедрения пропилена (выше содержание 2,1 и 3,1-звеньев), однако то, что полимер не содержит mm - фрагментов, свидетельствует об очень высокой стереоселективности процесса с его участием. Полученный результат противоречит выводам Collins об уменьшении стереоселективности полимеризации при введении в молекулу электронодонорных заместителей.

Таблица 3.18. Результаты полимер-теста для гомогенной полимеризации пропилена (MAO, пропилен-циклогексан).

В-во	T _{пол}	p, атм	Акт., кГ/ммоль×ч	г. пл.	mmmm	mrrm	2,1	3,1	M _w ×10 ³	M _w /M _n
3.82	100	32	194	150.6	96.2	0	0.6	0.1	717	2.7
3.82	120	36	24.5	147.8	93.8	0	0.6	0.5	298	2.5
3.1	100	32	8.6	154.6	96.6	0.30	0.3	0.1	246	2.3
3.1	120	36	6.4	148.4	95.2	0.36	0.3	0.3	92	2.5
3.52	100	32	223	151.7	96.9	0.13	0.3	0.2	235	2.3
3.52	120	36	34	149.3	95.0	0.35	0.2	0.5	n.a.	n.a.

Результаты полимер-тестов, по всей видимости, могут быть объяснены следующим образом: наличие электронодонорного фрагмента в инденильном лиганде стабилизирует алкилцирконоцен-катион (что приводит к увеличению концентрации каталитически активных частиц) и снижает эффективный заряд на атоме Zr. Последний фактор, по всей видимости, снижает вероятность протекания реакций обрыва цепи за счет β-элиминирования. Все это приводит к симбатному увеличению активности и молекулярной массы образующегося полимера. Кроме того, из-за снижения заряда на атоме Zr в алкилцирконоцен-катионе, образующемся из **3.82**, уменьшается и энергия координации молекулы алкена, что приводит к увеличению стереоселективности координации мономера и, в конечном итоге, к отсутствию mrrm-фрагментов в образующемся полипропилене.

Эксперименты по сополимеризации этилена и пропилена проводили в циклогексане под давлением ~30 атм, используя для приготовления катализатора смесь MAO и TIBA (соотношение 2:1) с общим соотношением Al/Zr 800:1. При проведении эксперимента сравнения использовали комплексы **3.LXIII**, более активный в этилен-пропиленовой сополимеризации (при высоком процентном содержании этилена) по сравнению с **3.1**, и **3.63**. В таблице 3.19 приведены условия проведения реакций, приведенная активность и некоторые характеристики получаемого сополимера. Мы видим, что при 100 °C комплекс **3.82** почти на порядок активнее соединения **3.LXIII**, причем I.V. образующегося при использовании **3.82** полимера принципиально выше и лежит в области значений, приемлемых для промышленного производства (рисунок 3.17). Активность **3.63** еще выше - однако молекулярная масса образующегося полимера крайне низка и не позволяет рассматривать это соединение в качестве катализатора.

Отметим еще один принципиально важный момент: изменение соотношения этилена и

пропилена при использовании **3.82** приводит к незначительному снижению активности без заметных изменений молекулярной массы образующегося сополимера.

Таким образом, основываясь на предположении о целесообразности и перспективности введения электронодонорных заместителей в металлоценовые лиганды, мы предложили общую структуру цирконоценов, содержащих алкоксигруппы, не способные вступать в побочные реакции с алюминийорганическими активаторами - и, в то же время, могущие эффективно донировать электроны для стабилизации катионных переходных состояний и интермедиатов координационной полимеризации.

Таблица 3.19. Результаты полимер-теста для гомогенной сополимеризации этилена и пропилена, (MAO, этилен и пропилен, циклогексан,, 100 °C).

№	p, атм	этилен/пропилен % соотн. вес.	Активность, кГ/ммоль×ч	Сод.этилена, % вес.	I. V. (dL/g)
3.82	31	70/30	236.3	66.4	2.46
3.LXIII	33	70/30	30.5	67.2	1.88
3.82	36	17/83	219.5	11.3	2.78
3.63	36	17/83	356.5	11.3	0.76

Синтез и полимер-тест комплексов подтвердили правильность предложенного подхода к дизайну каталитических систем. В частности, синтезирован комплекс, превосходящий по совокупности параметров как цирконоцен Шпалека, так и известные его аналоги - и в гомополимеризации пропилена, и в этилен-пропиленовой сополимеризации.

3.5.4. Комплекс, содержащий бензофурановый фрагмент.

Высокая активность **3.82** может быть объяснена наличием объемных заместителей, экранирующих метоксигруппу с обеих сторон и препятствующих ее взаимодействию с MAO. Аргументом в пользу такого объяснения служит результат контрольного эксперимента с комплексом **3.84**, *трет*-бутильный заместитель в котором заменен метильным, и активность которого близка к нулю. Комплекс **3.63** структурно подобен **3.48** и обладает максимальной активностью в ряду полученных нами соединений, однако катализирует образование полимеров с низкой молекулярной массой. Принципиальное отличие **3.63** от метокси-замещенного цирконоцена **3.84** в том, что он построен на базе индена, содержащего два атома кислорода, входящих в пятичленный цикл, причем с очевидностью доступность одного из этих атомов (отмечен стрелкой на схеме 3.47) для координации с MAO заметно выше. Можно предположить, что, в отличие от комплекса **3.84** и соединений, исследованных Pino и Collins,

+M эффект второго атома кислорода в лиганде сохраняется, т.к. он остается не связанным с MAO (или связывается обратимо).

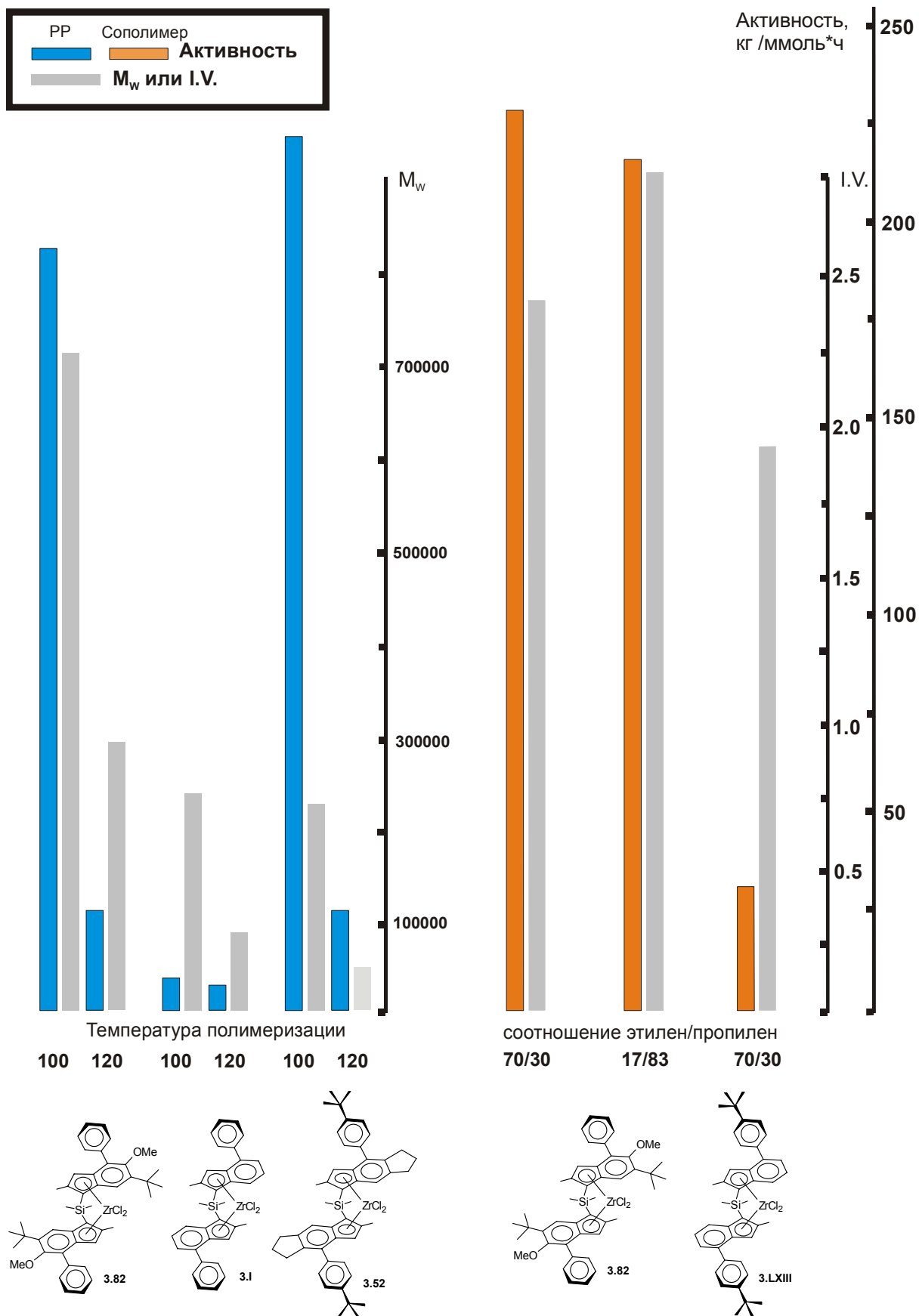
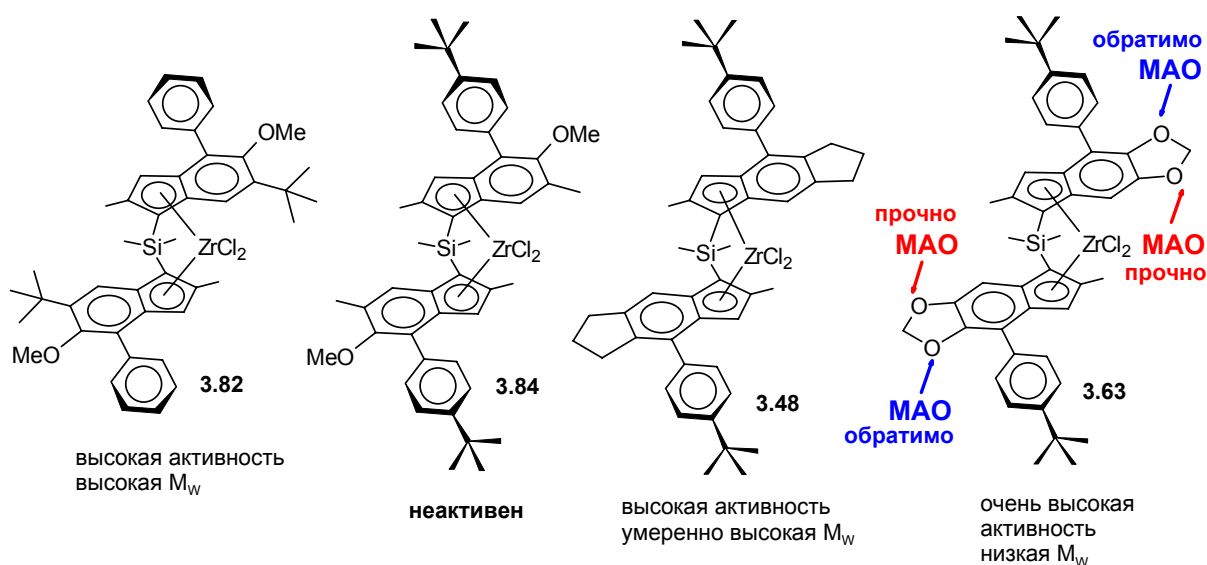


Рисунок 3.17. Сравнительная каталитическая активность комплекса 3.82 в гомогенных

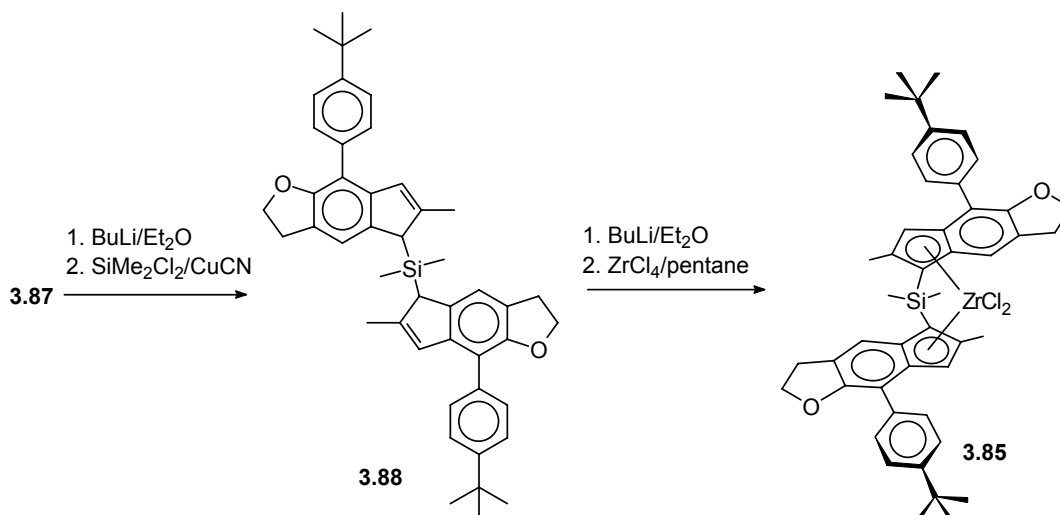
Именно последним предположением можно объяснить высокую активность **3.63** при низкой молекулярной массе: процессом роста цепи для **3.63** управляет не только стерическое окружение атома Zr и электронные свойства заместителей, но и координация MAO на "вторых" атомах кислорода каждого лиганда (схема 3.47). В отсутствие такой координации полимеризация протекает крайне быстро, когда же Al координирует по второму атому O пиперонильного фрагмента, положительный заряд на атоме циркония резко повышается, что и провоцирует немедленный обрыв цепи.

Схема 3.47. Анса-цирконоцены с донорными заместителями.



Сохранение активности пиперонильного комплекса **3.63** также может быть объяснено тем, что атомы кислорода в нем являются частью достаточно жесткого пятичленного цикла, что может обеспечивать более эффективное перекрывание орбиталей кислорода с π -орбиталями инденильного фрагмента. Такое объяснение, по большому счету, ни на чем не основано, однако подтвердить или опровергнуть его проще экспериментальным путем, и именно по этой причине логичным дальнейшим шагом нам представлялся синтез цирконоцена **3.85**, содержащего по **одному** кислородному атому в каждом **циклическом** фрагменте (схема 3.48).

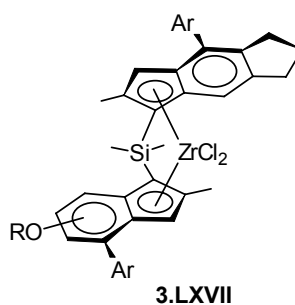
В качестве исходного соединения для синтеза **3.85** был выбран дигидробензофуран **3.LXVI**. Взаимодействием его с метакриловой кислотой в реагенте Итона был получен соответствующий инданон. Бромирование проводили по методике, использовавшейся ранее для других алкоксиинданонов (в межфазных условиях, в присутствии ацетата натрия). Арилирование продукта *трет*-бутилфенилборной кислотой по Сузуки привело к арилинданону **3.86**. Восстановление с последующей дегидратацией позволило с умеренным выходом получить инден **3.87**; суммарный выход, таким образом, составил 18.5% (схема 3.49).

Схема 3.50. Синтез анса-цирконоцена **3.85**.

3.5.5. Несимметричные комплексы, содержащие алкоксиинденильный и тетрагидроиндаценовый фрагменты.

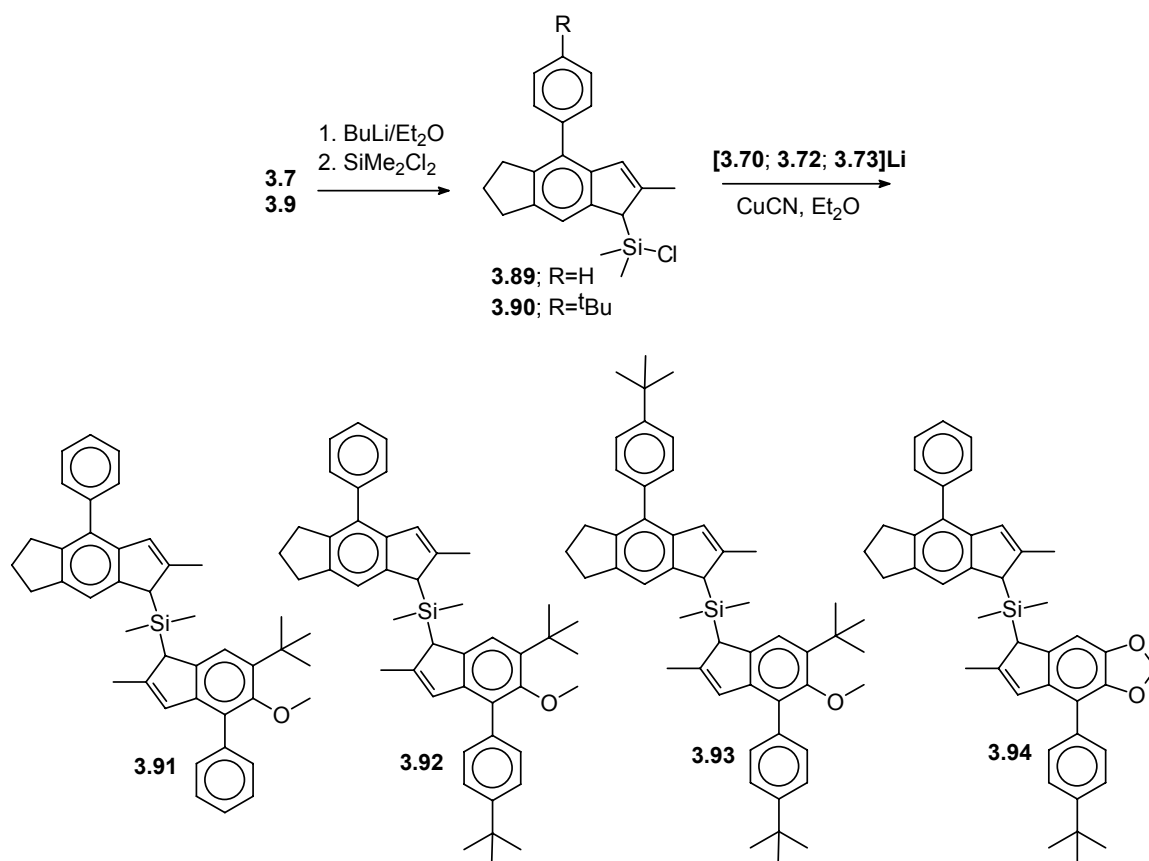
Как симметричные тетрагидроиндаценовые (на примере **3.52**), так пиперонильный (**3.63**) и метоксиинденильные (на примере **3.82**) комплексы продемонстрировали высокую активность, и было бы серьезным упущением с нашей стороны не дополнить ряд синтезированных комплексов **несимметричными анса-цирконоценами**, имеющими общую структуру **3.LXVII** - т.е. содержащими структурные фрагменты тетрагидроиндацена и замещенного алкоксигруппой индена, связанные -SiMe₂-мостиком (схема 3.51).

Схема 3.51. Несимметричные анса-цирконоцены, содержащие разнотипные донорные инденильные фрагменты.



Синтез несомметричных лигандов с -SiMe₂- мостиком проводили в две стадии: исходя из **3.7** и **3.9** были получены -SiMe₂Cl-производные **3.89** и **3.90**, которое затем ввели в реакции с литиевыми производными инденов **3.70**, **3.72** и **3.73**, получив несимметричные лиганды **3.91-3.94** (схема 3.52).

Схема 3.52. Синтез мостиковых лигандов, содержащих тетрагидроиндаценовый и алкоксиинденильный фрагменты.



Соответствующие *анса*-цирконоцены **3.95-3.98** были синтезированы взаимодействием дилитиевых производных **3.91-3.94** с $Zr(NH^tBu)Cl_3(THF)_2$ с последующей обработкой Me_3SiCl . Как и в случае тетрагидроиндаценовых комплексов, реакции протекали с высокой рацемоселективностью, однако по сравнению с **3.53-3.55** амидные комплексы несимметричных лигандов оказались более растворимыми в пентане, что сильно снизило выходы **3.95-3.98** (схема 3.53).

К сожалению, мы располагаем лишь качественными, предварительными результатами полимер-тестов вновь синтезированных соединений.

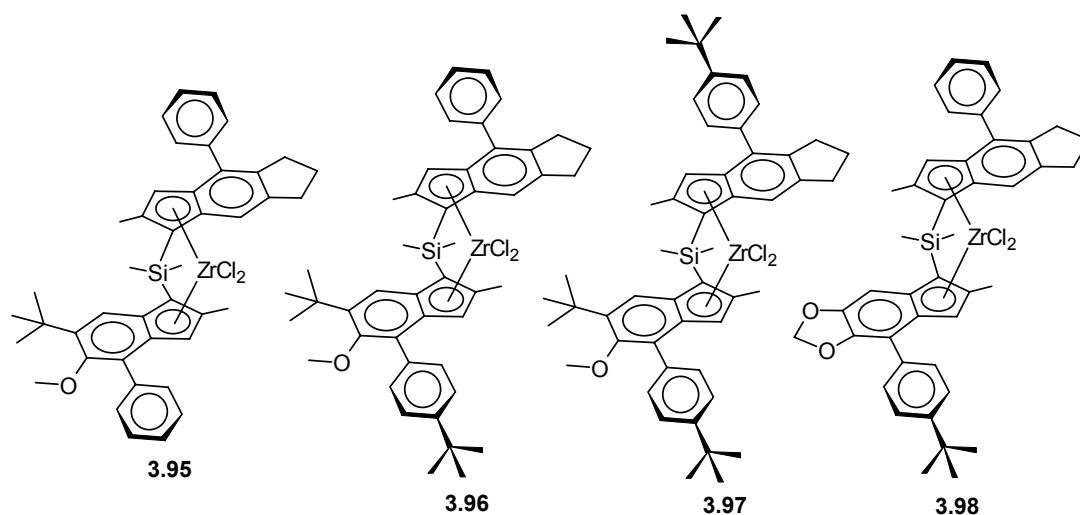
3.6. Другие донорные заместители в комплексах 2-метил-4-арилинденильного структурного типа.

3.6.1. Триалкилсилоскигруппа.

Во вновь полученных метокси-инденильных комплексах взаимодействию -OMe с MAO препятствует наличие объемных заместителей в соседних с метоксигруппой положениях. Единственным известным на момент начала настоящей работы типом π -донорного заместителя,

введение которого в молекулу цирконоцена не приводит к потере каталитической активности, являлась объемная триалкилсилоксигруппа (использована при получении 2- и 3-замещенных инденильных комплексов, [445, 418, 446, 447, 451]). В этой связи представлялась привлекательной оценка синтетической доступности и каталитической активности 2-метил-4-арилинденильных комплексов, содержащих в положении 5 объемную и инертную *tert*-бутилдиметилсилоксигруппу.

Схема 3.53. Получение гетеролигандных *ansa*-цирконоценов **3.95-3.98**.



В качестве исходного соединения предполагалось использовать 5-гидроксизамещенный инданон **3.99**. Мы нашли условия для получения этого соединения из инданона **3.78** (стандартные деметилирующие реагенты - BBr_3 или растворы кислот - оказались неэффективными, высокий выход **3.99** был достигнут при проведении реакции с AlCl_3 в среде CH_2Cl_2 в течение нескольких суток). Полученный 4-бром-5-гидроксиинданон в условиях реакции Сузуки был превращен в 4-арилпроизводное **3.100**, которое восстановлением LiAlH_4 с последующей дегидратацией превратили в 5-гидроксиинден **3.101**. TBDMS-производное было получено по стандартной методике [452], взаимодействием **3.101** с TBDMS-Cl в ацетонитриле в присутствии имидазола. Общая схема синтеза **3.102** приведена на схеме 3.54. Исходя из **3.102** были получены бис-инденильные мостиковые соединения **3.103** и **3.104** (схема 3.55).

Основные проблемы возникли на стадии синтеза *ansa*-цирконоценов (схема 3.56). С использованием использующего $\text{Zr}(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{THF})_2$ метода (эффективного при получении метокси-инденильных комплексов) с умеренным выходом удалось получить только псевдо-рацемический комплекс **3.106**. Целевое соединение **3.105** в чистом виде синтезировать не удалось: реакционная смесь содержала рац- и мезо-формы в соотношении 1:1, из-за высокой растворимости даже для смеси форм выход составил лишь 10%, в связи с чем полимер-тест для комплекса **3.105** даже не проводился. Активность соединения **3.106** была оценена нашими

коллегами, никаких преимуществ перед более доступными комплексами типа **3.82** и **3.85** обнаружено не было, и исследования по этому направлению были прекращены.

Схема 3.54. Синтез *трет*-бутилдиметилсилокси-замещенного индена **3.102**.

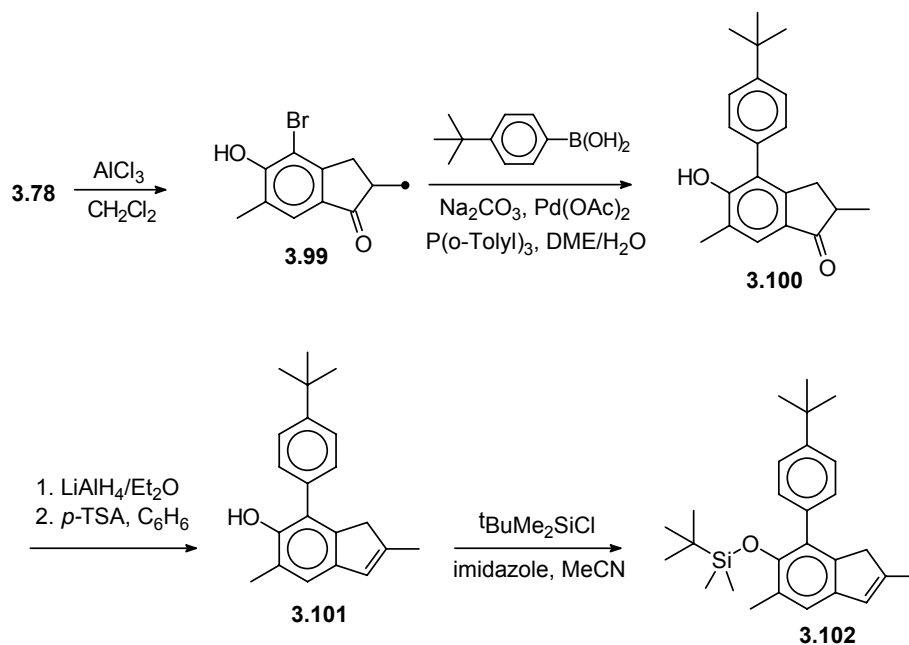


Схема 3.55. Синтез мостиковых лигандов исходя из **3.102**.

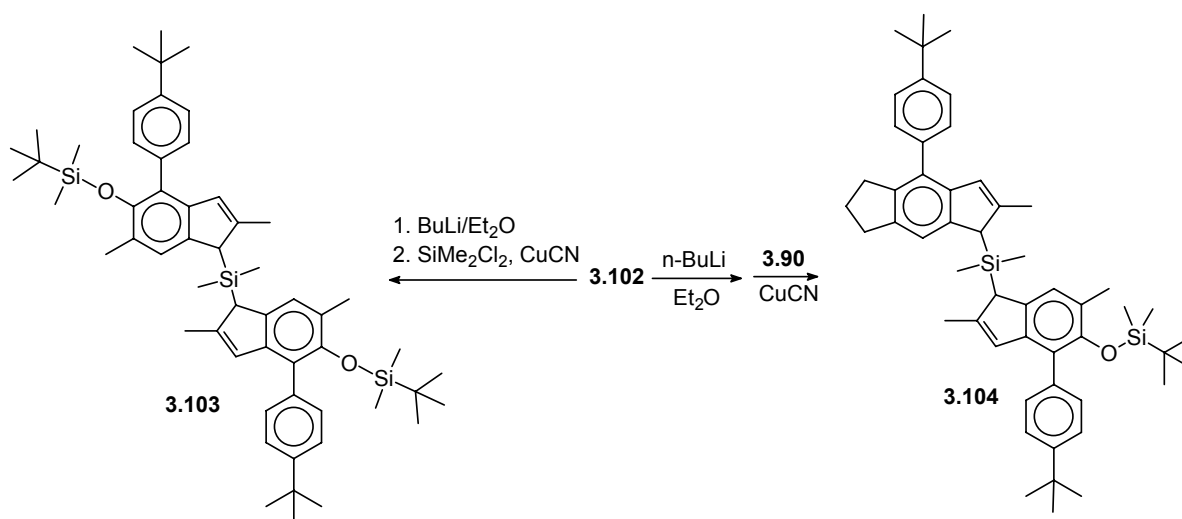


Схема 3.58. Синтез **3.113**, N-содержащего гетероаналога тетрагидроиндацена **3.9**.

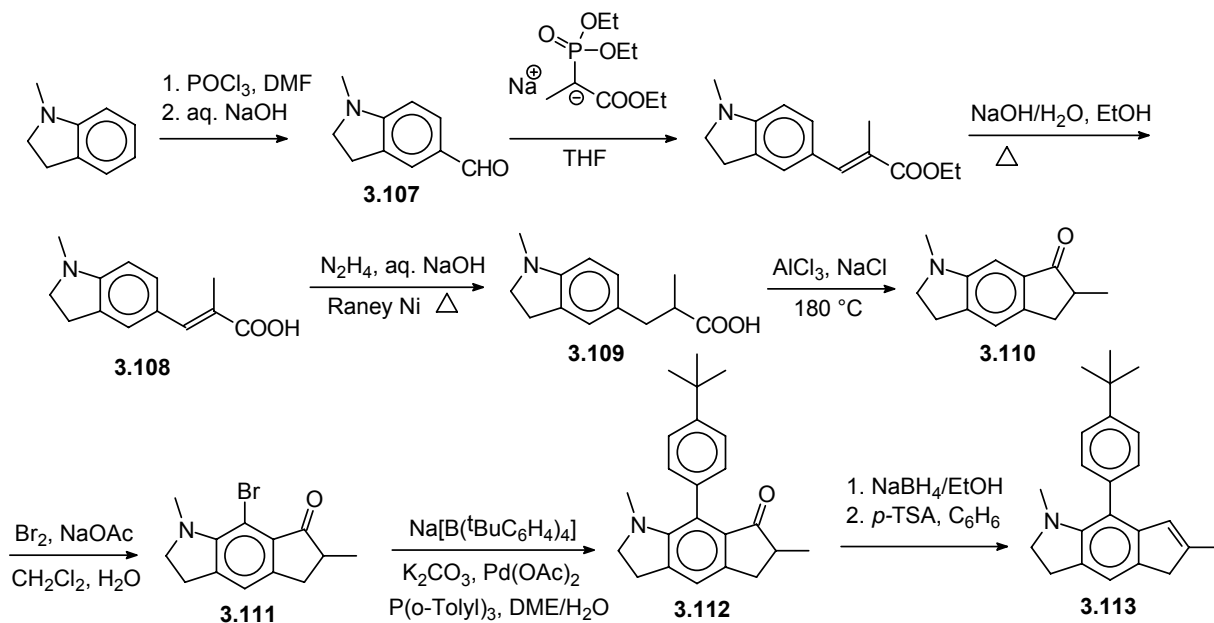


Схема 3.59. Синтез мостиковых лигандов **3.114** и **3.115**.

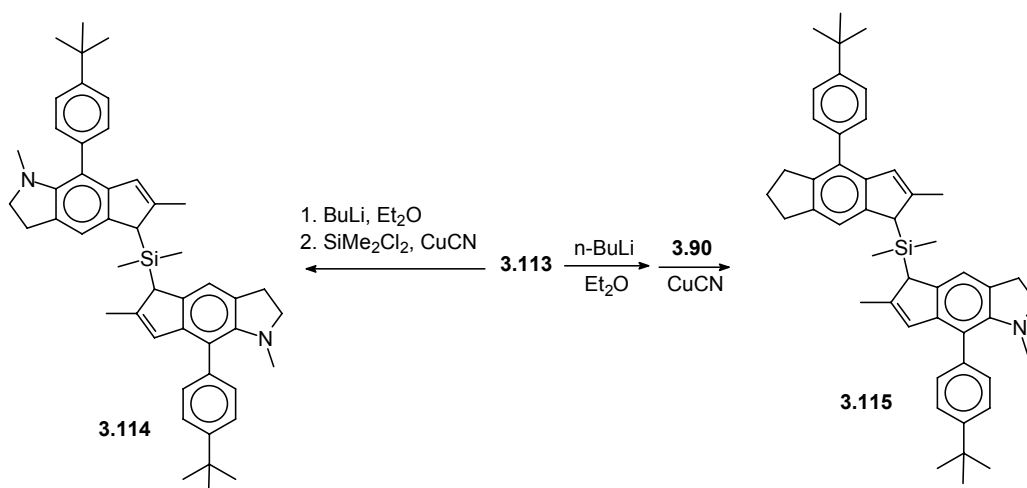
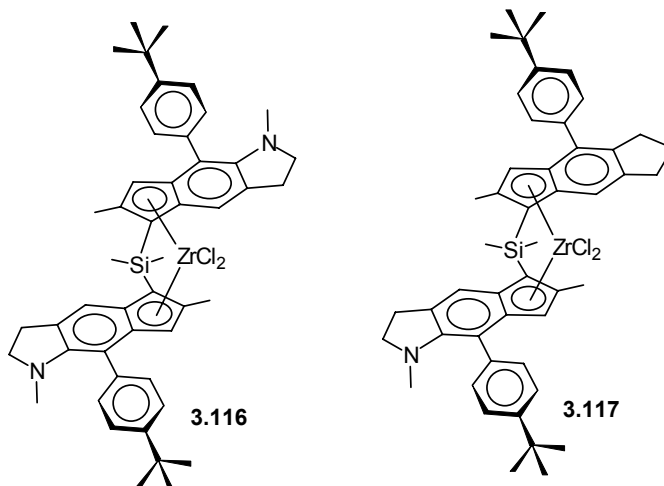


Схема 3.60. Комплексы **3.116** и **3.117**.



Каталитическая активность этих комплексов оказалась низкой.

Вместо заключения.

Возвращаясь к обсуждению влияния структурных и электронных факторов на активность цирконоценов и свойства образующихся полимеров: в процессе выполнения настоящей работы наш взгляд на проблему претерпел существенные изменения. От "классического" (чистый site-control, главное - геометрия комплекса) - через концепцию "нагруженных" комплексов (site-control + инерция структуры, за счет которой энергия алкил-катиона выше - и, соответственно, ниже барьер внедрения мономера) - к концепции "координационной готовности" катализатора.

Итак, наличие объемных, достаточно подвижных групп в молекуле катализатора из самых общих соображений должно облегчать протекание многостадийных процессов с его участием. Определенная "инерция", присущая молекуле "нагруженного" катализатора, увеличивает энергию интермедиатов, снижая активационные барьеры. В случае процессов на атоме металла, протекающих с высокими скоростями, изменения в геометрии лигандного окружения попросту "не успевают" достичь оптимума. Барьер для основной реакции снижается - но вместе с тем облегчаются и процессы потери цепи!

И именно на этой стадии на первый план выходит "координационная готовность" лиганда, способность донировать электронную плотность "по требованию", что приводит к стабилизации катионных интермедиатов снижением эффективного заряда на атоме металла, препятствующим протеканию реакции гидридного переноса через агостические переходные состояния!

Эти соображения, плюс - рациональный дизайн структуры *анса*-лигандов - и позволили нам приблизиться к созданию эффективных и универсальных металлоценовых катализаторов стереорегулярной сополимеризации алкенов. Фактически - судя по последним публикациям в научной и патентной литературе - за последние годы эти структуры так и не были превзойдены в исследованиях наших коллег и конкурентов. Более того, компания, наиболее активно исследующая металлоценовую полимеризацию пропилена - Borealis - запатентовала [450] подгруппу катализаторов, являющихся незначительной структурной модификацией бис-тетрагидроиндаценовых комплексов, что является дополнительным доказательством актуальности полученных в рамках настоящей работы результатов.

Настоящая работа разделена, фактически, на 3 этапа - и три главы, им посвященные. Первоначально мы (как и большинство исследователей) полагали, что проблема синтеза эффективного катализатора может быть решена радикально и в кратчайшие сроки. Для этого синтезировали и исследовали новые классы соединений (глава 1 настоящей работы посвящена получению *анса*-металлоценов с одночленным углеродным мостиком, приоритет по этой теме

по праву принадлежит нам и нашим коллегам из компании LyondellBasell). Этот этап был совершенно необходим - для определения перспективных направлений и "закрытия" структурных типов, не представляющих интереса для стереорегулярной полимеризации.

Далее - как в области металлоценового катализа, так и в моноцентровом катализе полимеризации в целом - наступил этап модификации уже "обкатанных" структурных типов, введением новых (из соображений опять-таки приоритета и патентной чистоты) и объемных (из общих соображений) заместителей. В процессе исследований оказалось, что введение объемных заместителей во многих случаях приводит к прогрессу каталитических свойств.

Однако конкретная научно-практическая задача потребовала нового подхода к дизайну металлоценовых катализаторов. Именно концепция "координационной готовности" - конкретно, в приложении к *ansa*-цирконоценам, реализованная введением электронодонорных заместителей без изменения геометрии каталитического центра - и привела к созданию нового поколения металлоценовых катализаторов стереорегулярной гомо- и сополимеризации. Этот результат - с практической точки зрения - является наиболее значимым, однако его достижение было бы невозможно без выполнения трудоемких и объемных исследований на предыдущих этапах.

Выводы.

В ходе настоящей работы создано новое научное направление - лиганд-ориентированный дизайн эффективных металлоценовых прекатализаторов полимеризации терминальных алкенов. При этом использован комплексный подход, включающий синтез органического лиганда, а также получение металлоценового прекурсора с использованием новых - в том числе и стереоселективных - методов, и верификацию проведением полимер-теста. В частности:

1. Разработаны методы синтеза новых лигандов циклопентаденильного типа:

- на основе реакции замещенных циклопентадиенов или инденов с карбонильными соединениями или фульвенами получен ряд бис-циклопентаденильных и бис-инденильных соединений с одночленными углеродными мостиками. Исследованы побочные процессы, протекающие в системе циклопентадиен - карбонильное соединение - основание, выделены и охарактеризованы основные типы продуктов основной и побочных реакций;
- впервые синтезированы термически стабильные индены, содержащие алкильные заместители. Продемонстрирована возможность получения мостиковых лигандов на основе 2-(фенилэтинил)-1H-индена;
- при исследовании реакционной способности 3-(фенилэтинил)-1H-инденов открыта новая реакция - некаталитическое сопряженное нуклеофильное присоединение, позволяющая с высокими выходами синтезировать широкий ряд замещенных инденов;
- впервые синтезирован 1-(циклопентаденил)адамантан, исследованы пути его функционализации, в том числе получения мостиковых лигандов, содержащих AdCp фрагмент;
- синтезирован ряд структурных аналогов 2-метил-4-арилиндена, содержащих новые для этого класса заместители: третичный алкильный, триметилсилильный, 1-пирролильный в положении 4, а также циклоалкильный в положении 2;
- разработан эффективный метод получения циклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофена, индено[2,1-*b*]тиофенов и дигидроиндено[2,1-*b*]индолов - лигандов для синтеза "гетероценов", нового поколения металлоценовых катализаторов;
- разработаны методы синтеза инденов, содержащих электронодонорные фрагменты различных типов в положениях 5 и 6.

2. Разработаны эффективные методы синтеза *ansa*-металлоценов 4 группы:

- метод, основанный на переметаллировании дистаннированных и дисилилированных производных, в частности, позволяющий получать *ansa*-металлоцены с одночленными углеродными мостиками. Продемонстрирована стереоселективность реакции

переметаллирования, позволяющая получать диастереомерные формы *ansa*-металлоценов. Эффективность метода подтверждена синтезом 33 новых соединений;

- стереоселективный метод, основанный на взаимодействии дилитиевых производных мостиковых лигандов с $Zr(NH-tert-Bu)Cl_3(THF)_2$ и позволяющий с высокими выходами получать рацемические формы бис-инденильных *ansa*-цирконоценов с электронодонорными заместителями.

3. Продемонстрирована эффективность использования новых классов металлоценовых прекатализаторов в каталитической полимеризации алкенов:

- бис-циклопентадиенных комплексов циркония с одночленным углеродным мостиком - для получения полипропилена, имеющего степень изотактичности 99% и более;
- бис-инденильных комплексов циркония с одночленным углеродным мостиком - для получения полипропилена со 100% региорегулярностью;
- гетеролигандных инденил-тетрагидроиндаценильных комплексов с $-SiMe_2$ -мостиком - для получения изотактического полипропилена, а также стереорегулярного стат-сополимера пропилена с этиленом с низким (~5%) содержанием этилена;
- бис-тетрагидроиндаценовых комплексов с $-SiMe_2$ -мостиком - высокоактивных инициаторов получения изотактического полипропилена, а также высокомолекулярных этилен-пропиленовых сополимеров с произвольным соотношением мономеров;
- бис-инденильных комплексов, содержащих стерически блокированную метоксигруппу в положении 5 инденильного фрагмента - высокоактивных термически устойчивых прекатализаторов получения высокомолекулярных полимеров на основе пропилена.

Дизайн металлоценовых прекатализаторов выполнен на основе анализа данных о механизме металлоценовой полимеризации алкенов, факторов, влияющих на протекание основной и побочных реакций, с использованием квантово-химического моделирования и вновь предложенной концепции "координационной готовности" лиганда. Результатом стало решение актуальной научно-технической задачи по созданию новых классов синтетически доступных, универсальных, высокоактивных металлоценовых прекатализаторов гомополимеризации пропилена и этилен-пропиленовой сополимеризации, превосходящих по своим характеристикам известные каталитические системы.

Экспериментальная часть.

При выполнении экспериментов использовалась стандартная техника работы в инертной атмосфере (аргон). Синтез дилитиевых производных и комплексов металлов 4 группы проводили



Wilhelm Johann Schlenk

22.03.1879 - 29.04.1943

с применением цельнопаянной стеклянной аппаратуры типа сосудов Шленка. Растворители и реагенты перед использованием подвергали дополнительной очистке: так, алифатические растворители (пентан, гексан, гептан, петролейный эфир) кипятили над калий-натриевым сплавом; диэтиловый эфир, THF, DME, бензол и толуол очищали перегонкой над Na в присутствии бензофенона (два последних - в присутствии дибензо-18-краун-6); CH_2Cl_2 перегоняли над CaH_2 , CHCl_3 - над P_2O_5 . DMF и ДМСО очищали перегонкой при пониженном давлении. SiMe_2Cl_2 и Me_3SiCl перегоняли над порошком алюминия. Циклопентадиен и метилциклопентадиен получали нагреванием соответствующих димеров (Merck), используя высокую колонку Вигре.

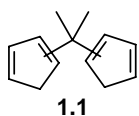
Большинство реактивов (Merck, Acros, Aldrich, Lankaster) использовали без дополнительной очистки. По известным методикам были синтезированы: изопропилциклопентадиен [197], *трет*-бутилциклопентадиен [157], 1,2-диметилциклопентадиен [455], 1,3-диметилциклопентадиен [456], 1-метил-3-изопропилциклопентадиен [457], 1-метил-3-*трет*-бутилциклопентадиен [458], 1-метил-3-фенилциклопентадиен [459], 1,3-диизопропилциклопентадиен [460], 1-изопропил-3-*трет*-бутилциклопентадиен [461], 1,3-дифенилциклопентадиен [462], 3-метил-1H-инден [463], 3-изопропил-1H-инден [236], 3-*трет*-бутил-1H-инден [236], 6,6-диметилфульвен [464], 2-изопропил-6,6-диметилфульвен [197], 2-*трет*-бутил-6,6-диметилфульвен [465], 1-(метилэтилиден)-1H-инден [466], никелоцен [467], ди-*трет*-бутилникелоцен [468], 9,9-дихлорфлуорен [469], инданон-2 [470], инданон-1 [471], 2-метилинданон-1 [472], 4,7-диметилинданон-1 [438], 2,4,7-триметилинданон-1 [212], этил-2-аминобензоат [421], 2-(бромметил)-6-метилнафталин [425], 2-(бромметил)-7-метилнафталин [426], 3-винил-(1H)-инден [429], фенилборная кислота [473], 4-метилфенилборная кислота [474], 4-*трет*-бутилфенилборная кислота [475], 2,5-диметилфенилборная кислота [473], 1,1'бифенил-4-илборная кислота [476], 2,2-диметилиндан [477], спиро(циклопентан-2,1'-индан) [478], 1,1,3,3-тетраметилиндан [479], 2-метиланизол [480], 2-*трет*-бутиланизол [481], 2,3-дигидро-1-бензофуран [482].

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Varian и Bruker с рабочей частотой 300 и

400 МГц. Элементный анализ выполнен с использованием автоматических анализаторов различных моделей (без дожига карбидов). Рентгеноструктурные исследования были выполнены на дифрактометрах различных моделей в ИПХФ РАН (Черноголовка) и ИОНХ РАН.

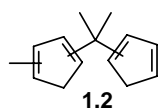
1. Синтез лигандов и металлоценов.

Взаимодействие циклопентадиенов с 6,6-диметилфульвеном (общая методика). 0.5 моль соответствующего циклопентадиена или индена прибавили при интенсивном перемешивании к суспензии порошка NaOH (50 г) в THF (300 мл). Через 30 мин по каплям прибавили раствор 6,6-диметилфульвена (53.1 г, 0.5 моль) в THF (50 мл). Через 10 ч перемешивания раствор декантировали с осадка, промыли водой (2×50 мл), высушили над Na₂SO₄ и упарили. Остаток перегнали в вакууме, получив следующие продукты:



1-[1-(1,3-Циклопентадиен-1-ил)-1-метилэтил]-1,3-циклопентадиен (и изомеры)

(1.1): выход 70.5 г (82%), бесцветная вязкая жидкость.



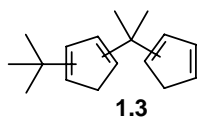
1-[1-(1,3-Циклопентадиен-1-ил)-1-метилэтил]-4-метил-1,3-

циклопентадиен (и изомеры) (1.2): выход 28.8 г (31%), бледно-желтая вязкая

жидкость, т. кип. 79 °С / 0.07 мм рт. ст. Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м.

д.): 1.42 (с, 6Н); 2.06, 2.08; 2.12 (все м, 4Н); 2.24; 2.26 (с, 3Н); 5.08-5.83 (м, 5Н). Найдено (%): С,

90.25; Н, 9.75. С₁₄Н₁₈. Вычислено (%): С, 90.26; Н, 9.74.



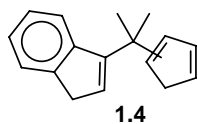
1-Трет-бутил-4-[1-(1,3-циклопентадиен-1-ил)-1-метилэтил]-1,3-

циклопентадиен (и изомеры) (1.3): выход 41.0 г (36%), бледно-желтая вязкая

жидкость, т. кип. 87 °С / 0.05 мм рт. ст. Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м.

д.): 1.12; 1.13; 1.14; 1.15 (все с, 9Н); 1.38; 1.40; 1.42; 1.43 (все с, 6Н); 2.77 - 2.92 (м, 4Н); 5.77-6.45

(м, 5Н). Найдено (%): С, 89.39; Н, 10.61. С₁₇Н₂₄. Вычислено (%): С, 89.41; Н, 10.59.



3-[1-(1,3-Циклопентадиен-1-ил)-1-метилэтил]инден (и изомер) (1.4): выход

46.6 г (42%), бледно-желтое масло, т. кип. 115 °С / 0.05 мм рт. ст. Спектр ЯМР

¹Н (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м. д.): 1.54; 1.55 (с, 6Н); 2.69; 2.90; 3.22 (все м, 4Н);

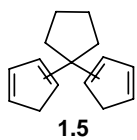
6.21-6.39 (м, 4Н); 7.03-7.36 (м, 4Н). Найдено (%): С, 91.82; Н, 8.28. С₁₇Н₁₈. Вычислено (%): С,

91.84; Н, 8.16.

Взаимодействие циклопентадиена с кетонами (общая методика). Циклопентадиен (40 мл, 0.5 моль) прибавили при интенсивном перемешивании к суспензии порошка NaOH (50 г) в THF (300 мл). Через 30 мин по каплям прибавили раствор соответствующего кетона (0.25 моль) в THF (50 мл). Через 10 ч перемешивания раствор декантировали с осадка, промыли водой (2×50 мл), высушили над Na₂SO₄ и упарили. Остаток перегнали в вакууме, получив следующие

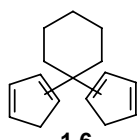
продукты:

1-[1-(1,3-Циклопентадиен-1-ил)-1-метилэтил]-1,3-циклопентадиен (и изомеры) (**1.1**):
выход 57.7 г (67%).



1.5

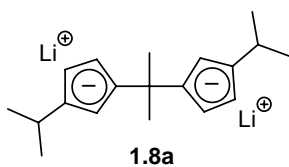
1-[1-(1,3-Циклопентадиен-1-ил)циклопентил]-1,3-циклопентадиен (и изомеры) (**1.5**): выход 25.8 г (26%), бледно-желтое масло, т. кип. 90 °С / 0.05 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , 20 °С, δ , м. д.): 1.55-1.95 (м, 8H); 2.64; 2.73; 2.76; 2.92 (все м, 4H); 5.86-5.98; 6.10-6.46 (м, 6H). Найдено (%): С, 90.69; Н, 9.31. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$. Вычислено (%): С, 90.85; Н, 9.15.



1.6

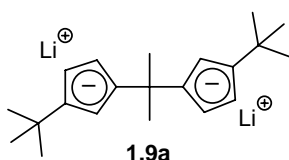
1,1-Ди(1,3-циклопентадиен-1-ил)циклогексан (и изомеры) (**1.6**): выход 29.1 г (26%), бледно-желтое масло, т. кип. 100 °С / 0.06 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , 20 °С, δ , м. д.): 1.42-1.97 (группы м, 10H); 2.77; 2.78; 2.94 (все м, 4H); 6.00-6.50 (м, 6H). Найдено (%): С, 90.49; Н, 9.51. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}$. Вычислено (%): С, 90.51; Н, 9.49.

Взаимодействие циклопентадиенов и инденов с карбонильными соединениями (общая методика) 0.2 моль циклопентадиена или индена прибавили в течение 30 минут при интенсивном перемешивании к суспензии KOH (15 г) в DME (150 мл). Смесь нагрели до кипения и в течение часа прибавили карбонильное соединение (0.1 моль). Полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 1-6 ч (в зависимости от природы субстрата). Затем смесь охладили до комнатной температуры, прибавили воду (200 мл) и эфир (100 мл). Органический слой отделили, промыли водой и высушили над Na_2SO_4 . Растворители удалили при пониженном давлении, остаток перегнали в вакууме, собирая соответствующую фракцию. Далее использовали различные дополнительные методы очистки. **Метод А:** Полученный продукт растворили в эфире (50-200 мл), раствор охладили до -50 °С и прибавили рассчитанное количество раствора $n\text{-BuLi}$ в гексане. Через 10 часов образовавшийся осадок отделили, промыли эфиром (3×30 мл) и высушили в вакууме. **Метод Б:** Полученный продукт перекристаллизовали из эфира.



1.8a

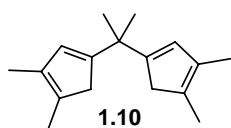
1-Изопропил-4-[1-(4-изопропил-1,3-циклопентадиен-1-ил)-1-метилэтил]-1,3-циклопентадиен, дилитиевое производное (1.8a): время реакции 2 ч. Т. кип. 155-180 °С / 0.05-0.1 мм рт. ст. Метод А. Выход 44%. Спектр ЯМР ^1H (THF- d_8 , 20 °С, δ , м. д.): 1.12 (д, 12H); 1.59 (с, 6H); 2.61 (септ., 2H); 5.30 (т, 2H); 5.46 (т, 2H); 5.53 (т, 2H).



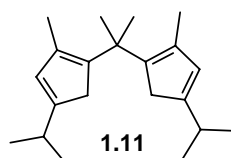
1.9a

1-Трет-бутил-4-[1-(4-трет-бутил-1,3-циклопентадиен-1-ил)-1-метилэтил]-1,3-циклопентадиен, дилитиевое производное (1.9a): время реакции 3 ч. Т. кип. 165-190 °С / 0.05-0.1 мм рт. ст. Метод А. Вы-

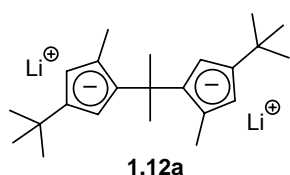
ход 39%. Спектр ЯМР ^1H ($\text{THF-}d_8$, 20 °С, δ , м. д.): 1.13 (с, 18H); 1.60 (с, 6H); 5.37 (ушир. с., 2H); 5.52 (ушир. с., 2H); 5.63 (ушир. с.).



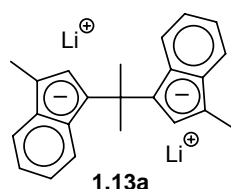
4-[1-(3,4-Диметил-1,3-циклопентадиенил)-1-метилэтил]-1,2-диметил-1,3-циклопентадиен (1.10): время реакции 2 ч. Т. кип. 140-160 °С / 0.1-0.2 мм рт. ст. Выход после перегонки 43%, бледно-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.37 (с, 6H); 1.80 (с); 1.85 (с); 1.87 (с) Найдено (%): С, 89.47; Н, 10.53. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}$. Вычислено (%): С, 89.41; Н, 10.59.



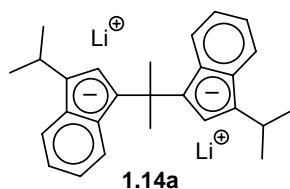
4-Изопропил-1-[1-(4-изопропил-2-метил-1,3-циклопентадиенил)-1-метилэтил]-2-метил-1,3-циклопентадиен (1.11): время реакции 2 ч. Т. кип. 120-140 °С / 0.5 мм рт. ст. Выход после перегонки 43%, темно-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.1 (д); 1.15 (д) {12H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ }; 1.26 (с, 6H, $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ мостик); 1.9 (с); 2.12-2.2 (гр. с. и уш.с) {6H, $=\text{C}(\text{CH}_3)-$ }; 2.8 (уш.с, 4H, $-\text{CH}_2-$); 2.85-2.92 (гр.септ, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.05 (уш.с.); 6.1 (уш.с); 6.2 (уш.с) {2H, $-\text{CH}=\text{}$ }. Найдено (%): С, 88.64; Н, 11.36. $\text{C}_{21}\text{H}_{32}$. Вычислено (%): С, 88.66; Н 11.34.



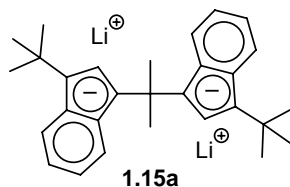
4-Трет-бутил-1-[1-(4-трет-бутил-2-метил-1,3-циклопентадиенил)-1-метилэтил]-2-метил-1,3-циклопентадиен, дилитиевое производное (1.12a): время реакции 4 ч. Т. кип. 170-190 °С / 0.05-0.1 мм рт. ст. Метод А. Выход 60%. Спектр ЯМР ^1H ($\text{THF-}d_8$, 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.18 (с, 18H); 1.58 (с, 6H); 3.58 (с, 6H); 5.22 (д, 2H, $J = 2.8$); 5.52 (д, 2H, $J = 2.8$).



1-Метил-3-[1-метил-1-(1-метил-1H-инден-3-ил)этил]-1H-инден, дилитиевое производное (1.13a): время реакции 3 ч. Т. кип. 165-190 °С / 0.05-0.1 мм рт. ст. Метод А. Выход 65%. Спектр ЯМР ^1H ($\text{THF-}d_8$, 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.90 (с, 6H); 2.33 (с, 6H); 6.47 (с, 2H); 6.18 ("т", 2H, $J = 9.0$); 6.26 ("т", 2H, $J = 9.0$); 7.10 (т, 2H, $J = 9.0$); 7.42 (т, 2H, $J = 9.0$).

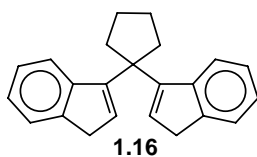


1-Изопропил-3-[1-(1-изопропил-1H-инден-3-ил)-1-метилэтил]-1H-инден, дилитиевое производное (1.14a): время реакции 4 ч. Т. кип. 190-210 °С / 0.05-0.1 мм рт. ст. Метод А. Выход 62%. Спектр ЯМР ^1H ($\text{THF-}d_8$, 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.35 (д, 12H, $J = 7.0$); 1.98 (с, 6H); 3.30 (септ., 2H, $J = 7.0$); 6.63 (с, 2H); 6.23 ("т", 2H, $J = 8.0$); 6.30 ("т", 2H, $J = 8.0$); 7.27 (т, 2H, $J = 8.0$); 7.45 (т, 2H, $J = 8.0$).

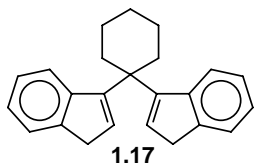


1-Трет-бутил-3-[1-(1-трет-бутил-1H-инден-3-ил)-1-метилэтил]-1H-инден, дилитиевое производное (1.15a): время реакции 4 ч. Т. кип. 170-200 °С / 0.01-0.03 мм рт. ст. Метод А. Выход 48%. Спектр ЯМР ^1H ($\text{THF-}d_8$, 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 2.19 (с, 18H); 2.70 (с, 6H); 6.85-7.15 (м,

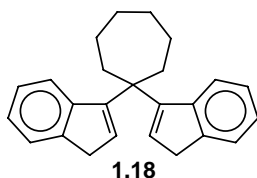
4H); 7.36 (с, 2H); 8.17 ("т", 4H).



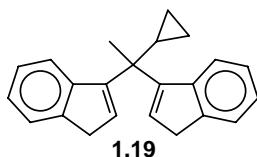
3-[1-(1H-Инден-3-ил)циклопентил]-1H-инден (1.16): время реакции 2 ч. Т. кип. 165-200 °С / 0.05-0.1 мм рт. ст. Метод Б. Выход 62%. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м. д.): 1.80 (м, 4H); 2.37 (м, 4H); 3.38 (б, 2H); 6.62 (т, 2H); 7.02 (м, 4H); 7.37 (м, 2H); 7.47 (м, 2H). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м. д.): 24.2; 37.1; 37.7; 50.5; 122.4; 124.3; 124.9; 126.2; 128.6; 145.2; 146.1; 149.1. Найдено (%): С, 92.51; Н, 7.49. С₂₃Н₂₂. Вычислено (%): С, 92.57; Н, 7.43.



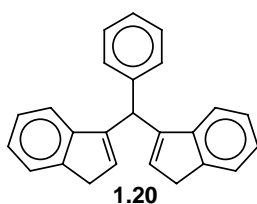
3-[1-(1H-Инден-3-ил)циклогексил]-1H-инден(1.17): время реакции 2 ч. Т. кип. 155-180 °С / 0.03-0.05 мм рт. ст. Метод Б. Выход 76%. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.58 (м, 2H); 1.70 (м, 4H); 2.40 (м, 4H); 3.41 (д, 4H); 6.77 (т, 2H); 7.00 (м, 4H); 7.36 (м, 2H); 7.47 (м, 2H). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м. д.): 23.3; 27.5; 35.8; 37.8; 43.0; 122.7; 124.4; 124.7; 126.1; 130.4; 144.9; 146.1; 149.1. Найдено (%): С, 92.12; Н, 7.88. С₂₄Н₂₄. Вычислено (%): С, 92.26; Н, 7.74.



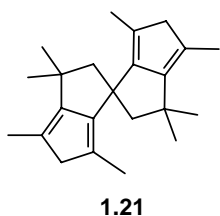
3-[1-(1H-Инден-3-ил)циклогептил]-1H-инден (1.18): время реакции 2 ч. Т. кип. 160-180 °С / 0.03-0.05 мм рт. ст. Метод Б. Выход 68%. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.63 (м, 8H); 2.42 (м, 4H); 3.41 (д, 4H); 6.72 (т, 2H); 6.96 (м, 4H); 7.35 (м, 4H). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м. д.): 23.7; 31.7; 37.2; 37.7; 45.9; 122.4; 126.3; 124.8; 126.1; 128.8; 145.1; 146.1; 150.5. Найдено (%): С, 91.89; Н, 8.11. С₂₅Н₂₆. Вычислено (%): С, 91.97; Н, 8.03.



3-[1-(1H-Инден-3-ил)-1-циклопропилэтил]-1H-инден (1.19): время реакции 4 ч. Т. кип. 180-220 °С / 0.02-0.05 мм рт. ст. Метод Б. Выход 73%. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м. д.): 0.42 (м, 2H); 0.50 (м, 2H); 1.83 (м, 1H) {циклопропил}; 1.51 (с, 3H, -СН₃); 3.41 (д, 4H, -СН₂-); 6.73 (т, 2H); 6.98 (м, 4H); 7.30 (д, 2H); 7.39 (д, 2H). Найдено (%): С, 92.41; Н, 7.59. С₂₃Н₂₂. Вычислено (%): С, 92.57; Н, 7.43.



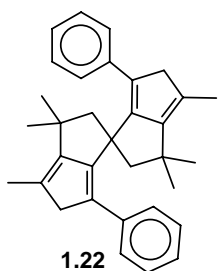
3-[1H-Инден-3-ил(фенил)метил]-1H-инден (1.20): время реакции 5 ч. Т. кип. 200-210 °С / 0.05-0.08 мм рт. ст. Метод Б. Выход 60%. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 3.40 (уш. с., 4H); 5.39 (м, 1H); 6.05 (м, 2H); 7.18-7.52 (группа м, 13H). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, 20 °С, δ, м. д.): 38.1; 44.5; 120.2; 124.1; 125.0; 126.2; 127.0; 128.7; 129.3; 131.8; 141.5; 145.1; 145.6. Найдено (%): С, 93.25; Н, 6.75. С₂₆Н₂₂. Вычислено (%): С, 93.37; Н, 6.63.



2,2,4,6,2',2',4',6'-Октаметил-1,2,3,5,1',2',3',5'-октагидро-1,1'-

спиробипентален (1.21). 1,3-Диметилциклопентадиен (18.8 г, 200 ммоль) прибавили в течение 30 минут при интенсивном перемешивании к суспензии КОН (15 г) в DME (150 мл). Смесь нагрели до кипения и в течение часа прибавили ацетон (7 мл, 93 ммоль). Полученную смесь перемешивали при

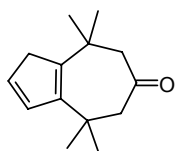
кипячении 4 часа, охладили, обработали 2М Н₃РО₄ до нейтральной реакции и прибавили 100 мл эфира. Органический слой отделили, промыли водой (100 мл), высушили над Na₂SO₄, растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перегнали в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 100-150 °С / 0.01 мм рт. ст. К этой фракции прибавили гексан (10 мл), образовавшийся кристаллический осадок отфильтровали, промыли холодным пентаном и высушили в вакууме. Выход 2.0 г (7%), бесцветные кристаллы. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.09 (с, 6H); 1.11 (с, 6H); 1.48 (с, 6H); 1.76 (с, 6H) 2.12 (AB, 4H); 2.87 (уш. с., 4H). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 12.4; 12.9; 28.3; 28.9; 37.6; 44.2; 54.9; 63.1; 124.9; 126.1; 153.1; 154.2. Найдено (%): С, 89.49; Н, 10.51. С₂₃Н₃₂. Вычислено (%): С, 89.55; Н, 10.45. М⁺ = 308.2504.



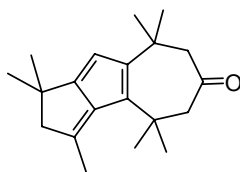
2,2,4,2',2',4'-Гексаметил-6,6'-дифенил-1,2,3,5,1',2',3',5'-октагидро-1,1'-

спиробипентален (1.22). 1-Метил-3-фенилциклопентадиен (31.2 г, 200 ммоль) прибавили в течение 30 минут при интенсивном перемешивании к суспензии КОН (15 г) в DME (150 мл). Смесь нагрели до кипения и в течение 10 минут прибавили ацетон (7 мл, 93 ммоль). Через 10 часов перемешивания при кипячении признаков протекания реакции (по ТСХ) не обнаруже-

но. К смеси прибавили большой избыток ацетона (500 мл, 6.64 моль), и кипячение продолжили в течение 2 часов. Затем смесь охладили, вылили в воду со льдом (500 мл), обработали 2М Н₃РО₄ до нейтральной реакции, образовавшийся осадок отфильтровали, перекристаллизовали из метанола и высушили в вакууме. Выход 26 г (60%). Спектр ЯМР ¹Н (CD₂Cl₂, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.36 (с, 6H); 1.38 (с, 6H); 2.41 (д, 2H, J = 13.2); 2.62 (д, 2H, J = 13.2); 3.56 (уш. с., 4H); 6.96 (м, 2H); 7.08 (м, 4H); 7.12 (м, 4H). Спектр ЯМР ¹³С (CD₂Cl₂, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 13.2; 27.9; 29.6; 37.5; 47.8; 52.5; 61.5; 124.9; 126.9; 127.9; 129.9; 130.0; 136.3; 155.8; 156.6. Найдено (%): С, 91.51; Н, 8.49. С₃₃Н₃₆. Вычислено (%): С, 91.61; Н, 8.39. М⁺ = 432.2817.



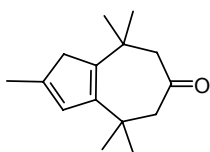
1.23



1.24

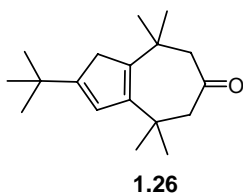
4,4,8,8-Тетраметил-1,4,5,6,7,8-гексагидро-6-азуленон (1.23) и 1,3,3,4,4,8,8-гептаметил-3,4,5,6,7,8-гексагидро-2H-циклопента[а]азулен-6-он (1.24). К суспензии KOH (23.9 г, 0.43 моль) в DME (50 мл) при 0 °С при интенсивном перемешивании прибавили циклопентадиен (19.7 мл, 0.24 моль). По окончании прибавления охлаждение убрали, и через 10 минут прибавили раствор форона (22 г, 0.16 моль) в DME (15 мл). Смесь нагрели до кипения, кипятили при перемешивании в течение 4 ч, охладили и оставили на ночь. Затем последовательно прибавили 80 мл воды и 10%

H₃PO₄ до нейтральной реакции. Полученную смесь проэкстрагировали гексаном (3×100 мл), объединенные органические фазы промыли водой, высушили над Na₂SO₄, растворители удалили при пониженном давлении, остаток перегнали в вакууме, получив 7.28 г (22%) соединения **1.23** в виде оранжевого кристаллического вещества (т. кип. = 73-85 °С / 0.1 мм. рт. ст.), и 3.63 г (16%) соединения **1.24** в виде красного кристаллического вещества (т. кип. = 100-130 °С / 0.1 мм. рт. ст.). **1.23**: т. пл. = 74-76 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.26 (с, 6H); 1.27 (с, 6H); 2.64 (д, 2H, J = 20.2); 2.74 (д, 2H, J = 20.2) 3.11 (дд, X₂, 2H, >CH₂); 6.29 (дт, М, 1H, -CH=); 6.54 (дт, А, 1H, -CH=) {AMX₂ пятичленного кольца, J_{AX} = J_{MX} = 1.5, J_{AM} = 5.5}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 30.4; 31.5 (-CH₃); 34.2; 34.5 (>C<); 43.3 (-CH₂- Ср-кольца); 57.3; 57.8 (-CH₂-); 129.9; 133.9 (-CH=); 144.9; 145.5 (>C=); 211.5 (>C=O). Найдено (%): С, 82.22; Н, 9.92. С₁₄H₂₀O. Вычислено (%): С, 82.30; Н, 9.87. **1.24**: т. пл. = 113-114 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.24 (с, 6H); 1.30 (с, 6H); 1.37 (с, 6H); 2.45 (с, 3H); 2.65 (с, 2H); 2.75 (с, 2H); 2.84 (с, 2H); 5.77 (с, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 29.2; 30.6; 31.1 (-CH₃); 34.5; 34.8; 35.5 (>C<); 62.8; 59.2; 57.1 (-CH₂-); 111.7 (-CH=); 128.9; 145.0; 149.6; 154.4; 159.6 (>C=); 212.3 (C=O). Найдено (%): С, 84.42; Н, 9.89. С₂₀H₂₈O. Вычислено (%): С, 84.45; Н, 9.92.



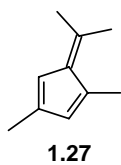
1.25

2(3),4,4,8,8-Пентаметил-1,4,5,6,7,8-гексагидро-6-азуленон (1.25). По методике, использованной для синтеза **1.23**, из смеси метилциклопентадиена (20 мл, 0.2 моль), форона (20.7 г, 0.15 моль) и порошка KOH (30 г, 0.54 моль) в 200 мл DME, после перегонки в вакууме (т. кип. = 73-85 °С / 0.1 мм. рт. ст.), получено 11.2 г (25.7%) продукта в виде желтого масла. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.20 (с, 6H); 1.22 (с, 6H); 2.00 (с, 3H); 2.62 (с, 2H); 2.67 (с, 2H); 2.97 (с, 2H); 6.09 (с, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 30.3; 31.4; 34.2; 34.4; 46.5; 57.3; 57.4; 57.9; 128.8; 140.9; 142.8; 145.0; 211.7. Найдено (%): С, 82.60; Н, 10.10. С₁₅H₂₂O. Вычислено (%): С, 82.52; Н, 10.16.



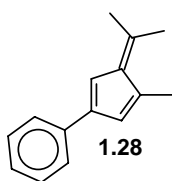
2-Трет-бутил-4,4,8,8-тетраметил-1,4,5,6,7,8-гексагидро-6-азуленон

(1.26). По методике, использованной для синтеза 1.23, из смеси трет-бутилциклопентадиена (14.6 мл, 0.12 моль), форона (16.5 г, 0.12 моль) и порошка КОН (18 г, 0.32 моль) в 100 мл DME, после перегонки в вакууме (т. кип. = 97-100 °С / 0.1 мм.рт.ст.) получено 10.36 г (33.5%) продукта в виде оранжевого кристаллического вещества, т. пл. = 56-57 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.14 (с, 9H); 1.20 (с, 6H); 1.21 (с, 6H); 2.59 (с, 2H); 2.64 (с, 2H); 2.98 (с, 2H); 6.04 (с, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 30.3; 30.7; 31.4 ; 32.9; 34.2; 34.4; 41.5; 57.4; 57.9; 124.9; 142.3; 144.3; 155.0; 211.8. Найдено (%): С, 82.94; Н, 10.76. С₁₈Н₂₈О. Вычислено (%): С, 83.02; Н, 10.84.



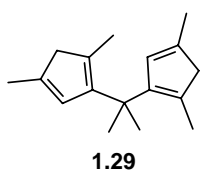
1,3,6,6-Тетраметилфульвен (1.27). Смесь 1,3-диметилциклопентадиена (17.2 г, 183 ммоль), ацетона (16.12 мл, 219 ммоль) и пирролидина (18.16 мл, 219 ммоль) в 150 мл EtOH перемешивали при комнатной температуре в течение 3 суток. К полученной смеси прибавили 5% раствор NH₄Cl (300 мл), проэкстрагировали гексаном (4×80 мл).

Объединенные органические фракции промыли водой, удалили растворители при пониженном давлении, остаток перегнали (т. кип. 90-98 °С / 20-25 мм. рт.), получив 11.5 г (47%) продукта в виде оранжевого масла. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.97 (уш.с, 3H); 2.14 (с, 3H); 2.16 (с, 3H); 2.22 (д, 3H); 6.02 (м); 6.07 (м).



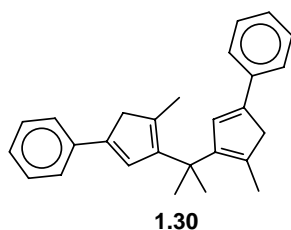
1,6,6-Триметил-3-фенилфульвен (1.28). Получено аналогично 1.27. Время реакции 24 ч. Выход продукта 74% (желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 42 °С, т. кип.60-80 °С / 0.5 мм.рт.ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 2.22 (с, 3H); 2.25 (с, 3H); 2.27 (д, 3H); 6.62 (м, 1H); 6.82 (м, 1H); 7.2 (м); 7.32 (м); 7.62 (м) {5H,

C_{Ph}-H}.



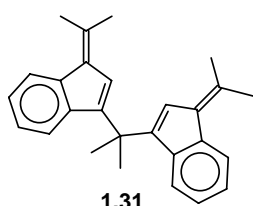
1-[1-(2,4-диметил-1,3-циклопентадиенил)-1-метилэтил]-2,4-диметил-1,3-

циклопентадиен (1.29). К раствору EtONa (2.2 г, 0.032 моль) в DMF (50 мл) в атмосфере аргона при комнатной температуре прибавили раствор 1,3-диметилциклопентадиена (3.52 мл, 0.032 моль) в DMF (10 мл), через 20 мин. в полученную смесь быстро влили 1,3,6,6-тетраметилфульвен (3.55 г, 0.026 моль), после чего смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. По окончании реакции смесь вылили в раствор NH₄Cl (100 мл), органическую фазу проэкстрагировали гексаном (3×50 мл), объединенные органические фазы промыли водой (5×100 мл), высушили над MgSO₄ и упарили, остаток перегнали в вакууме (т. кип. ~ 80 °С / 0.1-0.5 мм. рт. ст.), получив 2.38 г (40%) продукта в виде желтого вязкого масла. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 20 °С, δ, м. д.): 1.24 (с); 1.33 (с) {6H, >C(CH₃)₂}; 1.75-2.15 (гр.с. и уш.с., 12H, =C(CH₃)₂-); 5.4 (уш.с); 6.2 (уш.с) {2H, -CH=}; 2.8 (уш.с), 2.9 (уш.с) {4H, -CH₂-}. Найдено (%): С, 89.33; Н, 10.67. С₁₇Н₂₄. Вычислено (%): С, 89.41; Н, 10.59.



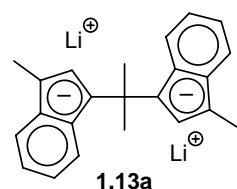
1.30

1-{3-Метил-4-[1-метил-1-(2-метил-4-фенил-1,3-циклопентадиенил)-этил]-1,3-циклопентадиенил}бензол (1.30). Получено аналогично **1.29**, реакцией 1-метил-3-фенилциклопентадиена (3.5 г, 0.022 моль), и 1,6,6-триметил-3-фенилфульвена (4.4 г, 0.022 моль) в присутствии EtONa (1.5 г, 0.022 моль) в ДМФА (50 мл). Остаток, полученный после стандартной обработки реакционной смеси, перекристаллизовали из 15 мл гексана, получив 1.2 г (16%) соединения **1.30** в виде желтых кристаллов. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.5-1.94 (гр.с., 12H, $-\text{CH}_3$); 3.35 (с); 3.36 (с); 3.50 (с) {4H, $>\text{CH}_2$ }; 6.64 (с); 6.65 (с); 6.93 (с) {2H, $=\text{CH}$ }; 7.16 (м); 7.3 (м); 7.5 (м) {10H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}$ }. Найдено (%): С, 91.88; Н, 8.12. $\text{C}_{27}\text{H}_{28}$. Вычислено (%): С, 91.99; Н, 8.01.



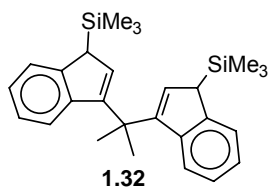
1.31

1-(1-Метилэтилиден)-3-{1-метил-1-[1-(1-метилэтилиден)-1H-инден-3-ил]этил}-1H-инден (1.31). К суспензии порошка KOH (8 г) в DME (100 мл) при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. прибавили инден (11.8 мл, 100 ммоль). Смесь нагрели до кипения, в течение 1 ч прибавили ацетон (30 мл, 400 ммоль) и продолжали перемешивание при кипячении в течение 4 часов. Полученную смесь охладили, добавили 200 мл воды и 100 мл эфира. Образовавшийся осадок отделили фильтрованием, промыли водой (100 мл), эфиром (2×50 мл) и высушили в вакууме, получив 12.5 г (71%) продукта в виде бледно-желтого порошка. Пригодные для рентгеноструктурного исследования кристаллы получили медленным упариванием раствора **1.31** в CHCl_3 . Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.77 (с, 6H, $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.34 (с, 6H); 2.42 (с, 6H) $\{\text{C}(\text{CH}_3)_2\}$; 6.84 (с, 2H); 6.94 ("тд", 2H); 7.04 ("тд", 2H); 7.27 ("д", 2H); 7.68 ("д", 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 22.9; 25.0; 27.5; 28.5; 121.0; 122.0; 123.0; 124.1; 125.4; 135.2; 137.0; 140.3; 142.9; 148.0. Найдено (%): С, 91.95; Н, 8.05. $\text{C}_{27}\text{H}_{28}$. Вычислено (%): С, 91.99; Н, 8.01.

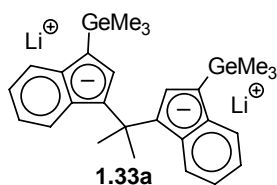


1.13a

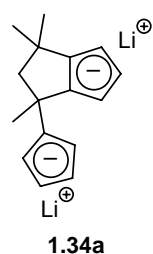
1-Метил-3-[1-метил-1-(1-метил-1H-инден-3-ил)этил]-1H-инден, дилитиевое производное (1.13a) алкилированием. Дилитиевое производное **1.7a** (10.2 г, 35.9 ммоль, получено взаимодействием бис-инденильного соединения с BuLi в эфире с последующим фильтрованием осадка) суспендировали в THF (50 мл). Смесь охладили до -40 °С и прибавили CH_3I (5 мл, 80 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, вылили в 100 мл воды, добавили 100 мл эфира. Органический слой отделили, растворители удалили при пониженном давлении. Высушенный в вакууме остаток растворили в смеси эфир (100 мл) - THF (10 мл), охладили до -20 °С и прибавили раствор BuLi (2.2M в гексане, 33 мл, 73 ммоль). Образовавшийся осадок отделили фильтрованием, промыли эфиром (320 мл) и высушили в вакууме. Выход 12.3 г (71%).



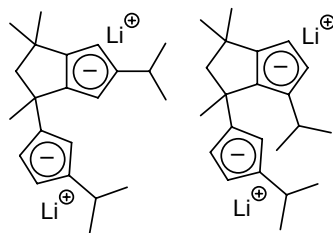
Триметил(3-{1-метил-1-[1-(триметилсилил)-1*H*-инден-3-ил]этил}-1*H*-инден-1-ил)силан (1.32). К охлажденной до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ суспензии **1.7a** (8.77 г, 30.9 ммоль) в эфире (100 мл) при перемешивании прибавили Me_3SiCl (10 мл, 83 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, профильтровали. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток (желтое масло) высушили в вакууме. Выход 12.8 г (99%). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): 0.168; 0.197 (оба с, 18H); 1.93; 1.96 (оба с, 6H); 3.62; 3.66 (оба уш. с., 2H); 6.80; 6.81 (оба с, 2H); 7.18 (м); 7.55 (м) {8H}. Найдено (%): С, 77.44; Н, 8.64. $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{Si}_2$. Вычислено (%): С, 77.81; Н, 8.71.



Триметил(3-{1-метил-1-[1-(триметилгермил)-1*H*-инден-3-ил]этил}-1*H*-инден-1-ил)герман, дилитиевое производное (1.33a). К охлажденной до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ суспензии **1.7a** (5.25 г, 18.5 ммоль) в эфире (100 мл) при перемешивании прибавили Me_3GeCl (6.1 г, 40 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, органический слой отделили, охладили до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и обработали 2М раствором BuLi в пентане (20 мл, 40 ммоль). Образовавшийся осадок отделили, промыли эфиром (3×30 мл) и высушили. Выход 9.1 г (95%). Спектр ЯМР ^1H (THF-d_8 , δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 0.34 (с, 18H); 2.00 (с, 6H); 6.81 (с, 2H); 6.27 (м, 4H); 7.40 (м, 2H); 7.63 (м, 2H).

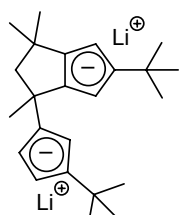


3-(1,3-Циклопентадиен-1-ил)-1,1,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидропентален, дилитиевое производное (1.34a). К охлажденному до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору 6,6-диметилфульвена (21.2 г, 200 ммоль) в THF (200 мл) прибавили 3.1 г (20 ммоль) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$. Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 8 часов. Полученный раствор вылили в 200 мл 5% водного NH_4Cl , проэкстрагировали эфиром (3×100 мл), органический слой отделили, растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перегнали (т. кип. $95\text{-}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 0.05 мм. рт. ст.), Полученные 13.2 г (62%) содержащего примеси продукта растворили в эфире (200 мл), к полученному раствору при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ прибавили раствор $n\text{-BuLi}$ (115 мл, 2.2М в пентане). Образовавшийся бесцветный мелкокристаллический осадок отделили и высушили в вакууме. Выход 8.9 г (64%). Спектр ЯМР ^1H (THF-d_8 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): 1.21 (с, 3H); 1.29 (с, 3H); 1.74 (с, 3H); 2.16 (д, 1H, $J = 12.5$); 2.86 (д, 1H, $J = 12.5$); 5.10 (м, 1H); 5.21 (м, 1H); 5.47 (м, 1H); 5.68 (м, 2H); 5.68 (м, 2H).



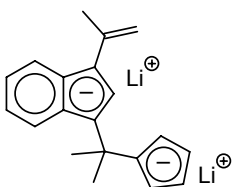
1.35a

5-Изопропил-3-(3-изопропил-1,3-циклопентадиен-1-ил)-1,1,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидропентален, дилитиевое производное (1.35a). Получено аналогично **1.34**. Т. кип. 120 °С / 0.05 мм. рт. ст., выход 55% после перегонки, выход дилитиевого производного 82%. Спектр ЯМР ^1H (THF- d_8 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.11-1.13 (4 д, 12H); 1.21-1.24 (4 с, 6H); 1.52 (с); 1.62 (с) {3H}; 2.03; 2,84 (оба д, 2H, $J = 12$); 2.73 (септ., 2H); 5.00-5.25 (группы м, 5H).



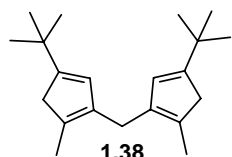
1.36a

5-Трет-бутил-3-(3-трет-бутил-1,3-циклопентадиен-1-ил)-1,1,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидропентален, дилитиевое производное (1.36a). Получено аналогично **1.34**. Т. кип. 125-140 °С / 0.05 мм. рт. ст., выход 72% после перегонки, выход дилитиевого производного 80%. Спектр ЯМР ^1H (THF- d_8 , 20 °С, δ , м. д.): 1.18 (с, 9H); 1.19 (с, 9H); 1.23 (с, 3H); 1.26 (с, 3H); 1.50 (с, 3H); 2.00 (д, 1H); 2.88 (д, 1H) { $J = 12.6$ }; 5.03 (уш. с., 1H); 5.29 (с, 1H); 5.37 (уш. с., 1H); 5.56 (уш. с., 1H); 5.69 (уш. с., 1H).



1.37a

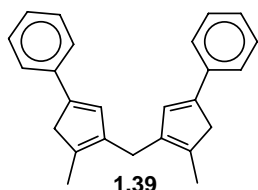
1-(Пропен-2-ил)-3-[(1-метил-1,3-циклопентадиен-1-ил)пропил]-1H-инден, дилитиевое производное (1.37a). К охлажденному до 0 °С раствору 1-(1-метилэтилиден)-1H-индена (15.6 г, 100 ммоль) в THF (100 мл) прибавили 15.5 г (100 ммоль) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$. Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 1 час, затем вновь охладили до 0 °С и в течение 2 часов прибавили 6,6-диметилфуэвен (12.7 г, 120 ммоль). Смесь перемешивали 6 часов. Полученный раствор вылили в 200 мл 5% водного NH_4Cl , проэкстрагировали эфиром (3×100 мл), органический слой отделили, растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перегнали (т. кип. ~150 °С / 0.02 мм. рт. ст.), Полученные 13.4 г (51%) содержащего примеси продукта растворили в эфире (200 мл), к полученному раствору при -20 °С прибавили раствор $n\text{-BuLi}$ (115 мл, 2.2M в пентане). Образовавшийся бесцветный мелкокристаллический осадок отделили и высушили в вакууме. Выход 11.0 г (78%). Спектр ЯМР ^1H (THF- d_8 , 20 °С, δ , м. д.): 1.78 (с, 6H); 2.11 (с, 3H); 4.16 (м, 1H); 4.76 (м, 1H) 5.40 (т, 2H); 6.24 (т, 1H); 6.32 (м, 2H); 7.55 (м, 2H).



1.38

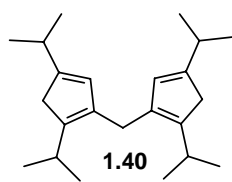
4-(Трет-бутил)-2-[[4-(трет-бутил)-2-метил-1,4-циклопентадиенил]-метил]-1-метил-1,3-циклопентадиен (и изомеры по положению двойной связи) (1.38). К раствору этилата натрия (1.75 г, 26 ммоль) в DMF (50 мл) в атмосфере аргона при комнатной температуре прибавили раствор 1-метил-3-(трет-бутил)циклопентадиена-1,3 (7.0 г, 52 ммоль) в DMF (20 мл); полученную реакционную смесь дегазировали при пониженном давлении, нагрели до 40 °С и быстро прибавили формалин (1.91 мл 37% водного р-ра, 26 ммоль), после чего смесь перемешивали при комнатной темпера-

туре в течение 1 ч. По окончании реакции смесь вылили в раствор NH_4Cl (100 мл), органическую фазу проэкстрагировали CH_2Cl_2 (4×30 мл), объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO_4 и упарили. Полученное масло перегнали в вакууме (т.кип. 120-140 °C / 0.5 мм. рт. ст.), получив 4.61 г (63%) **1.38** в виде желтого вязкого масла. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 20 °C, δ , м. д.): 1.1-1.3 (гр.с., 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.80-1.95 (гр.с., 6H, $-\text{CH}_3$); 2.70 (уш.с); 2.73 (уш.с); 2.85 (уш.с); 2.90 (уш.с) {4H, $-\text{CH}_2-$ }; 3.3 (уш.с, 2H, $-\text{CH}_2-$ мостик); 5.98 (уш.с); 6.08 (уш.с); 6.14 (уш.с) {2H, $=\text{CH}-$ }. Найдено (%): C, 88.69; H, 11.31. $\text{C}_{21}\text{H}_{32}$. Вычислено (%): C, 88.66; H, 11.34.


1.39

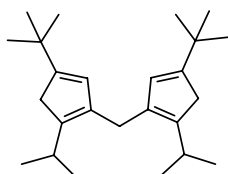
1-[4-Метил-3-[(2-метил-4-фенил-1,4-циклопентадиенил)метил]-1,3-циклопентадиенил]бензол (и изомеры по положению двойной связи) (**1.39**). Получено аналогично **1.38**: смесь 1-метил-3-фенилциклопентадиена (3.9 г, 25 ммоль), этилата натрия (0.85 г, 13 ммоль) и формалина (0.93 мл

37% водного р-ра, 13 ммоль) в DMF (30 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Остаток, полученный после обработки реакционной смеси, очистили методом колоночной хроматографии (силикагель, элюент - гексан/ CH_2Cl_2 в соотношении 4:1), отделяя фракцию с интенсивной желто-зеленой флуоресценцией (в УФ-диапазоне); после удаления растворителя было получено 1.74 г (43%) соединения **39** в виде желтой стеклоподобной массы. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 2.03-2.15 (гр. уш. с., 6H, $-\text{CH}_3$); 3.28 (уш.с); 3.35 (уш.с) {4H, $-\text{CH}_2-$ }; 3.32 (уш.с); 3.40 (уш.с); 3.46 (уш.с) {2H, $-\text{CH}_2-$ мостик}; 6.67 (уш.с); 6.68 (уш.с); 6.71 (уш.с) {2H, $=\text{CH}-$ }; 7.1-7.5 (гр.м., 10H, $-\text{Ph}$). Найдено (%): C, 92.47; H, 7.53. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}$. Вычислено (%): C, 92.54; H, 7.46.

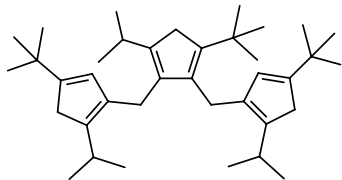

1.40

2-[(2,4-Диизопропил-1,4-циклопентадиенил)метил]-1,4-диизопропил-1,3-циклопентадиен (и изомеры по положению двойной связи) (**1.40**).

Получено аналогично **1.38**: смесь 1,3-диизопропил-1,3-циклопентадиена (7.39 г, 50 ммоль), этилата натрия (1.67 г, 25 ммоль) и формалина (1.83 мл 37% водного р-ра, 25 ммоль) в DMF (75 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученное после обработки реакционной смеси масло перегнали в вакууме (т. кип. 120-145 °C / 0.5~1 мм. рт. ст.), получив 2.24 г (29 %) **40** в виде коричневого вязкого масла. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 20 °C, δ , м. д.): 0.9-1.1 (м, 24H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.4-2.5 (м); 2.8-2.9 (м) {4H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ }; 2.52 (уш.с); 2.66 (уш.с); 2.75 (уш.с) {4H, $-\text{CH}_2-$ }; 3.15 (уш.с); 3.20 (уш.с); 3.26 (уш.с) {2H, $-\text{CH}_2-$ мостик}; 5.62 (уш.с); 5.76 (уш.с); 5.95 (уш.с), {2H, $-\text{CH}=\text{}$ }. Найдено (%): C, 88.43; H, 11.57. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}$. Вычислено (%): C, 88.39; H, 11.61.

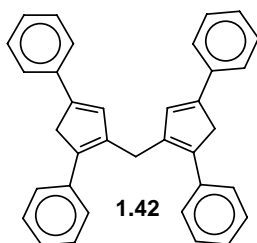


1.41



1.43

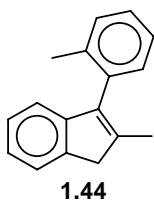
1-(Трет-бутил)-2-[[2-(трет-бутил)-4-изопропил-1,4-циклопентади-енил]метил]-4-изопропил-1,3-циклопентадиен (и изомеры по положению двойной связи) (**1.41**). Получено аналогично **1.38**: смесь 1-(*трет*-бутил)-3-изопропилцикло-пентадиена (20 г, 122 ммоль), этилата натрия (4.15 г, 61 ммоль) и формалина (4.54 мл 37% водного р-ра, 61 ммоль) в DMF (150 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 20 ч. Полученное после стандартной обработки реакционной смеси масло с осадком перекристаллизовали из 10 мл гексана, получив 6.35 г (30.2%) **1-(трет-бутил)-2,3-ди[4-(трет-бутил)-2-изопропил-1,3-циклопентадиенил]метил-4-изопропил-1,3-циклопентадиена** (**1.43**) в виде белого кристаллического порошка, т. пл. 125 °С. Маточный раствор упарили и перегнали в вакууме (т. кип. 140-180 °С / 0.5-1 мм. рт. ст.), получив 12.1 г (58%) соединения **1.41** в виде желтого вязкого масла. **1.41**: Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.06-1.15 (гр. с. и д., 30H, $-\text{CH}_3$); 2.76 (уш.с); 2.77 (уш. с); 2.85 (уш. с) $\{\Sigma=4\text{H}, -\text{CH}_2-\}$; 2.92-2.98 (гр. септ, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.18 (уш.с.); 3.23 (уш. с.); 3.27 (уш. с.) $\{2\text{H}, -\text{CH}_2\text{-мостик}\}$; 5.82 (уш. с); 5.86 (уш. с); 6.4 ("д"), $\{2\text{H}, =\text{CH}-\}$; Найдено (%): С, 88.19; Н, 11.81. $\text{C}_{25}\text{H}_{40}$. Вычислено (%): С, 88.16; Н, 11.84. **1.43**: Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 20 °С, δ , м. д.): 1.20 (д, 6H); 1.23 (д, 6H); 1.25 (д, 6H) $\{-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}$; 1.21 (с, 9H); 1.22 (с, 9H); 1.32 (с, 9H) $\{-\text{C}(\text{CH}_3)_3\}$; 2.97 (с, 2H); 2.98 (с, 2H); 3.08 (с, 2H), $\{-\text{CH}_2\text{-Ср-кольцо}\}$; 2.98-3.07 (гр. септ., 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.52 (с, 2H); 3.75 (с, 2H) $\{-\text{CH}_2\text{-мостик}\}$; 6.31 (с, 1H), 6.35 (с, 1H) $\{-\text{CH}=\}$; Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 20 °С, δ , м. д.): 22.4; 24.7; 26.3 ($>\text{C}<$); 22.4; 22.5; 23.6; 30.96; 31.0; 31.3 ($-\text{CH}_3$), 27.4, 26.5 ($-\text{CH}<$); 30.0; 33.1; 32.2 ($>\text{C}<$); 33.2; 33.9; 39.2; 42.1; 42.3 ($-\text{CH}_2-$); 123.1; 123.2 ($=\text{CH}-$); 134.3; 134.5; 137.9; 139.3; 143.9; 144.4; 144.7; 145.5; 156.2; 156.3 ($=\text{C}<$). Найдено (%): С, 88.28; Н, 11.72. $\text{C}_{38}\text{H}_{60}$. Вычислено (%): С, 88.30; Н, 11.70.



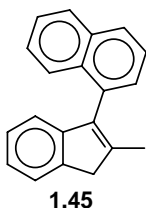
1.42

1-{2-[(2,4-Дифенил-1,4-циклопентадиенил)метил]-4-фенил-1,3-циклопентадиенил}бензол (и изомеры по положению двойной связи) (**1.42**). Получено аналогично **1.38**: смесь 1,4-дифенил-1,3-циклопентадиена (9.97 г, 46 ммоль), этилата натрия (1.55 г, 23 ммоль) и формалина (1.7 мл 37% водного р-ра, 23 ммоль) в DMF (20 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 3 дней. Полученный после стандартной обработки реакционной смеси твердый остаток очистили и отделили от исходного 1,4-дифенилциклопентадиена методом колоночной хроматографии (силикагель, гексан/ CH_2Cl_2 в соотношении 4:1), выделив после перекристаллизации из 40 мл гексана 1.83 г (18%) соединения **1.42** в виде голубоватых кристаллов, т. пл. 147-148 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.):

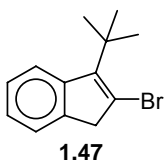
3.89 (с, 4Н, -CH₂-); 3.92 (с, 2Н, -CH₂- мостик); 6.9 (с, 2Н, -CH=); 7.2-7.6 (гр.м., 20Н, Ph). Найдено (%): С, 93.67; Н, 6.33. С₃₅H₂₈. Вычислено (%): С, 93.71; Н, 6.29.



2-Метил-3-(орто-толил)-1Н-инден (1.44). К 1М раствору орто-толиллития (75.4 мл, 75.4 ммоль) в диэтиловом эфире в атмосфере аргона при охлаждении до 0 °С по каплям прибавили раствор 2-метил-1-инданона (10 г, 69 ммоль) в 20 мл Et₂O, после чего охлаждение убрали, нагрели смесь до кипения и кипятили в течение 3.5 ч. Затем к смеси медленно, маленькими порциями прибавили воду (10 мл) и 5% HCl до нейтральной реакции. Органическую фазу отделили, водную проэкстрагировали Et₂O (2×50 мл), объединенные органические фазы высушили над MgSO₄ и упарили до 100 мл. К полученному раствору прибавили 0.3 г п-толуолсульфокислоты и кипятили в течение 40 мин. Затем реакционную смесь промыли водой (3×50 мл), высушили над MgSO₄, упарили и перегнали в вакууме (т. кип. 110-123 °С / 0.5 мм. рт. ст.), получив 10 г (66%) соединения **1.44** в виде желтого прозрачного масла. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 2.0 (с, 3Н, -CH₃); 2.18 (с, 3Н, -CH₃, орто-толил); 3.45 (1Н), 3.53 (1Н) {AB, дд, -CH₂-, J = 20}; 6.9 (м); 7.12-7.36 (гр. м); 7.46 (м, {8Н, Ar}. Найдено (%): С, 92.73; Н, 7.27. С₁₇H₁₆. Вычислено (%): С, 92.68; Н, 7.32.

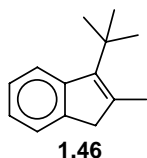


1-(2-Метил-1Н-3-инденил)нафталин (1.45). Получено аналогично **1.44**: из 2-метил-1-инданона (10.95 г, 75 ммоль) и 0.9М эфирного раствора нафтиллития (100 мл, 90 моль), после перегонки в вакууме (т. кип. 155-165 °С / 0.5 мм. рт. ст.) было получено 8.67 г (45%) соединения **1.45** в виде желтого стеклоподобного вещества. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.7 (с, 3Н, -CH₃); 3.53 (1Н); 3.64 (1Н) {AB, дд, -CH₂-, J_{AB} = 22.8}; 6.8-7.9 (гр.м., 11Н, C_{Ar}-H). Найдено (%): С, 93.76; Н, 6.24. С₂₀H₁₆. Вычислено (%): С, 93.71; Н, 6.29.

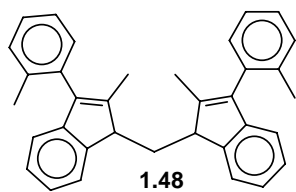


2-Бром-3-(трет-бутил)-1Н-инден (1.47). К охлажденному до -40 °С раствору 1-(трет-бутил)-1Н-индена (15.15 г, 88 ммоль) в CH₂Cl₂ (100 мл) при перемешивании по каплям прибавили Br₂ (4.48 мл, 88 ммоль) до прекращения обесцвечивания раствора. Охлаждение убрали, прибавили раствор Et₃N (12.2 мл, 88 ммоль) в CH₂Cl₂ (15 мл), полученной реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, кипятили при перемешивании в течение 15 мин, охладили до комнатной температуры и вылили в 200 мл 10% раствора H₃PO₄. Органическую фазу отделили, водную проэкстрагировали CH₂Cl₂ (2×80 мл), объединенные органические фазы промыли: водой (3×100 мл), 10% H₃PO₄ (100 мл), водой (1×100 мл); высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток перегнали в вакууме (т. кип. 140-147 °С / 10-12 мм. рт. ст.), получив 14.6 г (66%) **1.47**, в виде желтой подвижной жидкости. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.54 (с, 9Н, -C(CH₃)₃); 3.58 (с, 2Н, -CH₂-); 7.13 (м); 7.22 (м); 7.32 (м); 7.65 (м) {4Н, C_{Ar}-H}. Найдено (%): С, 62.13; Н, 6.05; Br, 31.82. С₁₃H₁₅Br. Вычислено

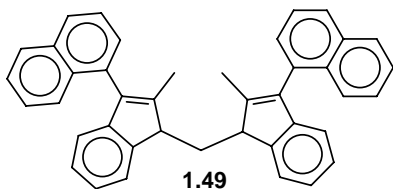
(%): С, 62.17; Н, 6.02; Вг, 31.81.



3-(*трет*-Бутил)-2-метил-1H-инден (1.46). К раствору MeMgI (приготовленному из Mg (3.74 г, 154 ммоль) и CH_3I (9.45 г, 150 ммоль) в 100 мл эфира) при комнатной температуре прибавили 0.75 г $\text{Ni}[\text{dppp}]\text{Cl}_2$, затем прилили раствор соединения **47** (15.47 г, 62 ммоль) в 50 мл эфира и кипятили полученную смесь 5 ч, после чего, не прекращая нагревания, прибавили еще 0.5 г $\text{Ni}[\text{dppp}]\text{Cl}_2$ и продолжили кипячение в течение 4 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, вылили в 200 мл 10% раствора HCl , органическую фазу отделили, водную фазу проэкстрагировали эфиром (3×50 мл), объединенные органические фазы промыли водой (3×100 мл), высушили над MgSO_4 и упарили. Остаток перегнали в вакууме водоструйного насоса (т. кип. 100-125 °С / 10-12 мм. рт. ст.), получив смесь **1.46** и 1-(*трет*-бутил)-1H-индена в соотношении 2:1. Эту смесь прибавили к суспензии KOH (3.5 г) в DME (50 мл), перемешивали 20 мин. при комнатной температуре, затем нагрели до кипения и прибавили бензофенон (11.2 г, 62 ммоль). Через 1 час перемешивания при кипячении смесь охладили до комнатной температуры, вылили в водный раствор NH_4Cl (150 мл); органическую фазу отделили, водную проэкстрагировали Et_2O (4×50 мл), объединенные органические фазы промыли водой (2×80 мл), высушили над MgSO_4 и упарили. Полученный остаток разделяли методом колоночной хроматографии (элюент - гексан), получив после упаривания растворителя 6.7 г (58%) соединения **1.46** в виде светло-желтого масла. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.10 (с, 9H), 1.51 (с, 9H) $\{-\text{C}(\text{CH}_3)_3\}$. 2.20 (с, 3H), 2.30 (с, 3H) $\{-\text{CH}_3\}$; 3.1 (уш.с., 1H, $-\text{CH}<$); 3.3 (с., 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.5 (уш.с., 1H, $-\text{CH}=\text{}$); 7.04-7.65 (гр.м., 8H, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$); Найдено (%): С, 90.21; Н, 9.79. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$. Вычислено (%): С, 90.26; Н, 9.74.

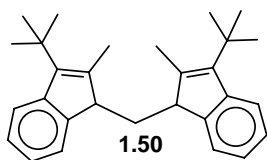


2-Метил-1-[2-метил-3-(*орто*-толил)-1H-1-инденил]метил-3-(*орто*-толил)-1H-инден (1.48). Получено аналогично **1.38**: смесь **1.44** (9.74 г, 44 ммоль), $^t\text{BuOK}$ (2.5 г, 22 ммоль) и формалина (1.65 мл 37% водного р-ра, 22 ммоль) в DMF (100 мл) перемешивали при нагревании на водяной бане (80-85 °С) в течение 8 ч. Полученное после стандартной обработки реакционной смеси коричневое масло очистили методом колоночной хроматографии (элюент - гексан), выделив после удаления растворителей 7.09 г (71%) соединения **1.48** в виде желтого масла. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 3.85 (м, 2H, $>\text{CH}-$ инденильного кольца); 1.26 (с, 6H, $-\text{CH}_3$ инденильного кольца); 2.20 (с, 6H, $-\text{CH}_3$ толил); 2.65 (д, 2H, $>\text{CH}_2$ мостик); 6.8-7.5 (гр.м, 16H, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$);. Найдено (%): С, 92.81; Н, 7.19. $\text{C}_{35}\text{H}_{32}$. Вычислено (%): С, 92.87; Н, 7.13.



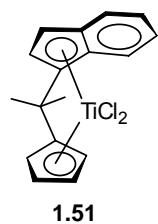
1-(2-Метил-1-[2-метил-3-(1-нафтил)-1H-1-инденил]метил-1H-3-инденил)-нафталин (1.49) (смесь изомеров по положению двойной связи). Получено аналогично **1.38**: смесь **1.45** (5.87 г, 23 ммоль), этилата натрия (0.78 г, 11.5 ммоль) и формалина (0.85

мл 37% водного р-ра, 11.5 ммоль) в DMF (60 мл) перемешивали при нагревании на водяной бане (80-85 °С) в течение 8.5 ч. Полученный после стандартной обработки реакционной смеси остаток очистили методом колоночной хроматографии (элюент - смесь бензола с гексаном в соотношении 1:10), выделив после упаривания раствора 2.3 г (38%) соединения **1.49** в виде твердого стеклоподобного вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.8-2.4 (гр.м, $-\text{CH}_3$). 4.0-4.3 (м, $>\text{CH}-$ и $-\text{CH}_2-$ мостик); 6.80-8.05 (гр.м., $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$); Найдено (%): С, 93.78; Н, 6.22. $\text{C}_{41}\text{H}_{32}$. Вычислено (%): С, 93.85; Н, 6.15.



3-(трет-Бутил)-1-[3-(трет-бутил)-2-метил-1H-1-инденил]метил-2-метил-1H-инден (смесь изомеров по положению двойной связи) (**1.50**).

Получено аналогично **1.38**: смесь **1.46** (6.0 г, 32 ммоль), этилата натрия (1.1 г, 16 ммоль) и формалина (1.2 мл 37% водного р-ра, 16 ммоль) в DMF (60 мл) перемешивали при нагревании на водяной бане (80-85 °С) в течение 2 ч. Полученное после обычной обработки реакционной смеси масло перегнали в вакууме (т. кип. 180 °С / 0.1 мм. рт. ст.), выделив 3.51 г (57%) соединения **1.50** в виде желтого масла. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.0 (с, 18H, ^tBu); 2.12 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); 3.08 (уш.с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 3.62 (уш.с, 2H, $>\text{CH}-$); 7.01 (м); 7.12 (м); 7.21 (м); 7.45 (м) {8H, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ }; Найдено (%): С, 92.62; Н, 7.38. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$. Вычислено (%): С, 92.68; Н, 7.32.

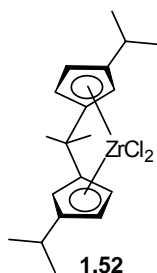


[μ -1-Метилэтилиден(η^5 -инден-1-ил)(η^5 -циклопентадиенил)дихлоротитан (IV)

(**1.51**). К охлажденному до -20 °С раствору **1.4** (4.56 г, 20.5 ммоль) в 100 мл Et_2O прибавили 22 мл 2.0М раствора $n\text{-BuLi}$ в пентане. Полученной суспензии дали нагреться до комнатной температуры, затем вновь охладили до -40 °С, обработали 9.89 г (45 ммоль) Me_2SnCl_2 , дали нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение 6 часов. Органический слой отделили, упарили и смешали с 50 мл толуола. Смесь

охладили до -80 °С и прибавили 2.5 мл (20.5 ммоль) TiCl_4 . Смесь перемешивали 1 час, дав ей нагреться до комнатной температуры, и затем еще 1 час при 80 °С. Толуол удалили, остаток перекристаллизовали из ТГФ и промыли 3×20 мл эфира, выделив 3.61 г продукта. Выход 52%. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 30 °С, δ , м. д.): 1.97 (с, 3H); 2.24 (с, 3H); $\{-\text{CH}_3\}$; 5.57 (м, 2H); 6.66 (м, 2H) {циклопентадиенил}; 5.80 (д, 1H); 7.14 (д, 1H) $\{\text{C}_5$ кольцо индена}; 7.02 (м, 1H); 7.45 (м, 1H); 7.60 (м, 2H); $\{\text{C}_6$ кольцо индена}. Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , 30 °С, δ , м. д.): 25.3; 26.0 $\{-\text{CH}_3\}$; 39.0 ($>\text{C}<$); 99.9; 111.8; 120.2; 136.6 $\{>\text{C}=\}$; 109.9; 112.0; 116.4; 125.0; 125.5; 127.1; 127.9; 128.6; 129.1;

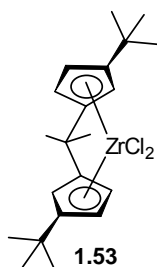
129.2 {-CH=}.



[μ -1-Метилэтилиденбис(η^5 -3-изопропилциклопентадиен-1-ил)]-

дихлороцирконий (IV) (1.52). К охлажденной до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ суспензии дилитиевого производного **1.8** (5.45 г, 20 ммоль) в 100 мл эфира быстро прибавили Et_3SnCl (12 г, 50 ммоль). Раствор отделили, эфир удалили, остаток добавили к суспензии ZrCl_4 (4.66 г, 20 ммоль) в 50 мл толуола. Полученную смесь перемешивали в течение 6 часов при $60\text{ }^\circ\text{C}$, толуол удалили, остаток очистили перекристаллизацией из эфира, выделив 6.06 г (72%) смеси *рац*- и *мезо*-форм (соотношение 1:1). Выход 72%.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 1.17; 1.24; 1.30; $\{\Sigma=6\text{H}, >\text{C}(\text{CH}_3)_2\}$; 1.15 (д); 1.16 (д); 1.37 (д); 1.39 (д) $\{\times 3\text{H}, -\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}$; 3.22 (септ); 3.29 (септ) $\{\times 1\text{H}, -\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2\}$; 5.02 (т); 5.12 (т); 5.24 (т); 5.38 (т); 6.41 (тд); 6.48 (тд) $\{\times 1\text{H}, \text{C}_5\text{ кольцо}\}$.



[μ -1-метилэтилиденбис(η^5 -3-*трет*-бутилциклопентадиен-1-ил)]-

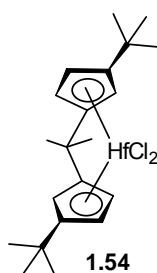
дихлороцирконий (IV) (1.53). Получено аналогично **1.52** из дилитиевого производного **1.9** (6.01 г, 20 ммоль) и ZrCl_4 (4.66 г, 20 ммоль) в толуоле, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 6 часов.

Удалением толуола и кристаллизацией из эфира получено 1.97 г *рац*-формы комплекса. Выход 22%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 1.30 (с, 18H, $-\text{CMe}_3$); 1.75 (с, 6H, $>\text{CMe}_2$); 5.52 (т, 2H); 5.67 (т, 2H); 6.44 (т, 2H) $\{\text{циклопентадиенильное кольцо}\}$. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 24.1 $\{>\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}$; 30.1 $\{-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}$; 33.1; 37.0 $\{>\text{C}<\}$; 118.9; 147.5 $\{>\text{C}=\}$; 102.4; 108.6; 120.5 $\{-\text{CH}=\}$.

$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$; 33.1; 37.0 $\{>\text{C}<\}$; 118.9; 147.5 $\{>\text{C}=\}$; 102.4; 108.6; 120.5 $\{-\text{CH}=\}$.

[μ -1-метилэтилиденбис(η^5 -3-*трет*-бутилциклопентадиен-1-ил)]-

дихлорогафний (IV) (1.54). Получено аналогично **1.52** из дилитиевого производного **1.9** Выход 18%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 1.38 (с, 18H, $-\text{CMe}_3$); 1.74 (с, 6H, $>\text{CMe}_2$); 5.44 (т, 2H); 5.58 (т, 2H); 6.39 (т, 2H); $\{\text{C}_5\text{ кольцо}\}$. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 24.2 $\{>\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}$; 30.1 $\{-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}$; 33.0; 37.0 $\{>\text{C}<\}$; 100.2; 106.2; 120.7 $\{-\text{CH}=\}$; 118.2; 145.5 $\{>\text{C}=\}$.

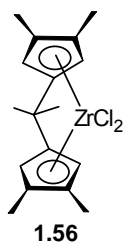


[μ -1-метилэтилиденбис(η^5 -3-триметилсилилциклопентадиен-1-

ил)]дихлороцирконий (IV) (1.55). К 3.45 г (20 ммоль) **1.1** (3.45 г, 20 ммоль) в 50 мл эфира при охлаждении до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ осторожно прибавили 18.2 мл (40 ммоль) 2.2М р-ра $n\text{-BuLi}$ в пентане. Полученной суспензии дали нагреться до комнатной температуры, затем снова охладили до и при охлаждении прибавили 6 мл (45 ммоль) Me_3SiCl .

Полученный р-р отделили от осадка, р-рители удалили, остаток обработали 18.2 мл р-ра $n\text{-BuLi}$. Из полученного дилитиевого производного и 4.63 г (19.9 ммоль) ZrCl_4 аналогично **1.52** получили 4.31 г *мезо*-формы комплекса. Выход 44%. Выделить *рац*-форму не удалось. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 0.27 (с, 18H, $-\text{SiMe}_3$); 1.76; 1.87; (с, $2\times 3\text{H}, >\text{CMe}_2$); 5.72 (т, 2H);

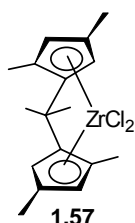
5.98 (т, 2H); 6.74 (т, J=2,8 Гц, 2H); {C₅ кольцо}.



[μ-1-Метилэтилиденбис(η⁵-3,4-диметилциклопентадиенил)]дихлороцирконий

(IV) (1.56). К раствору соединения **1.10** (1.02 г, 4.47 ммоль) в 20 мл эфира при охлаждении до -20 °С прибавили раствор н-бутиллития в гексане (1.6М, 11.5 мл, 8.94 ммоль). Образовавшемуся раствору дали нагреться до комнатной температуры. Поскольку из эфирного раствора соль не осаждалась, была проведена замена растворителя на гексан; выпавший осадок отделили декантацией, промыли гексаном и

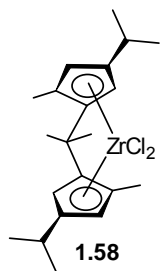
высушили в вакууме. Затем полученную дилитиевую соль **1.10a** растворили в 20 мл Et₂O, охладили до -60 °С и прибавили к ней Et₃SnCl (2.16 г, 10.7 ммоль, избыток). Образовавшийся раствор декантировали с осадка LiCl и упарили. Полученное желтое масло растворили в толуоле (20 мл) и прибавили ZrCl₄ (1.04 г, 4.47 ммоль). После чего реакционную смесь перемешивали 4 ч при 60 °С, а затем охладили до комнатной температуры (при этом начал образовываться желтый кристаллический осадок). Раствор упарили, удалив Et₃SnCl и толуол, остаток промыли эфиром (20 мл) и высушили в вакууме, получив 0.92 г (53%) комплекса **1.10** в виде зеленого кристаллического порошка. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 25 °С, δ, м. д.): 1.65 (с, 6H, >C(CH₃)₂ мостик); 2.1 (с, 12H, -CH₃); 5.25 (с, 4H, Cp-кольцо).



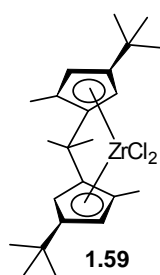
[μ-1-Метилэтилиденбис(η⁵-2,4-диметилциклопентадиенил)]дихлороцирконий

(IV) (1.57). К раствору соединения **1.29** (2.37 г, 10.38 ммоль) в 50 мл эфира при охлаждении до -20 °С прибавили раствор н-бутиллития в гексане (1.6М, 12.96 мл, 20.76 ммоль). Образовавшемуся раствору дали нагреться до комнатной температуры. Затем выпавший белый осадок отделили декантацией, промыли эфиром и высушили в вакууме. Полученное дилитиевое производное соединения **1.29a** при

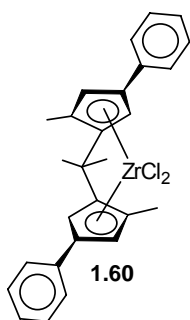
перемешивании быстро присыпали к охлаждаемой до -40 °С суспензии ZrCl₄ (2.42 г, 10.38 ммоль) в 80 мл смеси гексан/CH₂Cl₂ (4:1). Полученной реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры и оставили на ночь. На следующий день выпавший осадок LiCl отделили декантацией, маточный раствор упарили и произвели замену растворителя на эфир (80 мл), в результате чего выпал желтый осадок. Раствор слили с осадка, осадок промыли эфиром (40 мл) и высушили, получив 1.45 г (36%) смеси *рац*- и *мезо*-форм комплекса **1.57** в соотношении приблизительно 1:1. Дробной кристаллизацией разделить энантиомерные формы не удалось. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 25 °С, δ, м. д.): *рац*-**1.57**: 1.87 (с, 6H, >C(CH₃)₂ мостик); 2.09 (с, 6H); 2.18 (с, 6H) {-CH₃}; 5.33 (2H); 6.14 (2H) {дд, АВ-система Cp-кольца, J_{AB} = 2.6 Гц}; *мезо*-**1.57**: 1.76 (с, 3H); 2.05 (с, 3H) {>C(CH₃)₂ мостик}; 2.14 (с, 6H); 2.29 (с, 6H) {-CH₃}; 5.28 (2H); 5.97 (2H) {дд, АВ-система Cp-кольца, J_{AB} = 2.9 Гц}.


[μ -1-Метилэтилиденбис(η^5 -2-метил-4-(изопропил)циклопентадиен-ил)]дихлороцирконий (IV) (1.58).

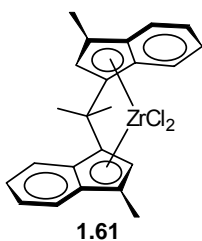
К раствору соединения **1.11** (6.08 г, 21.4 ммоль) в 60 мл эфира при охлаждении до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ прибавили раствор н-бутиллития в гексане (1.6М, 30 мл, 23.5 ммоль). Образовавшемуся бледно-желтому раствору дали нагреться до комнатной температуры. Поскольку из эфирного раствора соль не осаждалась, была проведена замена растворителя на гексан; выпавший осадок отделили декантацией, промыли гексаном и высушили в вакууме, получив 5.25 г (83%) дилитиевой соли в виде желтого кристаллического порошка. Часть полученного дилитиевого производного **1.11a** (1.68 г, 5.67 ммоль) при перемешивании быстро присыпали к охлаждаемой до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ суспензии ZrCl_4 (1.32 г, 5.67 ммоль) в 50 мл CH_2Cl_2 . Полученной реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, выпавший осадок LiCl отделили декантацией и произвели замену растворителя на гексан, в результате чего выпал желтый осадок. Раствор слили с осадка, осадок высушили, получив 0.68 г (27%) *мезо*-формы комплекса **1.58**. Маточный раствор немного упарили и оставили кристаллизоваться. Выпавшие через неделю желтые кристаллы отделили от маточника, промыли и высушили, получив 0.3 г (12%) *рац*-формы комплекса **1.58**. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): *рац*-**1.58**: 1.13 (д, 3H); 1.22 (д, 3H) $\{-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}$; 1.9 (с, 6H, $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ мостик); 2.13 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); 2.95 (септ., 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5.37 (2H); 6.21 (2H) $\{\text{дд, АВ-система Ср-кольца, } J_{\text{AB}} = 3.4\text{ Гц}\}$. *мезо*-**1.58**: 1.09 (д, 3H); 1.19 (д, 3H, $\{-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}$); 1.8 (с, 3H); 2.05 (с, 3H) $\{>\text{C}(\text{CH}_3)_2\}$ мостик}; 2.3 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); 3.1 (септ., 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5.44 (2H); 6.16 (2H) $\{\text{дд, АВ-система Ср-кольца, } J_{\text{AB}} = 3.2\text{ Гц}\}$.


[μ -1-Метилэтилиденбис(η^5 -2-метил-4-*трет*-бутилциклопентадиен-1-ил)]-

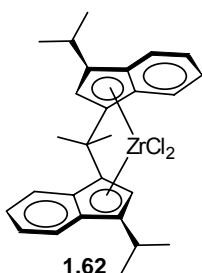
дихлороцирконий (IV) (1.59). Получено аналогично **1.52**. Выход 21% для *рац*-формы. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): *рац*-форма: 1.28 (с, 18H, $-\text{CMe}_3$); 1.91 (с, 6H, $>\text{CMe}_2$); 2.16 (с, 6H, $-\text{Me}$ в кольце); 5.51 (д, $J=3.0$, 2H); 6.29 (д, $J=3.0$, 2H); $\{\text{C}_5\text{ кольцо}\}$. *мезо*-форма: 1.23 (с, 18H, $-\text{CMe}_3$); 1.88; 2.01 (с, $2 \times 3\text{H}$, $>\text{CMe}_2$); 2.29 (с, 6H, $-\text{Me}$ в кольце); 6.08 (д, $J=3.0$, 2H); 5.65 (д, $J=3.0$, 2H); $\{\text{C}_5\text{ кольцо}\}$. Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): *рац*-форма: 24.2 $\{>\text{C}(\text{CH}_3)_2\}$; 30.1 $\{-\text{C}(\text{CH}_3)_3\}$; 33.0; 37.0; $\{>\text{C}<\}$; 100.2; 106.2; 120.7; $\{-\text{CH}=\}$; 118.2; 145.5; $\{>\text{C}=\}$.

[μ -1-Метилэтилиденбис(η^5 -2-метил-4-фенилциклопентадиенил)]дихлороцирконий (IV)


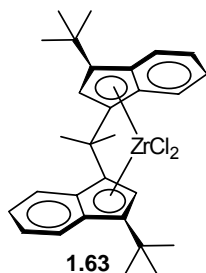
(1.60). К раствору соединения **1.30** (1.15 г, 3.26 ммоль) в 20 мл эфира при охлаждении до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ прибавили раствор *n*-бутиллития в гексане (2.32М, 3.1 мл, 7.17 ммоль, 10% избыток). Образовавшемуся бледно-желтому раствору дали нагреться до комнатной температуры. Поскольку из эфирного раствора соль не осаждалась, была проведена замена растворителя на гексан (20 мл); выпавший осадок отделили декантацией, промыли гексаном (2×25 мл) и высушили в вакууме, получив коричневый порошок. Полученное дилитиевое производное **1.30a** при перемешивании быстро присыпали к охлаждаемой до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ суспензии ZrCl_4 (0.76 г, 3.26 ммоль) в 20 мл смеси гексан/ CH_2Cl_2 (4:1). Полученной реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры и оставили на ночь. На следующий день выпавший осадок LiCl отделили декантацией, промыли, маточный раствор упарили и произвели замену растворителя на эфир (20 мл), в результате чего выпал желтый осадок. Раствор слили с осадка, осадок помыли эфиром (3×10 мл) и высушили, получив 1.05 г (63%) смеси *рац*- и *мезо*-форм комплекса **1.60** в соотношении 1.5:1 (по данным спектроскопии ^1H -ЯМР). Перекристаллизацией из Et_2O удалось выделить 0.13 г (8%) чистой *мезо*-формы комплекса **1.60**. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): *рац*-**1.60**: 2.04 (с, 6H, $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ мостик); 2.3 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); 5.91 (2H); 6.74 (2H) {дд, АВ-система Ср-кольца, $J_{\text{AB}} = 3$ Гц}; 7.25-7.46 (гр.м., 10H, C_{Ph} -H). *мезо*-**1.60**: 1.96 (с, 3H); 2.16 (с, 3H) $\{>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ мостик}; 2.45 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); 5.93 (2H); 6.55 (2H) {дд, АВ-система Ср-кольца, $J_{\text{AB}} = 3$ Гц}; 7.25-7.46 (гр.м., 10H, C_{Ph} -H).


[μ -1-Метилэтилиденбис(η^5 -3-метилинден-1-ил)]дихлороцирконий (IV)

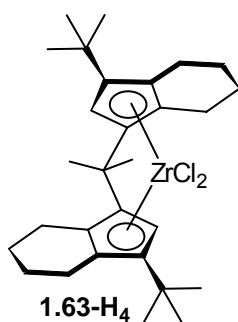
(1.61). К **1.68** (16 ммоль) в 50 мл толуола прибавили ZrCl_4 (3.5 г, 15 ммоль), полученную смесь перемешивали 40 ч при $80\text{ }^\circ\text{C}$. Толуол удалили, остаток промыли 3×50 мл эфира и высушили, получив 0.83 г комплекса в виде смеси *рац*- и *мезо*-форм (4:1). Выход 12%. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): *рац*-форма: 2.28 (с, 6H); 2.30 (с, 6H); 5.83 (с, 2H, C_5 кольцо); 6.96 (м, 2H); 7.22 (м, 2H); 7.42 (д, 2H); 7.64 (д, 2H) $\{\text{C}_6$ кольцо}. *мезо*-форма: 2.36 (с, 6H); 2.07; 2.67 (с, $2 \times 3\text{H}$, $>\text{CMe}_2$); 5.53 (с, 2H, C_5 кольцо); 6.84 (м, 2H); 7.06 (м, 2H); 7.37 (д, 2H); 7.79 (д, 2H) $\{\text{C}_6$ кольцо}.


[μ -1-Метилэтилиденбис(η^5 -3-изопропилинден-1-ил)]дихлороцирконий (IV)

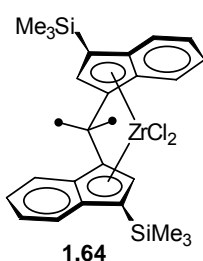
(1.62). Получено аналогично **1.52**. Выход 35% для *рац*-формы. Спектр ЯМР ^1H (толуол- d_8 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): *рац*-форма: 1.20 (м, 12H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.81 (с, 6H, $>\text{CMe}_2$); 3.14 (септ, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5.78 (с, 2H, C_5 кольцо); 6.69 (м, 2H); 6.98 (м, 2H); 7.34 (м, 4H); $\{\text{C}_6$ кольцо}.



[μ -1-Метилэтилиденбис(η^5 -3-*трет*-бутилинден-1-ил)]дихлороцирконий (IV) (1.63). К охлажденной до -40 °С суспензии **1.15a** (7.92 г, 20 ммоль) в Et_2O (40 мл) прибавили Me_3SnCl (5.0 г, 42 ммоль). Смеси дали нагреться при перемешивании до комнатной температуры, раствор отделили от осадка LiCl , растворитель удалили. Остаток растворили в толуоле (50 мл), прибавили ZrCl_4 (4.66 г, 20 ммоль), полученную смесь перемешивали 6 часов при 80 °С. Затем толуол и Me_3SnCl удалили, остаток перекристаллизовали из DME, получив 4.13 г *рац*-**1.63**. Выход 38%. Маточный раствор упарили, остаток перекристаллизовали из Et_2O , получив 2.72 г (25%) *мезо*-**1.63**. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 30 °С, δ , м. д.): *рац*-**1.63**: 1.37 (с, 18H, $-\text{CMe}_3$); 2.33 (с, 6H, $>\text{CMe}_2$); 5.97 (с, 2H, C_5 кольцо); 6.97 (дд, 2H); 7.25 (дд, 2H); 7.74 (т, 4H) { C_6 кольцо}. *мезо*-**1.63**: 1.47 (с, 18H, $-\text{CMe}_3$); 2.09 (с, 3H, $>\text{CMe}_2$); 2.67 (с, 3H, $>\text{CMe}_2$); 5.81 (с, 2H, C_5 кольцо); 6.80 (дд, 2H); 7.04 (дд, 2H); 7.70 (д, 2H); 7.95 (д, 2H) { C_6 кольцо}. Найдено (%): C, 63.70; H, 6.21. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{ZrCl}_2$. Вычислено: C, 63.94; H, 6.29.

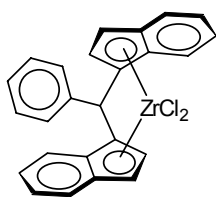


[μ -1-Метилэтилиденбис(η^5 -3-*трет*-бутил-4,5,6,7-тетрагидроинден-1-ил)]дихлороцирконий (IV) (1.63-H₄). Комплекс **1.63** (0.66 г) растворили в 50 мл CH_2Cl_2 (красный раствор) и гидрировали под давлением 5 атм с использованием 40 мг PtO_2 в качестве катализатора. Через 3 часа окраска смеси изменилась на желтую, через 1 час реакцию завершили, раствор отделили фильтрованием, растворитель удалили под уменьшенным давлением, остаток промыли эфиром, гексаном и высушили в вакууме, получив 0.22 г чистого продукта. Выход 33%. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 25 °С, δ , м. д.): 1.30 (с, 18H); 1.4-1.8 (м, 8H); 1.85 (с, 6H); 2.2-2.4 (м, 4H); 2.6-2.9 (м, 4H); 5.3 (с, 3H).

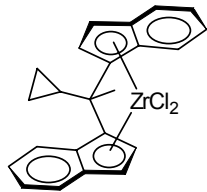


[μ -1-Метилэтилиденбис(η^5 -3-триметилсилилинден-1-ил)]дихлороцирконий (IV) (1.64). **1.32** (8.34 г, 20 ммоль) растворили в 100 мл эфира, охладили до -20 °С и обработали 22 мл 2.0 М р-ра *n*-бутиллития в пентане. Полученной суспензии дали нагреться до комнатной температуры, затем охладили до -40 °С и быстро прибавили Et_3SnCl (12 г, 50 ммоль). Раствор отделили, р-рители удалили, остаток прибавили к ZrCl_4 (4.66 г) в 50 мл толуола, полученную смесь перемешивали 6 часов при 80 °С. Затем толуол удалили, остаток перекристаллизовали из смеси эфир/гексан, выделив в итоге 3.69 г чистой *рац*-формы комплекса. Выход 32%. *Мезо*-форма может быть выделена кристаллизацией из эфира. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 30 °С, δ , м. д.): *рац*-форма: 0.23 (с, 18H, $-\text{SiMe}_3$); 2.38 (с, 6H, $>\text{CMe}_2$); 6.06 (с, 2H, C_5 кольцо); 7.06 (т, 2H); 7.30 (т, 2H); 7.55 (д, 2H); 7.80 (д, 2H); { C_6 кольцо}. *мезо*-форма: 0.33 (с, 18H, $-\text{SiMe}_3$); 2.19; 2.68 (с, 2 \times 3H, $>\text{CMe}_2$); 6.00

(с, 2H, C₅ кольцо); 6.88 (т, 2H); 7.09 (т, 2H); 7.48 (д, 2H); 7.94 (д, 2H); { C₆ кольцо }.



1.65

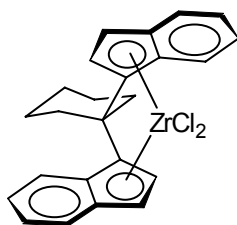


1.66

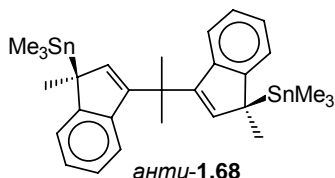
[μ-1-Фенилметилденбис(η⁵-инден-1-ил)]дихлороцирконий (IV) (1.65). Получено аналогично **1.52**. Выход 18% для *анти*-формы. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 30 °С, δ, м. д.): *анти*-форма: 6.11 (д, 2H); 6.71 (д, 2H); { C₅ кольца }; 6.51 (с, 1H, >CH-); 7.12-7.84 (группа м, 13H, C₆ кольца).

[μ-1-Циклопропилэтилиденбис(η⁵-инден-1-ил)]дихлороцирконий (IV) (1.66). Получено аналогично **1.52**. Выход 27% для *анти*-формы. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 30 °С, δ, м. д.): *анти*-форма: 7,95 (д, 1H); 7,74 (д, 1H); 7,49 (д, 2H); 7,29 (м, 2H); 7,02 (м, 2H) { C₆ кольцо } 6,70 (д, 1H); 6,65 (д, 1H); 6,32 (д, 1H); 6,11 (д, 1H); {C₅ кольцо} 2,00 (с, 3H, -Me); 2,30 (м, 1H); 1,15 (м, 1H); 0,95 (м, 2H);

0,83 (м, 1H); {циклопропил}. Спектр ЯМР ¹³C (CD₂Cl₂, 30 °С, δ, м. д.): 2.3; 4.9; 20.1; 20.7 {-CH₃ и циклопропил}; 44.0 (>C<); 102.3; 103.8; 118.6; 119.4; 130.2; 131.2 {>C=} 123.9; 124.6; 126.1; 126.2; 126.7; 126.8; 126.9; 127.1 {-CH=}.



1.67

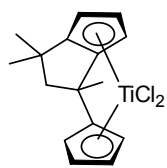


анти-1.68

анти-2,2-Бис(3-метил-3-триметилстаннил(3H)инден-1-ил) пропан (1.68). К суспензии **1.13а** (1.11 г, 2.43 ммоль) в 50 мл Et₂O при -40 °С прибавили Me₃SnCl (1.0 г, избыток). Раствор отделили от осадка LiCl, р-ритель удалили. Образовавшиеся бесцветные кристаллы промыли

3×10 мл эфира и высушили при 0.01 мм рт.ст. Выделили 0.673 г (1.08 ммоль) продукта (только *анти*-форма). Выход 44%. В р-ре остается *син*-форма соединения. Спектр ЯМР ¹H (толуол-d₈, 30 °С, δ, м. д.): -0.11 (с, 18H, -Sn(CH₃)₃); 1.64 (с, 6H, -CH₃); 1.84 (с, 6H, >C(CH₃)₂); 6.53 (с, 2H, >CH C₅ кольца); 6.95 (м, 4H); 7.23 (д, 2H); 7.55 (д, 2H) {ABCD-система C₆ кольца}.

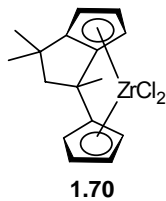
TiCl₂-комплекс “димера 6,6-диметилфульвена” (1.69). Получено аналогично



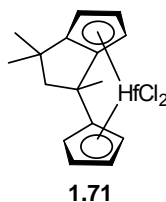
1.69

но **1.52**. Выход 61%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 30 °С, δ, м. д.): 1.27 (с, 3H); 1.31 (с, 3H); 1.87 (с, 3H); 2.48 (1H); 2.82 (1H) {AB, J=14.4, -CH₂-}; 5.31 (к, 1H); 5.62 (к, 1H); 5.79 (к, 1H); 6.59 (м, 1H); 6.82 (к, 1H); 7.05 (к, 1H); 7.07 (т, 1H) {C₅ кольца}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 30 °С, δ, м. д.): 23.8; 25.9; 38.7 {-CH₃}; 41.0; 45.6 (>C<); 54.9 (-

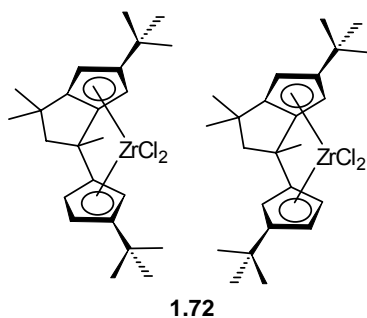
CH₂-); 105.1; 111.4; 113.8; 124.6; 124.8; 134.3; 136.3 {-CH=} ; 114.4; 118.6; 149.7 {>C=}.



ZrCl₂-комплекс “димера 6,6-диметилфульвена” (1.70). Получено аналогично **1.52**. Выход 72%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 30 °C, δ, м. д.): 1.31 (с, 3H); 1.38 (с, 3H); 1.92 (с, 3H); 2.48 (1H); 2.87 (1H) {AB, J=14,4, -CH₂-}; 5.46 (д, 1H); 5.82 (м, 2H); 6.24 (м, 1H); 6.51 (к, 1H); 6.70 (т, 1H); 6.78 (к, 1H) {C₅ кольца}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 30 °C, δ, м. д.): 24.9; 26.6; 38.5 {-CH₃}; 40.2; 46.2 (>C<); 55.4 (-CH₂-); 100.2; 106.4; 109.7; 114.5; 116.5; 125.6; 127.4 {-CH=}; 121.5; 125.2; 144.0 {>C=}.

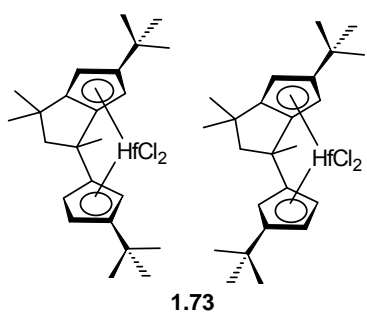


HfCl₂-комплекс “димера 6,6-диметилфульвена” (1.71). Получено аналогично **1.52**. Выход 76%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 30 °C, δ, м. д.): 1.31 (с, 3H); 1.40 (с, 3H); 1.88 (с, 3H); 2.42 (1H); 2.87 (1H); {AB, J=14,4, -CH₂-}; 5.32 (дд, 1H); 5.73 (м, 2H); 6.15 (м, 1H); 6.41 (к, 1H); 6.58 (т, 1H); 6.64 (к, 1H); {C₅ кольца}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 30 °C, δ, м. д.): 24.8; 26.5; 39.0 {-CH₃}; 40.1; 46.3 (>C<); 55.6 (-CH₂-); 97.8; 104.3; 107.4; 113.5; 115.1; 124.1; 126.4 {-CH=}; 123.5; 127.2; 141.0 {>C=}.

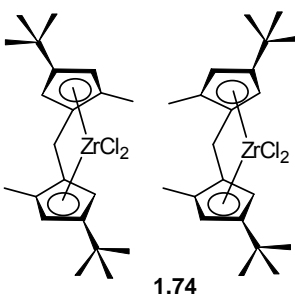


ZrCl₂-комплекс “димера 2-*tert*-бутил-6,6-диметилфульвена” (1.72). Получено аналогично **1.52**. Выход 25%. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 30 °C, δ, м. д.): 1.27 (с, 9H); 1.30 (с, 9H); {-C(CH₃)₃}; 1.29 (с, 3H); 1.33 (с, 3H); 1.77 (с, 3H) {-CH₃}; 2.39 (1H); 2.79 (1H); {AB, J=14.3, -CH₂-}; 5.21 (д, 1H); 6.12 (д, 1H); {AM, 2×1H, J=1.8}; 5.58 (т, 1H); 5.67 (т, 1H); 6.28 (т, 1H); {AMN, 3×1H, J=3.2}. Спектр ЯМР ¹³C (CD₂Cl₂, 30 °C, δ, м. д.): 29.8; 30.3; {-C(CH₃)₃}; 24.9; 26.7;

30.0; 33.9; 34.4; 39.2; 41.4 {>C< и -CH₃}; 46.5 (-CH₂-); 120.0; 121.3; 145.9; 152.9; 154.1 {>C=}; 96.4; 102.5; 111.0; 112.8; 113.1 {-CH=}.

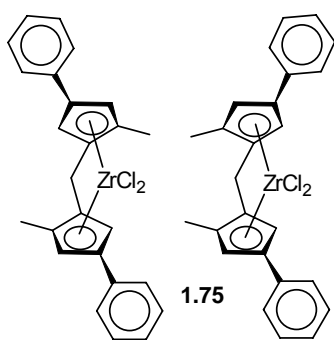


HfCl₂-комплекс “димера 2-*tert*-бутил-6,6-диметилфульвена” (1.73). Получено аналогично **1.52**. Выход 34%. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 30 °C, δ, м. д.): 5.55 (т, 1H); 5.65 (т, 1H); 6.32 (т, 1H) {AMN, 3×1H, J=3.2 Гц}; 5.20 (д, 1H); 6.08 (д, 1H) {AM, 2×1H, J=1.8}; 2.37 (1H); 2.79 (1H) {AB, J=14,4, -CH₂-}; 1.26 (с, 3H); 1.31 (с, 3H); 1.82 (с, 3H) {-CH₃}; 1.27 (с, 9H); 1.30 (с, 9H) {-C(CH₃)₃}.



[μ-Метиленбис(η⁵-2-метил-4-(*tert*-бутил)циклопентадиенил)]дихлороцирконий (IV) (1.74). К раствору **1.38** (1.72 г, 6.05 ммоль) в 20 мл эфира при охлаждении до -20 °C прибавили раствор *n*-бутиллития в гексане (1.6М, 8 мл, 12.7 ммоль, 5% избыток). Образовавшемуся желтому раствору дали нагреться до комнатной температуры. Поскольку из эфирного раствора соль не осаждалась, была проведена замена растворителя на гексан; выпавший осадок отделили декантаци-

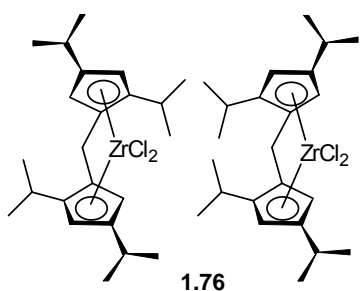
ей, промыли гексаном и высушили в вакууме. Затем полученную дилитиевую соль соединения **1** растворили в 20 мл Et₂O, охладили до -60 °С и прибавили к ней Et₃SnCl (2.9 г, 14.5 ммоль, 20% избыток). Образовавшийся раствор декантировали с осадка LiCl и упарили. Полученное желтое масло растворили в толуоле (20 мл) и прибавили ZrCl₄ (1.41 г, 6.05 ммоль). После чего реакционную смесь перемешивали 4 ч при 60 °С, а затем охладили до комнатной температуры. Раствор упарили, удалив Et₃SnCl и толуол, остаток перекристаллизовали из эфира (20 мл), получив 1.13 г (42%) смеси *рац*- и *мезо*-форм комплекса **1.26** (в соотношении 2:1) в виде желтого кристаллического порошка. Перекристаллизацией полученной смеси из эфира удалось выделить 0.24 г (9%) чистой *мезо*-формы комплекса **1.26**. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 25 °С, δ, м. д.): *рац*-**1.26**: 1.32 (с, 18H, -C(CH₃)₃); 2.2 (с, 6H, -CH₃); 3.75 (с, 2H, -CH₂- мостик); 5.45 (2H); 6.2 (2H) {дд, АВ-система Ср-кольца, J_{AB} = 6 Гц}; *мезо*-**1.26**: 1.24 (с, 18H, -C(CH₃)₃); 2.12 (с, 6H, -CH₃); 3.98 (дд, 2H, АВ, -CH₂- мостик); 5.6 (2H); 6.08 (2H), {дд, АВ-система Ср-кольца, J_{AB} = 6Гц}.



[μ-Метиленбис(η⁵-2-метил-4-

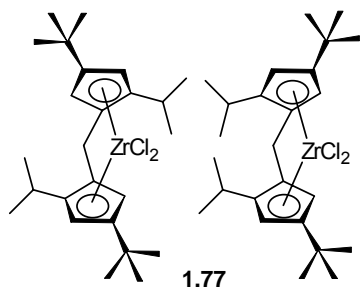
фенилциклопентадиенил)]дихлороцирконий (IV) (**1.75**). К раствору соединения **1.39** (150 мг, 0.45 ммоль) в 10 мл эфира при охлаждении до -20 °С прибавили раствор н-бутиллития в гексане (1.6М, 1.5 мл, 0.95 ммоль, 5% избыток). Образовавшемуся раствору дали нагреться до комнатной температуры. Выпавший осадок отделили декантацией, промыли и высушили в вакууме, получив 130 мг (87%)

дилитиевого производного соединения **1.39**. Полученную дилитиевую соль (130 мг, 0.39 ммоль) при перемешивании быстро присыпали к охлаждаемой до -40 °С суспензии ZrCl₄ (90 мг, 0.39 ммоль) в 20 мл смеси гексан/CH₂Cl₂ (4:1). Полученной реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры и оставили при перемешивании на ночь. Выпавший осадок LiCl и оксихлоридов циркония отделили декантацией и промыли; декантированный раствор упарили на 3/4, выпавшие через некоторое время желтые кристаллы промыли гексаном (2×20 мл) и высушили, получив 0.13 г (67%) смеси *рац*- и *мезо*-форм комплекса **1.39** в соотношении 1:1. Разделить их кристаллизацией не удалось. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 25 °С, δ, м. д.): *рац*-**1.39**: 2.28 (с, 6H, -CH₃); 4.15 (с, 2H, >CH₂ мостик); 5.9 (2H); 6.55 (2H) {дд, АВ-система Ср-кольца, J_{AB} = 6 Гц}; 7.2-7.6 (гр.м., 10H, C_{Ph}-H). *мезо*-**1.39**: 2.20 (с, 6H, -CH₃); 4.18 (дд, 2H, АВ, >CH₂ мостик, J_{AB} = 16 Гц); 5.75 (2H); 6.8 (2H) {дд, АВ-система Ср-кольца, J_{AB} = 6Гц}; 7.2-7.6 (гр.м., 10H, C_{Ph}-H).


[μ-Метиленбис(η⁵-2,4-
диизопропилциклопентадиенил)]дихлороцирконий (IV) (1.76).

К раствору соединения **1.40** (2.11 г, 6.75 ммоль) в 50 мл эфира при охлаждении до -20 °С прибавили раствор н-бутиллития в гексане (2.24М, 6.33 мл, 14.18 ммоль, 5% избыток). Образовавшемуся раствору дали нагреться до комнатной температуры. Поскольку из

эфирного раствора соль не осаждалась, была проведена замена растворителя на гексан (50 мл); выпавший игольчатый осадок отделили декантацией, промыли гексаном (2×25 мл) и высушили в вакууме. Полученное дилитиевое производное **1.40a** при перемешивании быстро присыпали к охлаждаемой до -40 °С суспензии ZrCl₄ (1.57 г, 6.75 ммоль) в 50 мл смеси гексан/CH₂Cl₂ (4:1). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры. Поскольку в результате реакции образовалась густая, плохо перемешивающаяся суспензия, было принято решение заменить растворитель на гексан (50 мл). Полученную смесь нагрели до 60 °С и декантировали горячий раствор с осадка LiCl. Маточный раствор остудили, при этом из него начал выпадать осадок. Раствор слили с осадка, осадок помыли холодным гексаном (1×10 мл) и высушили, получив 0.77 г (24%) *мезо*-формы комплекса **1.76**. Из частично упаренного маточного раствора выделили 1 г (31.3%) смеси *рац*- и *мезо*-форм комплекса **1.76** в соотношении 1:1. Разделить их кристаллизацией не удалось. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 25 °С, δ, м. д.): *рац*-**1.76**: 3.1 (гр.септ., 2H, -CHMe₂); 1.08 (д, 6H); 1.14 (д, 6H); 1.16 (д, 6H); 1.28 (д, 6H) {-CH(CH₃)₂}; 4.11 (1H); 4.2 (1H) {дд, АВ, >CH₂ мостик, J_{AB} = 13.6 Гц}; 6.36 (2H); 6.56 (2H) {дд, АВ-система Ср-кольца, J_{AB} = 6 Гц}; *мезо*-**1.76**: 1.15 (д, 6H); 1.18 (д, 6H); 1.20 (д, 6H); 1.22 (д, 6H) {-CH(CH₃)₂}; 2.9 (гр.септ., 2H, -CHMe₂); 4.09 (1H); 4.2 (1H) {дд, АВ, >CH₂ мостик, J_{AB} = 31.4 Гц}; 6.15 (2H); 6.18 (2H) {дд, АВ-система Ср-кольца, J_{AB} = 4 Гц}.

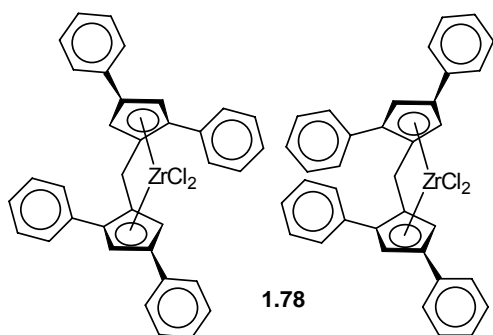

[μ-Метиленбис(η⁵-2-(изопропил)-4-(*трет*-
бутил)циклопентадиенил)]дихлороцирконий (IV) (1.77).

К раствору соединения **1.41** (1.27 г, 3.73 ммоль) в 20 мл эфира при охлаждении до -20 °С прибавили раствор н-бутиллития (1.6 М, 4.9 мл, 7.83 ммоль, избыток 5%). Образовавшемуся раствору дали нагреться до комнатной температуры. Затем раствор частично упарили, отделили выпавший через некоторое время

осадок, промыли эфиром (2×10 мл) и высушили, получив 1.1 г (84%) дилитиевой соли **1.41a** в виде коричневого порошка. **1.41a** (1.0 г, 2.84 ммоль) при перемешивании быстро присыпали к охлаждаемой до -40 °С суспензии ZrCl₄ (0.66 г, 2.84 ммоль) в 20 мл Et₂O. Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, выпавший осадок LiCl отделили декантацией. Ма-

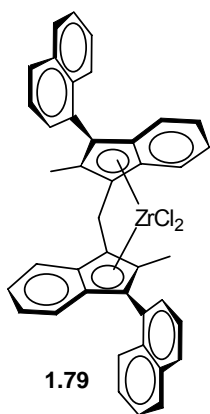
точный эфирный раствор наполовину упарили и оставили на ночь. Выпавший осадок отделили, промыли эфиром (5 мл) и высушили, получив 0.36 г (25%) *мезо*-формы комплекса **1.77**. Маточный раствор немного упарили и оставили кристаллизоваться. Выпавшие через неделю желтые кристаллы отделили, промыли и высушили, получив 0.77 г (54%) смеси *рац*- и *мезо*-форм комплекса **1.77** в соотношении 1:1. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 25 °С, δ , м. д.): *рац*-**1.77**: 1.17 (д); 1.29 (д) {12H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ }; 1.27 (с, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.86 (септ., 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4.03 (с, 2H, $-\text{CH}_2$ -мостик); 5.36 (2H); 6.4 (2H) {дд, АВ-система Ср-кольца, $J_{\text{AB}} = 6$ Гц}; *мезо*-**1.77**: 1.13 (д); 1.3 (д) { $\Sigma=12\text{H}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ }; 1.23 (с, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.76 (септ., 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4.06 (1H); 4.09 (1H) {дд, АВ-система $>\text{CH}_2$ мостика, $J_{\text{AB}} = 14$ Гц}; 5.68 (д, 2H); 6.2 (д, 2H) {АВ-система Ср-кольца, $J_{\text{AB}} = 6$ Гц}.

[μ -Метиленбис(η^5 -2,4-дифенилциклопентадиенил)]дихлороцирконий (IV) (1.78**). К раствору**



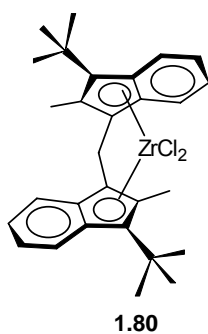
соединения **1.42** (1.76 г, 3.92 ммоль) в 20 мл эфира при охлаждении до -20 °С прибавили раствор *n*-бутиллития в гексане (2.27 М, 3.46 мл, 7.84 ммоль). Образовавшемуся раствору дали нагреться до комнатной температуры. Поскольку из эфирного раствора соль не осаждалась, была проведена замена растворителя на гексан (20 мл); выпавший оранжевый осадок отделили декантацией, про-

мыли гексаном (2×25 мл) и высушили в вакууме. Полученное дилитиевое производное соединения **1.42a** при перемешивании быстро присыпали к охлаждаемой до -40 °С суспензии ZrCl_4 (0.91 г, 3.92 ммоль) в 20 мл смеси гексан/ CH_2Cl_2 (4:1). Полученную реакционную смесь оставили на ночь при перемешивании. Раствор декантировали с осадка LiCl , упарили и заменили растворитель на толуол. Через некоторое время из раствора выпали кристаллы ярко-желтого цвета. Их отделили и высушили, получив 0.5 г (21%) *мезо*-формы комплекса **1.78** в виде клатрата с толуолом в соотношении 1:1. Маточный раствор упарили и заменили растворитель на Et_2O . В течение недели из него выпал желтый кристаллический порошок; его отделили и высушили, получив 1.03 г (43%) смеси *рац*- и *мезо*-форм комплекса **1.78** в соотношении 1:1. Разделить их кристаллизацией не удалось. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 25 °С, δ , м. д.): *рац*-**1.78**: 4.75 (с, 2H, $>\text{CH}_2$ мостик); 5.35 (2H); 7.05 (2H) {дд, АВ-система Ср-кольца, $J_{\text{AB}} = 3.2$ Гц}; 7.25-7.80 (гр.м., 20H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}$). *мезо*-**1.78**: 4.32 (д, 2H, $>\text{CH}_2$ мостик); 5.99 (2H); 6.88 (2H) {дд, АВ-система Ср-кольца, $J_{\text{AB}} = 8$ Гц}; 6.93-7.5 (гр.м., 20H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}$).



[μ-Метиленбис(η⁵-2-метил-3-(1-нафтил)инден-1-ил)]дихлороцирконий (IV) (1.79). К раствору соединения **1.49** (2.0 г, 3.81 ммоль) в 20 мл Et₂O при перемешивании и охлаждении до -40 °С осторожно прибавили раствор бутиллития (1.6 М, 4.8 мл, 7.68 ммоль) и полученную смесь перемешивали в течении 3 ч при комнатной температуре. При этом образовалась жидкая фаза, поэтому была произведена замена растворителя на гексан. Выпавший в результате осадок промыли гексаном (3×20 мл) и высушили в вакууме, получив 1.61 г (79%) дилитиевой соли соединения **1.49a** в виде темно-коричневого порошка. Полученную соль (1.61 г, 3 ммоль) прибавили к охла-

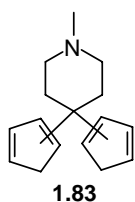
ждаемой до -80 °С и перемешиваемой суспензии ZrCl₄ (0.7 г, 3 ммоль) в CH₂Cl₂ (30 мл), после чего перемешивали реакционную смесь около 5 мин. не снимая охлаждения. Затем реакционная смесь была оставлена на сутки при комнатной температуре, после чего раствор слили с осадка LiCl. Растворитель удалили в вакууме, а остаток растворили в толуоле. Через две недели выпали малиновые кристаллы, которые отделили и высушили в вакууме, получив 0.31 г (15%) чистой *рац*-формы цирконоцена **1.79**. Спектр ЯМР ¹H (THF-d₈, 25 °С, δ, м. д.): *рац*-**1.79**: 2.1 (с, 6H, -CH₃); 5.31 (с, 2H, -CH₂- мостик); 6.8-8.15 {гр.м., 22H, C_{Ar}-H}. *мезо*-**1.79**: 2.17 (с, 6H, -CH₃); 5.25 (1H); 5.64 (1H) {дд, АВ, >CH₂ мостик, J_{AB}=14.6 Гц}; 6.85-8.2 {гр.м., 22H, C_{Ar}-H}.



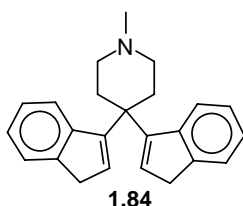
[μ-Метиленбис(η⁵-2-метил-3-(трет-бутил)инден-1-ил)]дихлороцирконий (IV) (1.80). К раствору соединения **1.52** (2.68 г, 6.97 ммоль) в 20 мл Et₂O при перемешивании и охлаждении до -40 °С осторожно прибавили раствор бутиллития (1.6 М, 9.6 мл, 15.33 ммоль, 10% изб.) и полученную смесь перемешивали в течении 3 ч при комнатной температуре. В течении этого времени образовался желтый осадок; в реакционную смесь добавили 50 мл гексана, и, подождав 30 мин., декантировали образовавшийся раствор. Осадок промыли эфиром и высушили в вакууме, получив 1.2 г (43%) дилитиевой соли соединения **1.52a**. Полученную соль прибавили к охлаждаемой до -80 °С и перемешиваемой суспензии ZrCl₄ (0.7 г, 3.02 ммоль) в CH₂Cl₂ (30 мл), после чего перемешивали реакционную смесь около 5 мин. не снимая охлаждения. Затем смесь была оставлена на сутки при комнатной температуре, после чего раствор слили с осадка LiCl. Растворитель удалили, а остаток перекристаллизовали из эфира, получив 0.69 г (42%) чистой *рац*-фомы цирконоцена **1.80**. Упариванием маточного раствора и перекристаллизацией остатка из толуола было получено 0.23 г (14%) смеси *рац*- и *мезо*-форм цирконоцена **1.80**. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 30 °С, δ, м. д.): *рац*-**1.80**: 1.45 (с, 18H, -C(CH₃)₃); 2.35 (с, 6H, -CH₃); 4.89 (с, 2H, >CH₂ мостик); 6.99 (дд); 7.25 (дд); 7.63 (д); 7.79 (д) {8H, ABCD, C_{Ar}-H}. *мезо*-**1.80**: 1.55 (с, 18H, -C(CH₃)₃); 2.5 (с, 6H, -CH₃); 4.98

соединения **1.52a**. Полученную соль прибавили к охлаждаемой до -80 °С и перемешиваемой суспензии ZrCl₄ (0.7 г, 3.02 ммоль) в CH₂Cl₂ (30 мл), после чего перемешивали реакционную смесь около 5 мин. не снимая охлаждения. Затем смесь была оставлена на сутки при комнатной температуре, после чего раствор слили с осадка LiCl. Растворитель удалили, а остаток перекристаллизовали из эфира, получив 0.69 г (42%) чистой *рац*-фомы цирконоцена **1.80**. Упариванием маточного раствора и перекристаллизацией остатка из толуола было получено 0.23 г (14%) смеси *рац*- и *мезо*-форм цирконоцена **1.80**. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 30 °С, δ, м. д.): *рац*-**1.80**: 1.45 (с, 18H, -C(CH₃)₃); 2.35 (с, 6H, -CH₃); 4.89 (с, 2H, >CH₂ мостик); 6.99 (дд); 7.25 (дд); 7.63 (д); 7.79 (д) {8H, ABCD, C_{Ar}-H}. *мезо*-**1.80**: 1.55 (с, 18H, -C(CH₃)₃); 2.5 (с, 6H, -CH₃); 4.98

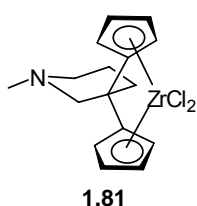
(1H); 5.15 (1H) {>CH₂ мостик, АВ, $J_{AB} = 15$ Гц}; 6.75 (дд); 6.95 (дд); 7.63 (д); 7.74 (д) {8H, ABCD, C_{Ar}-H}.



4,4-Ди(1,3-циклопентадиенил)-1-метилпиперидин (1.83). Циклопентадиен (22.6 мл, 0.9 моль) прибавили при охлаждении до 0 °С и интенсивном перемешивании к суспензии порошка КОН (56 г) в DME (400 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, охладили до 0 °С, прибавили *N*-метилпиперидон-4 (22.6 мл, 0.2 моль), нагрели до кипения. Через 1 час смесь охладили, прибавили 200 мл воды и 48 мл 85% H₃PO₄. Экстрагировали эфиром (5×100 мл). Объединенные органические фракции промыли р-ром KHCO₃, высушили над Na₂SO₄, растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перегнали в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 105-130 °С, 0.1-0.3 мм. рт. ст.), получив 11.5 г (25%) продукта в виде вязкого масла. Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 30 °С, δ, м. д.): 2.19, 2.20 {гр. уш. с, 4H, -CH₂-}; 2.10-2.30 (гр. м., 4H); 2.40; 2.59; 2.64; 2.66 (с, 3H, >NCH₃); 2.40 (м, 4H); 5.94-6.62 (гр. м., 6H, =CH-); Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, 30 °С, δ, м. д.): 35.12; 35.82; 36.4 (-CH₃); 39.4; 40.28; 40.58 (>C<); 40.7; 41.4; (д); 46.62; 46.66; 46.7; 52.7; 52.8; 52.9; {-CH₂-}; 125.2; 126.0; 126.7; 127.1 (=C<); 131.2; 131.3; 132.26; 132.33; 133.4; 133.5; 133.6 (=CH-). Найдено (%): С, 84.44; Н, 9.35. С₁₆H₂₁N. Вычислено: С, 84.53; Н, 9.31.

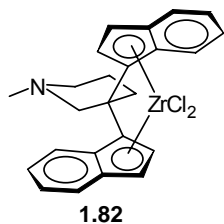


4,4-Ди(1H-3-инденил)-1-метилпиперидин (1.84). Инден (46.4 мл, 0.4 моль) прибавили при охлаждении до 0 °С и интенсивном перемешивании к суспензии порошка КОН (40 г) в DME (250 мл). Смесь нагрели до кипения, и через 30 мин. прибавили *N*-метилпиперидон-4 (11.3 мл, 0.1 моль). Через 2 часа кипячения смесь охладили, обработали водой (100 мл) и нейтрализовали 85% H₃PO₄ (24 мл). Объединенные органические фракции промыли р-ром KHCO₃, высушили над Na₂SO₄, растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из гептана, получив 14.2 г (43%) продукта в виде бежевых кристаллов. т. кип. 130 °С (0.1 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 30 °С, δ, м. д.): 2.16 (с, 3H, >NCH₃); 2.43 (м, 4H); 2.57 (м, 4H) {-CH₂- in piperidine}; 3.07 (уш. с, 4H, -CH₂-индена); 6.28 (уш. с, 2H) 6.97 (т, 2H), 7.04 (т, 2H), 7.20 (д, 2H), 7.58 (д, 2H), {=CH-}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 30 °С, δ, м. д.): 39.7 (>C<); 46.4 (-CH₃); 34.1; 37.2; 52.2 (-CH₂-); 121.7; 123.5; 123.9; 125.2; 129.8 (=CH-); 143.7; 145.1; 147.2 (=C<). Найдено (%): С, 87.96; Н, 7.77. С₂₄H₂₅N, Вычислено: С, 88.03; Н, 7.70.



μ -1-Метил-4,4-пиперидиниденбис(η^5 -циклопентадиенил)дихлороцирконий (IV) (1.81). **1.83** (11.5 г, 50.6 ммоль) растворили в Et₂O (200 мл), охладили до -40 °С, и обработали 2.0 М *n*-BuLi в гексане (55 мл, 110 ммоль). Белый осадок дилитиевого производного **1.83а** отделили декантацией, промыли эфиром (3×50 мл), и высушили в вакууме.

Выход 10.3 г (85%). Суспензию $ZrCl_4$ (3.44 г, 14.8 ммоль) в CH_2Cl_2 (50 мл) охладили до $-60\text{ }^\circ\text{C}$, и при интенсивном перемешивании прибавили **1.83a** (3.53 г, 14.8 ммоль). Полученную смесь перемешивали 2 часа при охлаждении, дали нагреться до комнатной температуры. Раствор отделили декантацией, растворитель удалили. Остаток перекристаллизовали из CH_2Cl_2 . Выход 4.3 г (74%). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 2.32 (уш. с, 3H, $-CH_3$); 2.46 (уш., 4H, $-CH_2-$); 2.65 (уш., 4H, $-CH_2-$); 5.81 (т, 4H); 6.69 (т, 4H) $\{AA'BB' C_5H_4\}$.



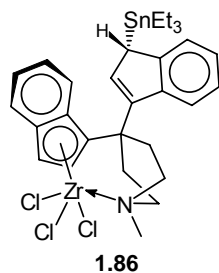
μ -1-Метил-4,4-пиперидиниденбис(η^5 -инден-1-ил) дихлороцирконий

(IV) (1.82). **1.84** (14.9 г, 43.4 ммоль) растворили в Et_2O (200 мл), охладили до $-40\text{ }^\circ\text{C}$, прибавили 2.0 М $n\text{-BuLi}$ в гексане (50 мл, 100 ммоль). образовавшийся желтый осадок **1.84a** отделили, промыли Et_2O (3×50 мл), высушили в вакууме. Выход 13.5 г (92%). Суспензию $ZrCl_4$ (2.6 г, 11.2 ммоль) в CH_2Cl_2 (50 мл) охладили до $-60\text{ }^\circ\text{C}$, и при интенсивном перемешивании прибавили **1.84a** (3.79 г, 11.2 ммоль). Полученную смесь перемешивали 1 час при охлаждении, дали нагреться до комнатной температуры. Раствор отделили декантацией, растворитель удалили. Выход 1.13 г (42%) для смеси *рац*- и *мезо*-форм (1:1). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 2.7-3.2 (уш., 8H, $-CH_2-$); 6.10 (д); 6.18 (д); 6.65 (д); 6.70 (д) $\{4H, AB C_5 \text{ кольца}\}$; 3.40 (уш. с, 3H, $-CH_3$); 6.9 (т); 7.1 (т); 7.29 (т); 7.45 (д); 7.50 (д); 7.52 (т); 7.65 (д); 7.70 (д) $\{8H, ABCD C_6\}$.

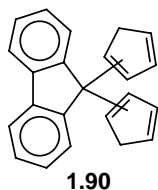
1.13 г (42%) для смеси *рац*- и *мезо*-форм (1:1). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 2.7-3.2 (уш., 8H, $-CH_2-$); 6.10 (д); 6.18 (д); 6.65 (д); 6.70 (д) $\{4H, AB C_5 \text{ кольца}\}$; 3.40 (уш. с, 3H, $-CH_3$); 6.9 (т); 7.1 (т); 7.29 (т); 7.45 (д); 7.50 (д); 7.52 (т); 7.65 (д); 7.70 (д) $\{8H, ABCD C_6\}$.

1-Метил-4-((трихлороцирконий)- η^5 -инден-1-ил)-4-((триэтилстаннил)- η^5 -инден-1-ил)пиперидин (1.86).

К охлажденной до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ суспензии **1.84a** (7.46 г, 22 ммоль) в Et_2O (150 мл) при интенсивном перемешивании прибавили Et_3SnCl (7.4 мл, 44 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры. Раствор отделили декантацией, растворитель удалили. Остаток (желтое масло) представляет собой смесь **1.85** *рац*-/ **1.85** *мезо*- в соотношении 1:1. Спектр ЯМР ^1H (циклогексан- d_{12} , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 0.7 (м, 12H, $-Sn(CH_2CH_3)$); 1.1 (м, 18H, $-Sn(CH_2CH_3)$); 2.3-2.7 (гр. м, 11H, пиперидин); 3.91 (уш. с, 1H); 3.98 (уш. с, 1H) $\{-CH<\}$; 6.44 (с, 1H); 6.53 (с, 1H) $\{=CH-\}$; 7.00-7.50 (гр. м, 8H). **1.85** растворили в толуоле (100 мл), прибавили $ZrCl_4$ (5.12 г, 22 ммоль), нагрели до $80\text{ }^\circ\text{C}$, перемешивали 1 час. Толуол и Et_3SnCl удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из толуола, получив 3.4 г (22%) **1.86**. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 0.60 (к, 6H, $-CH_2CH_3$); 0.90 (т, 9H, $-CH_2CH_3$); 2.72 (уш. с, 3H, $-CH_3$); 2.70-2.90 (уш., 8H, $-CH_2-$); 4.00 (с, 1H, $>CH-$); 7.05 (с, 1H, $=CH-$); 7.10-7.90 (гр. м, 10H, $C_{Ar}\text{-H}$).

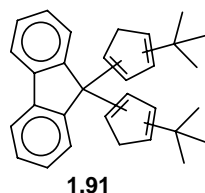


Остаток (желтое масло) представляет собой смесь **1.85** *рац*-/ **1.85** *мезо*- в соотношении 1:1. Спектр ЯМР ^1H (циклогексан- d_{12} , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 0.7 (м, 12H, $-Sn(CH_2CH_3)$); 1.1 (м, 18H, $-Sn(CH_2CH_3)$); 2.3-2.7 (гр. м, 11H, пиперидин); 3.91 (уш. с, 1H); 3.98 (уш. с, 1H) $\{-CH<\}$; 6.44 (с, 1H); 6.53 (с, 1H) $\{=CH-\}$; 7.00-7.50 (гр. м, 8H). **1.85** растворили в толуоле (100 мл), прибавили $ZrCl_4$ (5.12 г, 22 ммоль), нагрели до $80\text{ }^\circ\text{C}$, перемешивали 1 час. Толуол и Et_3SnCl удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из толуола, получив 3.4 г (22%) **1.86**. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , $30\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д.): 0.60 (к, 6H, $-CH_2CH_3$); 0.90 (т, 9H, $-CH_2CH_3$); 2.72 (уш. с, 3H, $-CH_3$); 2.70-2.90 (уш., 8H, $-CH_2-$); 4.00 (с, 1H, $>CH-$); 7.05 (с, 1H, $=CH-$); 7.10-7.90 (гр. м, 10H, $C_{Ar}\text{-H}$).



9,9-Ди(циклопентадиенил)-9H-флуорен (1.90). Смесь никелоцена (12 г, 63 ммоль), 9,9-дихлорфлуорена (7.4 г, 32 ммоль) и трифенилфосфина (16.6 г, 63 ммоль) в эфире (50 мл) кипятили при перемешивании в атмосфере аргона в течение 1 ч. Полученную смесь охладили, раствор отделили от осадка и упарили.

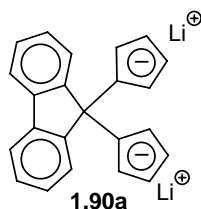
Остаток растворили в минимальном объеме бензола и хроматографировали на силикагеле 60/100 до начала прохождения $\text{CrNi}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$. Упарив раствор, получили 7.3 г (79%) соединения **1.90** в виде бледно-желтого кристаллического вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 25 °C, δ , м. д.): 2.80 (м, 4H, $>\text{CH}_2$); 6.21 (м, 2H); 6.31 (м, 2H); 6.35 (м, 2H) {Cr-кольцо}; 7.3 (м, 4H); 7.43 (д, 2H); 7.72 (д, 2H) {ABCD, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ }. Масс-спектр (60 эВ, прямой ввод): 295 (M+1, 8); 294 (M, 24); 266 (12); 254 (18); 230 (64); 229 (79); 228 (100); 203 (31); 166 (23); 114 (18); 98 (12); 86 (18); 70 (34); 55 (44); 58 (57); 56 (64). Найдено (%): C, 93.88; H, 6.12. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}$, вычислено: C, 93.84; H, 6.16.



9,9-Бис(3-(трет-бутил)-1,3-циклопентадиенил)-9H-флуорен (1.91). Получено аналогично **1.90**. Из 1,1'-ди-трет-бутилникелоцена (3.16 г, 11 ммоль), 9,9-дихлорфлуорена (1.23 г, 5.3 ммоль) и PPh_3 (2.75 г, 11 ммоль) получили 1.7 г (81%) соединения **1.91** в виде желтого кристаллического вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 25 °C, δ , м. д.): 0.9-1.1 (гр.с., 18H, - CMe_3) 2.6-2.7 (гр.уш.с, 4H, $-\text{CH}_2-$); 6.1-6.35 (гр.м, 4H, Cr-кольцо); 7.1 (м, 4H); 7.25 (м, 2H); 7.6 (м, 2H); {ABCD, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ }. Найдено (%): C, 91.54; H, 8.46. $\text{C}_{31}\text{H}_{34}$, вычислено: C, 91.57; H, 8.43.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 25 °C, δ , м. д.): 0.9-1.1 (гр.с., 18H, - CMe_3) 2.6-2.7 (гр.уш.с, 4H, $-\text{CH}_2-$); 6.1-6.35 (гр.м, 4H, Cr-кольцо); 7.1 (м, 4H); 7.25 (м, 2H); 7.6 (м, 2H); {ABCD, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ }. Найдено (%): C, 91.54; H, 8.46. $\text{C}_{31}\text{H}_{34}$, вычислено: C, 91.57; H, 8.43.

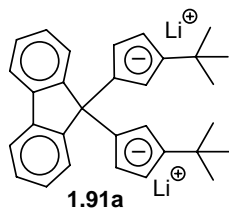
Дилитиевое производное 9,9-бис(циклопентадиенил)флуорена (1.90a). В



75 мл эфира растворили соединение **1.90** (8.6 г, 29.2 ммоль) и при охлаждении до -40 °C быстро прибавили раствор н-бутиллития в гексане (30 мл, избыток, 2.2M). Реакционная смесь потемнела, и немедленно начал образовываться очень мелкий светло-коричневый осадок. Полученный осадок промыли эфиром (5×50 мл) и высушили в вакууме (0.01 мм. рт. ст.), получив 5.7 г (64%) продукта в виде

очень мелкого бежевого порошка. Спектр ЯМР ^1H (THF-d_8 , 25 °C, δ , м. д.): 5.68 (уш.с, 4H) {AA'BB', Cr-кольцо}; 7.15 (м, 4H); 7.6 (м, 2H); 7.8 (м, 2H) { $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ }; 5.47 (уш.с, 4H).

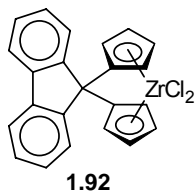
Дилитиевое производное 9,9-бис(трет-бутилциклопентадиенил)флуорена (1.91a). В 15 мл эфира растворили со-



единение **1.91** (2 г, 5 ммоль) и при охлаждении до -40 °C быстро прибавили раствор н-бутиллития (5 мл, 2.2M). Реакционная смесь потемнела, через 1 ч начал образовываться бледно-розовый осадок. Его промыли эфиром (3×5

мл) и высушили, получив 1.1 г (54%) продукта в виде бесцветного порошка. Спектр ЯМР ^1H (THF-d_8 , 25 °C, δ , м. д.): 1.13 (с, 18H, $-\text{CMe}_3$); 5.41 (т, 2H); 5.60 (т, 2H); 5.64 (т, 2H) {AML-

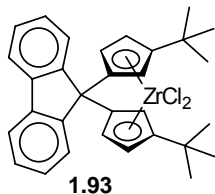
система Ср-кольца, $J_{AM} = J_{AL} = 2.5$, $J_{ML} = 7.6$ Гц}; 7.13 (м, 4Н); 7.58 (дд, 2Н); 7.86 (дд, 2Н) {C_{Ar}-H}. Спектр ЯМР ¹³C (THF-d₈, 25 °С, δ, м. д.): 15.7 (-CH₃); 32.3; 33.8 (>C<); 98.6; 100.8; 102.5; 119.3; 125.4; 126.2; 127.9 (=CH-); 123.6; 128.2; 140.3; 158.8 (=C<).



9,9-Флуоренилиденбис(η⁵-циклопентадиенил)дихлороцирконий (IV)

(1.92). К суспензии дилитиевого производного **1.90a** (2.55 г, 8.33 ммоль) в 20 мл CH₂Cl₂ при охлаждении до -70 °С и перемешивании прибавили ZrCl₄ (1.94 г, 8.33 ммоль). Смеси дали нагреться при перемешивании в течение 2 ч до комнатной температуры, Раствор отделили от осадка LiCl декантацией, растворитель удалили. Остаток перекристаллизовали из толуола, выделив 3.1 г (68%) соединения

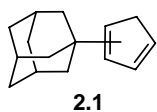
1.92 в виде бледно-желтых, прекрасно оформленных кристаллов, являющихся клатратом с толуолом (соотношение 1:1). Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 30 °С, δ, м. д.): 6.42 (т, 4Н); 6.76 (т, 4Н) {AA'BB', Ср-кольцо}; 7.56 (м, 4Н); 7.93 (м, 2Н); 8.6 (м, 2Н) {ABCD, C_{Ar}-H}.



9,9-Флуоренилиденбис(η⁵-трет-бутилциклопентадиенил)дихлороцирконий (IV)

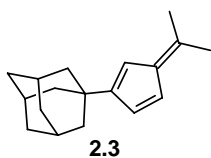
(1.93). К суспензии 1.31 г (3.13 ммоль) дилитиевого производного **1.91a** в 20 мл толуола при охлаждении до -20 °С и перемешивании прибавили ZrCl₄ (0.73 г, 3.13 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, раствор отделили от осадка LiCl декантацией, растворитель удалили.

Остаток перекристаллизовали из эфира, выделив 1.4 г (80%) смеси *рац*- и *мезо*-форм (соотношение 1:1) продукта в виде бледно-желтого мелкокристаллического порошка. Разделить формы кристаллизацией не удалось. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 30 °С, δ, м. д.): 1.31 (с); 1.32 (с) {18Н, -СMe₃}; 6.15 (дд); 6.18 (дд); 6.36 (т); 6.47 (т); 6.59 (дд); 6.65 (дд); {6Н, АML-сист. Ср-кольца}; 7.51-7.53 (гр.м.); 7.93 (м); 8.03 (м); 8.17 (м) {8Н, C_{Ar}-H}.

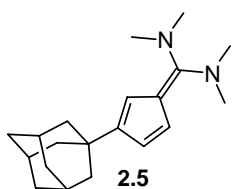


1-(Циклопентадиенил)адамантан (2.1). Смесь никелоцена (12.6 г, 67 ммоль), 1-бромадамантана (14.3 г, 67 ммоль) и трифенилфосфина (17.5 г, 67 ммоль) в THF (90 мл) кипятили при перемешивании в атмосфере аргона в течение 10 ч.

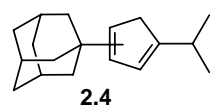
Растворитель удалили при пониженном давлении, твердый кристаллический остаток бордового цвета промыли горячим гексаном (6×50 мл). Полученный экстракт упарили, получив темно-вишневое масло, которое очистили методом колоночной хроматографии (силикагель 60, гексан), получив 12.9 г (97%) продукта в виде светло-желтого масла, кристаллизующегося при температуре ниже комнатной (т. пл. 19-21 °С). Спектр ЯМР ¹H (бензол-d₆, 30 °С, δ, м. д.) 1.61 (с, 6Н); 1.77 (с, 6Н); 2.00 (с, 3Н) {Адамантил}; 2.92 (м, 2Н, -CH₂-); 5.93 (м); 6.13 (м); 6.26 (м); 6.42 (м); 6.64 (м) {3Н, =CH-}. Найдено (%): С, 84.44; Н, 9.35. С₁₅Н₂₀. Вычислено: С, 89.94; Н, 10.06.



1-[3-(1-Метилэтилиден)-1,4-циклопентадиенил]адамантан (2.3). К предварительно дегазированному раствору КОН (6.05 г, 108 ммоль) в EtOH (50 мл) прибавили **2.1** (7.88 г, 35 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 15 минут при комнатной температуре, затем прибавили ацетон (3.8 мл, 52 ммоль) и кипятили при перемешивании 1 ч. После окончания реакции смесь вылили в раствор 85% H_3PO_4 (8 мл) в 150 мл H_2O . Образовавшийся желтый осадок отфильтровали, промыли водой (3×20 мл), EtOH (15 мл), и высушили в вакууме, получив 7.31 г (88%) соединения **2.3**. т. пл. 114-116 °С. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 30 °С, δ , м. д.) 1.70 (уш.с, 6H); 1.88 (уш.с, 6H); 1.97 (уш.с, 3H) {Адамантан}; 1.81 (с, 3H); 1.87 (с, 3H) {-CH₃}; 6.24 (т, 1H); 6.60 (дд, 1H); 6.69 (дд, 1H) {-CH=}. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 30 °С, δ , м. д.) 22.7 (-CH<); 28.5 (-CH₃); 34.1 (>C<); 36.9; 42.0 (-CH₂); 111.5; 121.1; 129.6 (=CH-); 141.8; 147.0; 156.9 (=C<). Найдено (%): С, 89.99;. Н, 10.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$. Вычислено: С, 89.94; Н, 10.06.

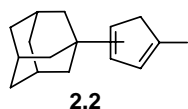


[3-(1-Адамантил)-2,4-циклопентадиенилиден]-N,N,N,N-тетраметилметанdiamин (2.5). К раствору **2.1** (5.8 г, 29 ммоль) в 45 мл THF в атмосфере аргона при перемешивании и охлаждении до -70 °С по каплям прибавили раствор бутиллития (1.6 М, 18.1 мл, 0.029 моль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 20 минут, а затем охладили до -70 °С и прибавили $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}(\text{Cl})]^+\text{Cl}^-$ (4.96 г, 29 ммоль). Получившуюся смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре и 1 ч при кипячении. После чего добавили NEt_3 (4.8 мл, 35 ммоль), и кипятили при перемешивании в течение 22 ч. Затем смесь разбавили 30 мл H_2O и экстрагировали Et_2O (4×40 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO_4 и упарили при пониженном давлении. Полученное темно-коричневое масло очистили методом колоночной хроматографии: непрореагировавший 1-(циклопентадиенил)адамантан (2.74 г) отделили путем элюирования гексаном, затем заменили элюент на ацетон, выделив после упаривания растворителя 3.81 г (44%) соединения **2.5** в виде темно-красных кристаллов, т. пл. 86 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 30 °С, δ , м. д.) 1.72 (уш."т", 6H); 1.88 (уш."д", 6H); 2.0 (уш.с, 3H) {Адамантан}; 3.4 (с, 12H, -CH₃); 6.04 ("т", 1H); 6.25 (дд, 1H); 6.32 (дд, 1H) {ABC,=CH- Ср-кольца},. Найдено (%): С, 10.13;. Н, 10.08. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}$. Вычислено: С, 80.48; Н, 10.13.



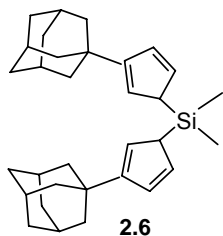
1-(3-Изопропил-1,3-циклопентадиенил)адамантан (2.4). К суспензии LiAlH_4 (0.69 г, 18 ммоль) в 100 мл Et_2O в атмосфере аргона при охлаждении до 0 °С по каплям прибавили суспензию соединения **2.3** (4.34 г, 18 ммоль) в 30 мл Et_2O , после чего охлаждение сняли и кипятили реакционную смесь при перемешивании в течение 20 минут. Затем реакционную смесь охладили до 0 °С и медленно, маленькими порциями прибавили воду до прекращения выделения газа. Полученную смесь нейтрализовали 30

мл разбавленной соляной кислоты, отделили органическую фазу, промыли ее H₂O (2×50 мл), высушили над MgSO₄ и упарили, получив 4.09 г (94%) продукта в виде светло-коричневого масла. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 30 °C, δ, м. д.) 1.08-1.16 (гр.д, Σ=6H, -CH(CH₃)₂), 1.7 (уш.с, 6H), 1.76 (уш.с, 6H), 2.02 (уш.с, 3H) {Адамантан}, 2.54-2.72 (гр.сеп., Σ=1H, -CH(CH₃)₂), 2.86 (с), 2.9 (с), {Σ=2H, -CH₂}, 5.74-6.23 (гр.м., Σ=2H, -CH=). Найдено (%): С, 84.44; Н, 9.35. С₁₈H₂₆. Вычислено: С, 89.19; Н, 10.81,.



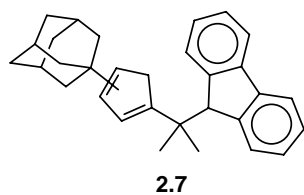
1-(3-Метил-1,3-циклопентадиенил)адамантан (2.2). К суспензии LiAlH₄ (0.93 г, 25 ммоль) в 50 мл THF в атмосфере аргона при охлаждении до -40 °C быстро прибавили соединение **2.5** (3.81 г, 12.3 ммоль), после чего охлаждение

сняли и кипятили реакционную смесь при перемешивании в течение 3 ч. Затем реакционную смесь охладили до 0 °C и медленно, маленькими порциями прибавили воду до прекращения выделения газа. Полученную смесь нейтрализовали 30 мл разбавленной соляной кислоты, отделили органическую фазу, промыли ее H₂O (2×50 мл), высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении. Полученное коричневое масло очистили методом колоночной хроматографии (элюент - гексан), выделив 1.43 г (54.4%) продукта в виде светло-коричневого масла. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 30 °C, δ, м. д.) 1.63-1.76 (гр.уш.сигн., Σ=15H, адамантан); 2.00 (уш.с); 2.02 (д) {Σ=3H, -CH₃}; 2.81(м); 2.90 (квадр.) {Σ=2H, -CH₂-}; 5.71 (квадр.); 5.82 (квинт.); 5.96 (м); 6.0 (гр.м); 6.22 (квинт.) {Σ=2H, =CH-}. Найдено (%): С, 89.60; Н, 10.39. С₁₆H₂₂. Вычислено: С, 89.65; Н, 10.35.



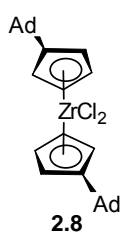
Бис[3-(1-адамантил)-2,4-циклопентадиенил]диметилсилан (2.6). К раствору **2.1** (4.4 г, 0.22 ммоль) в 35 мл THF в атмосфере аргона при перемешивании и охлаждении до 0 °C по каплям прибавили раствор бутиллития (2.0М, 10.5 мл, 21 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч., а затем прибавили SiMe₂Cl₂ (1.26 мл, 11 ммоль), и перемешивали образовавшуюся смесь в течение 2 ч. По окончании реакции смесь нейтрализовали

20 мл разбавленного раствора HCl и проэкстрагировали гексаном (4×30 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении, получив светло-желтое масло с осадком, которое перекристаллизовали из 7 мл гексана. Выход 1.47 г (32.8%) соединения **6** в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 115~117 °C. ЯМР ¹H (C₆D₆, 20 °C, δ, м. д.): -0.22 (с, 6H, >Si(CH₃)₂); 1.74 (уш."д", 12H); 1.8 (уш."д", 12H); 2.02 (уш.с, 6H) {Адамантан}; 3.24 (уш.с, 2H, -CH<); 6.04 (уш.с, 2H); 6.45 (уш."д", 2H); 6.7 (уш."д", 2H) {ABC, =CH- Ср-кольца}. Найдено (%): С, 84.08; Н, 9.70. С₃₂H₄₄Si. Вычислено: С, 84.14; Н, 9.71.


1-4-[1-(9H-9-Флуоренил)-1-метилэтил]-1,4-

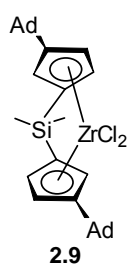
циклопентадиениладамантан (2.7). К раствору флуорена (2.79 г, 17 ммоль) в THF (30 мл) при комнатной температуре в атмосфере аргона при перемешивании по каплям прибавили раствор метиллития (16.8 мл, 1.08 М в Et₂O), после чего смесь перемешивали при

комнатной температуре в течение 3 ч (до полного прекращения выделения газа), а затем прибавили соединение **2.3** (4.03 г, 17 ммоль). Получившийся в результате темно-красный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 дней. Затем к реакционной смеси прибавили по каплям 50 мл воды и нейтрализовали 1М раствором HCl (~20 мл). Смесь проэкстрагировали гексаном (4×30 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении, получив 6.56 г (96.2%) продукта в виде желтого кристаллического вещества. т. пл. 108 °С. ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.80; 1.83; 1.86 (с, Σ=6H, -CMe₂-); 1.01, 1.02, 1.03 (с, Σ=6H) {адамантан}; 1.73 (уш.сигн., 6H); 2.05 (уш.сигн., 3H); 2.99; 3.10; 3.12 (уш.с, -CH₂-); 4.06, 4.10, 4.14 (с, Σ=1H, -CH- флуорена); 5.68-6.50, 5.92-6.14, 6.00-6.08 {AB-система Cp-кольца, Σ=2H}; 7.2-7.0 (гр.м, 4H); 7.31 ("т", 2H); 7.70 ("д", 2H) {флуорен}; Найдено (%): С, 91.50; Н, 8.50. С₃₁Н₃₄. Вычислено: С, 91.57; Н, 8.43.



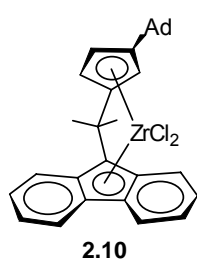
Бис(η⁵-3-(1-адамантил)-циклопентадиенил)дихлороцирконий (IV) (2.8). К раствору соединения **2.1** (5.56 г, 27.6 ммоль) в 40 мл Et₂O, при охлаждении до -40 °С, был осторожно добавлен раствор бутиллития (1.6 М, 20 мл, 32 ммоль, избыток). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течении 1 ч, затем образовавшийся осадок промыли Et₂O (3×40 мл) и высушили в вакууме, получив

4.9 г (86%) дилитиевого производного **2.1a**. Вся полученная соль была прибавлена к охлажденной до -80 °С суспензии ZrCl₄ (5.53 г, 23.4 ммоль) в CH₂Cl₂ (100 мл). Полученную смесь перемешивали при -80 °С в течение 1 ч, после чего дали нагреться до комнатной температуры и декантировали раствор с осадка хлорида лития. Растворитель удалили и остаток перекристаллизовали из Et₂O. После повторной перекристаллизации из гексана получили 0.13 г (2%) цирконоцена **2.8**. ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 30 °С, δ, м. д.): 1.72 (уш.с, 12H); 1.95 (уш.с, 12H); 2.02 (уш.с, 6H) {адамантил}; 6.32 (т, 4H); 6.43 (т, 4H) {Cp-кольцо}. Найдено (%): С, 64.42; Н, 6.72. С₃₀Н₃₈Сl₂Zr. Вычислено: С, 64.26% Н, 6.83%.


[μ-1-Диметилсилилиденбис(η⁵-3-(1-адамантил)-

циклопентадиенил)дихлороцирконий (IV) (2.9). К охлажденному до -40 °С раствору соединения **2.6** (0.6 г, 1.31 ммоль) в Et₂O (15 мл) осторожно прибавили 1.6 М раствор бутиллития в гексане (2 мл, 3.2 ммоль, избыток). Образовавшуюся белую суспензию охладили до -60 °С и прибавили к ней Et₃SnCl (0.8 мл, 4.74 ммоль, избы-

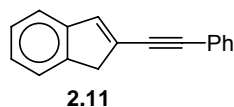
ток). Затем раствор декантировали с осадка и упарили. Полученное желтое масло растворили в толуоле (20 мл), и прибавили $ZrCl_4$ (0.31 г, 1.31 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 60 °С, а затем охладили до комнатной температуры. Раствор отделили декантацией и упарили, получив 0.5 г (62%) продукта в виде светло-желтого кристаллического осадка. *Рац*- и *мезо*-формы цирконоцена **2.9** удалось разделить перекристаллизацией из смеси эфир-гексан (1:1). ЯМР 1H (CD_2Cl_2 , 30 °С, δ , м. д.): *рац*-**2.9**: 0.68 (с, 6H, -SiMe₂-); 1.92 (уш.с, 6H); 2.08 (уш.с, 6H); 2.11 (уш.с, 3H) {адамантан}; 5.84 (т, 2H); 5.98 (т, 2H); 6.73 (т, 2H) {Cr-кольцо}; *мезо*-**2.9**: 0.58 (с, 3H); 0.74 (с, 3H) (-SiMe₂-); 1.70 (уш.с, 6H); 2.0 (уш.с, 9H) {адамантан}; 5.93 (т, 2H); 6.07 (т, 2H); 6.87 (т, 2H) {Cr-кольцо}. Найдено (%): С, 61.19; Н, 6.82. $C_{32}H_{42}Cl_2SiZr$. Вычислено: С, 62.30; Н 6.86.



2.10

[μ -1-Метилэтилиден(η^5 -3-(1-адамантил)-циклопентадиенил)(η^5 -9-флуоренил)]дихлороцирконий (IV) (2.10). К раствору **2.7** (4.07 г, 10 ммоль) в Et_2O (50 мл), охлажденному до -40 °С, осторожно прибавили 1.6 М раствор бутиллития в гексане (12.5 мл, 10 ммоль). Полученному темно-красному раствору дали нагреться до комнатной температуры, и через 1 ч образовалась красно-коричневая жидкая фаза, которая закристаллизовалась через 2 дня.

Полученный осадок промыли Et_2O (3×20 мл) и высушили, получив 3.27 г (78%) дилитиевого производного **2.7a**. Часть дилитиевой соли **2.7a** (2.05 г, 4.9 ммоль) прибавили к охлажденной до -80 °С и хорошо перемешиваемой суспензии $ZrCl_4$ (1.14 г, 4.9 ммоль) в CH_2Cl_2 (100 мл) и перемешивали при этой температуре 1 ч. Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, раствор декантировали и заменили CH_2Cl_2 на диэтиловый эфир. Выпавший ярко-малиновый кристаллический порошок промыли эфиром и высушили, получив 1.86 г (67%) продукта. ЯМР 1H (CD_2Cl_2 , 30 °С, δ , м. д.): 1.62 (уш.с, 6H); 1.78 (уш.с, 6H); 1.87 (уш.с, 3H) {адамантан}; 2.36 (с, 3H, -CH₃); 2.37 (с, 3H, -CH₃); 5.61 (т, 2H); 5.77 (т, 2H); 6.15 (т, 2H) {Cr-кольцо}; 7.24 (м, 2H); 7.54 (м, 2H); 7.85 (м, 2H); 8.10 (м, 2H) {флуоренил}. Найдено (%): С, 65.58; Н, 5.62. $C_{31}H_{32}Cl_2Zr$. Вычислено: С, 65.70; Н 5.69.

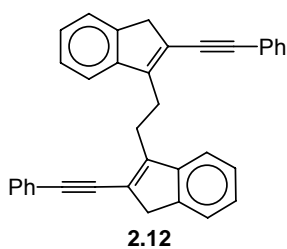


2.11

2-(Фенилэтинил)-1H-инден (2.11). К 14.6 г (0.6 моль) Mg стружки в 20 мл Et_2O прибавили р-р EtBr (44.7 мл, 0.6 моль) в 600 мл Et_2O с такой скоростью, чтобы поддерживалось равномерное кипение реакционной смеси. Перемешивание продолжали 1 час, затем в течение 30 минут при ~20 °С прибавили раствор 68.1

мл (0.62 моль) фенилацетилена в 200 мл Et_2O . Полученную смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре и 2 часа при кипячении. Затем охладили до 0 °С и в течение 10 минут прибавили раствор инданона-2 (52.9 г, 0.4 моль) в 200 мл эфира. Смеси дали нагреться до комнатной температуры и через 16 ч прибавили 10% водный раствор NH_4Cl до полного растворения

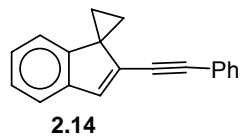
осадка. Органическую фазу отделили, водную проэкстрагировали Et₂O (4×100 мл). Объединенные органические фазы высушили над MgSO₄, растворитель удалили при пониженном давлении (80 °C / 10 мм.рт.ст.; при этом отгоняется и большая часть фенилацетилена). Остаток растворили в 200 мл бензола, прибавили 0.5 г п-толуолсульфо кислоты, 2 мл этанола и кипятили с насадкой Дина-Старка до прекращения отделения воды (1.5 часа). Полученный краснокоричневый раствор охладили, промыли водой, раствором Na₂CO₃, водой до нейтральной реакции и высушили над MgSO₄. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из гексана (100 мл). Выпавший осадок отфильтровали, промыли 50 мл охлажденного эфира и высушили в вакууме, получив 58.0 г (67.4%) продукта в виде бледно-желтого мелкокристаллического порошка. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м.д.): 3.68 (уш.с, 2H, -CH₂-); 7.22 (уш.с, 1H); 7.28 - 7.50 (группа м, 7H); 7.58 (м, 2H) {C_{Ar}-H, -CH=}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °C, δ, м.д.): 42.6 (-CH₂-); 86.6; 94.0 (-C≡); 121.3; 123.4; 125.6; 126.6; 128.1; 128.2; 131.4; 137.2; (-CH=); 123.2; 127.2; 142.8; 144.0 (>C=). Найдено (%): C, 94.37; H, 5.63. C₁₇H₁₂. Вычислено (%): C, 94.41; H, 5.59.



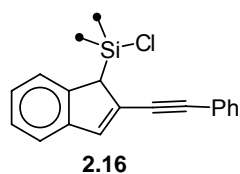
2-(Фенилэтинил)-3-{2-[2-(2-фенилэтинил)-1H-инден-3-ил]этил}-1H-инден (2.12). К суспензии **2.11** (6.49 г, 30 ммоль) в 80 мл эфира при охлаждении до -40 °C в течение 5 минут прибавили раствор BuLi (20.6 мл, 33 ммоль). Полученной слегка мутной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа. Затем вновь охладили до -40 °C и прибавили CuNCS (0.36 г, 3 ммоль). Через 5 минут, не убирая охлаждения, быстро прибавили раствор 1.3 мл (15 ммоль) 1,2-дибромэтана в 10 мл эфира. Смесь перемешивали при охлаждении 1 час, дали нагреться до комнатной температуры, через 16 часов охладили до -20 °C и прибавили 22 мл BuLi. Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 1 час. Затем при охлаждении постепенно прибавили 100 мл 10% водного р-ра NH₄Cl и 300 мл CH₂Cl₂. Органическую фазу отделили, промыли водой до нейтральной реакции и высушили над MgSO₄. Растворители удалили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из эфира (100 мл), отфильтровали выпавший практически бесцветный мелкокристаллический порошок и высушили его в вакууме, получив **2.12** г (31%) продукта. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м.д.): 3.18 (с, 4H, -CH₂-); 3.56 (с, 4H, -CH₂-); 7.35-7.18 (группа м, 14H); 7.40 (д, ³J=7.8, 2H); 7.56 (д, ³J=7.6, 2H) {C_{Ar}-H}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °C, δ, м.д.): 26.1; 41.5 (-CH₂-); 86.2; 96.1 (-C≡); 119.4; 123.6; 126.4; 127.8; 128.1; 131.3; 125.6; (-CH=); 123.4; 123.6; 142.9; 144.4; 149.5 (>C=); Найдено (%): C, 94.34; H, 5.66. C₃₆H₂₆. Вычислено (%): C, 94.29; H, 5.71.

При проведении реакции в THF образуется сложная смесь продуктов, в спектре ЯМР которой наблюдаются сигналы **2.12** и изомерных ему бис-инденильных соединений. Кроме того, в спек-

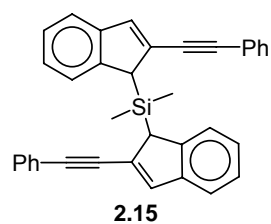
тре ЯМР наблюдаются характерные сигналы фрагмента $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ соединения **2.13** (мультиплеты, δ 2.57 и 3.44 м.д.) и $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ соединения **2.14** (мультиплеты, δ 1.72 и 1.93 м.д.). При попытке перегонки при 140-150 °С / 0.5 мм. рт. ст. отгоняется фракция, представляющая собой практически чистое соединение **2.14**, содержащее незначительную примесь **2.11**.



Для **2.14**: Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м.д.): 1.72 (м, 2H); 1.93 (м, 2H) $\{-\text{CH}_2-$ циклопропильного кольца}; 7.27 (уш.с, 1H, $=\text{CH}-$ пятичленного кольца); 7.07-7.63 (группа м, 9H, $-\text{CH}=\text{}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м.д.): 15.5 ($-\text{CH}_2-$); 34.6 ($>\text{C}<$); 83.3; 95.8 ($-\text{C}\equiv$); 117.6; 121.8; 125.1; 125.8; 128.2; 131.3; 131.4; 132.7 ($-\text{CH}=\text{}$); 123.0; 132.4; 137.2; 147.6 ($>\text{C}=\text{}$).

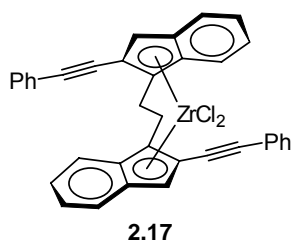


Хлоро(диметил)[2-(фенилэтинил)-1H-инден-1-ил]силан (2.16). К суспензии **2.11** (4.32 г, 20 ммоль) в 70 мл эфира при охлаждении до -40 °С в течение 5 минут прибавили раствор BuLi (15 мл, 24 ммоль). Полученной слегка мутной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа. Затем вновь охладили до -40 °С и прибавили SiMe_2Cl_2 (3.6 мл, 30 ммоль). Смесь перемешивали при охлаждении 1 час, дали нагреться до комнатной температуры, через 16 ч профильтровали и упарили фильтрат при пониженном давлении. Остаток (бледно-желтое масло) высушили в вакууме, получив 5.98 г (97%) продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м.д.): 0.20 (с, 3H); 0.82 (с, 3H) $\{-\text{CH}_3\}$; 4.00 (с, 1H, $-\text{CH}<$); 7.47-7.37 (группа м, 6H); 7.57 (уш.д, $^3J=7.2$, 1H); 7.64 (м, 2H); 7.78 (уш.д, $^3J=7.2$, 1H); $\{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$, $-\text{CH}=\text{}$ \}. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м.д.): 1.67; 1.87 ($-\text{CH}_3$); 49.8 ($-\text{CH}<$); 87.0; 95.4 ($-\text{C}\equiv$); 121.4; 123.7; 125.3; 126.1; 128.2; 128.3; 131.1; 136.6 ($-\text{CH}=\text{}$); 123.1; 126.6; 143.0; 143.3 ($>\text{C}=\text{}$). Найдено (%): С, 73.99; Н, 5.65. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClSi}$. Вычислено (%): С, 73.88; Н, 5.55.



Диметил{бис[2-(фенилэтинил)-1H-инден-1-ил]}силан (2.15). К суспензии **2.11** (4.11 г, 19 ммоль) в 80 мл эфира при охлаждении до -40 °С в течение 5 минут прибавили раствор BuLi (12.5 мл, 20 ммоль). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа. Затем охладили до -40 °С и прибавили CuNCS (0.24 г, 2 ммоль). Через 5 минут, не убирая охлаждения, в течение 10 минут прибавили раствор 5.87 г (19 ммоль) **2.16** в 20 мл эфира. Перемешивание продолжали при охлаждении 1 час, затем смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, охладили до 0 °С и прибавили 20 мл 10% водного р-ра NH_4Cl . Органическую фазу отделили, промыли водой до нейтральной реакции и высушили над MgSO_4 . Растворители удалили при пониженном давлении, остаток высушили в вакууме, получив 9.3 г продукта в виде темно-желтого вязкого масла. Полученный продукт представлял собой смесь *рац*- и *мезо*-диастереомеров, практически не содержал примесей **2.11**

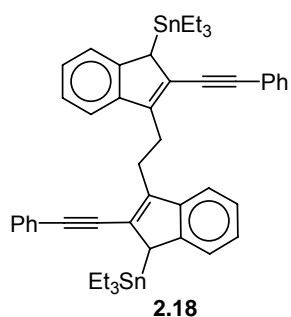
и далее использовался без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м.д.): -0.29 (с); -0.21(с); -0.08 (с) {6H, $-\text{CH}_3$ }. 4.52 (с); 4.76 (с) {2H, $-\text{CH}<$ }; 7.20-7.72 (группа м, 20H) { $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$, $-\text{CH}=\text{}$ }; Найдено (%): С, 88.65; Н, 5.88. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Si}$. Вычислено (%): С, 88.48; Н, 5.78.



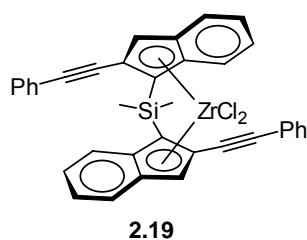
μ -{Бис-[η^5 -2-(фенилэтинил)-1H-инден-1-ил]1,2-

этандинил}дихлороцирконий (IV) (2.17). К **2.12** (0.50 г, 1.09 ммоль) в 40 мл эфира при перемешивании и охлаждении до -20 °С прибавили 2 мл (3.2 ммоль) р-ра BuLi (образуется лимонно-желтое дилитиевое производное). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 1.5 ч, охладили до -40 °С и прибавили Et_3SnCl (0.54 мл, мин. избыток по отношению к BuLi). Полученный бледно-желтый раствор **2.18** отделили от LiCl декантацией, растворитель удалили, прибавили 40 мл CH_2Cl_2 , охладили до -20 °С и при интенсивном перемешивании прибавили ZrCl_4 (0.254 г, 1.1 ммоль). Смесь перемешивали, сняв охлаждение, 1 час и оставили на ночь. Раствор отделили декантацией, осадок промыли небольшими порциями CH_2Cl_2 . Р-ритель удалили (остаток полностью закристаллизовался), прибавили 20 мл эфира. Образовавшийся осадок промыли 4×10 мл эфира, перекристаллизовали из диметоксиэтана и высушили в вакууме. Выход 210 мг (68%) *рац*-формы. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 20 °С, δ , м.д.): 4.10 (AA'BB', 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 6.73 (с, 2H) 6.90 (дд, $^3J=9.2$ и 7.2, 2H); 7.31 (дд, $^3J=8.4$ и 7.2, 2H); 7.82 (д, $^3J=9.2$, 2H); 7.42 (д, $^3J=8.4$, 2H); 7.47 (м, 6H); 7.61 (м, 4H) { $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ }. Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , 20 °С, δ , м.д.): 28.9 ($-\text{CH}_2-$); 83.6; 97.6 ($-\text{C}\equiv$); 112.4; 122.7; 123.0; 130.2 ($>\text{C}=\text{}$); 114.4; 124.0; 125.3; 126.2; 127.7; 129.0; 129.5; 131.9 ($-\text{CH}=\text{}$).

Для промежуточно полученного соединения **2.18** спектр ЯМР ^1H (бензол- d_6 , 20 °С, δ , м.д.): 0.97 (налож. к., 12H, Sn-CH_2-); 1.18 (налож. т., 18H, $\text{Sn-CH}_2\text{CH}_3$); 3.62-3.76 (группа м., $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 4.32 (с); 4.33 (с) {2H, $>\text{CH}-$ }; 7.10-8.10 (группа м., 18H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол- d_6 , 20 °С, δ , м.д.): 1.8 (Sn-C); 8.4 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 10.0 ($>\text{CH}-$); 11.1 ($\text{Sn-CH}_2\text{CH}_3$); 28.1; 28.2; 29.6; 30.2 ($>\text{C}=\text{}$ пятичленного кольца); 87.7; 87.8; 96.6; 96.7 ($-\text{C}\equiv$); 120.3; 120.4; 122.0; 122.1; 124.6; 124.8; 128.6; 128.7; 131.5; 131.6 ($-\text{CH}=\text{}$); 111.8; 144.2; 144.3; 146.8; 146.9 ($>\text{C}=\text{}$).



Спектр ЯМР ^1H (бензол- d_6 , 20 °С, δ , м.д.): 0.97 (налож. к., 12H, Sn-CH_2-); 1.18 (налож. т., 18H, $\text{Sn-CH}_2\text{CH}_3$); 3.62-3.76 (группа м., $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 4.32 (с); 4.33 (с) {2H, $>\text{CH}-$ }; 7.10-8.10 (группа м., 18H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол- d_6 , 20 °С, δ , м.д.): 1.8 (Sn-C); 8.4 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 10.0 ($>\text{CH}-$); 11.1 ($\text{Sn-CH}_2\text{CH}_3$); 28.1; 28.2; 29.6; 30.2 ($>\text{C}=\text{}$ пятичленного кольца); 87.7; 87.8; 96.6; 96.7 ($-\text{C}\equiv$); 120.3; 120.4; 122.0; 122.1; 124.6; 124.8; 128.6; 128.7; 131.5; 131.6 ($-\text{CH}=\text{}$); 111.8; 144.2; 144.3; 146.8; 146.9 ($>\text{C}=\text{}$).

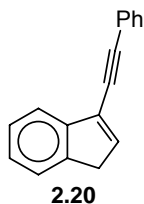


μ -{Бис-[η^5 -2-(фенилэтинил)-1H-инден-1-ил]диметилсиландинил}

дихлороцирконий (IV) (2.19). К р-ру **2.15** (9.4 г, 19.23 ммоль) в 80 мл эфира при охлаждении до -20 °С прибавили 25 мл (40 ммоль) 1.6M р-ра BuLi. Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 ч, охладили до -40 °С и прибавили 4.48 г (19.23 ммоль) ZrCl_4 .

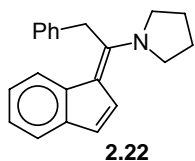
Практически немедленно начал образовываться желто-оранжевый осадок. Смеси дали нагреть-

ся до комнатной температуры, перемешивали 16 часов. Осадок отделили фильтрованием, перекристаллизовали из DME и высушили в вакууме, получив 2.12 г (34%) *рац*-формы продукта. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 20 °С, δ , м.д.): 1.52 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); 6.70 (дд, $^3J=8.9$ и 6.7, 2H); 7.09 (с, 2H); 7.35 (дд, $^3J=8.9$ и 6.7, 2H); 7.45 (м, 6H); 7.52 (м, 6H); 7.76 (д, 2H, $^3J=8.9$ Гц) $\{\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}\}$. Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , 20 °С, δ , м.д.): 0.75 ($-\text{CH}_3$); 86.3; 88.5 ($-\text{C}\equiv$); 96.8; 115.6; 122.9; 127.0; 133.6 ($>\text{C}=\text{}$); 122.7; 125.4; 126.2; 127.7; 129.0; 128.5; 129.5; 131.6 ($-\text{CH}=\text{}$);



3-(Фенилэтинил)-1H-инден (2.20). Получено аналогично **2.11**, из 4.13 г (0.17 моль) Mg, EtBr (12.7 мл, 0.17 моль) в 220 мл Et_2O , 20 мл (0.18 моль) фенилацетилена в 50 мл Et_2O и инданона-1 (15 г, 0.113 моль) в 50 мл Et_2O . Продукт кристаллизовали из гексана при 2 °С. Выход 13.9 г (57%), оранжевый порошок (плавится в разложении). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 7.72 (д, $^3J=7.3$, 1H);

7.66 (м, 2H); 7.55 (д, $^3J=7.2$, 1H); 7.46 (м, 4H), 7.35 (т, $^3J=7.3$, 1H) $\{\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}\}$; 6.94 (т, $^3J=2.2$, 1H, $-\text{CH}=\text{}$); 3.57 (д, $^3J=2.4$, 2H, $-\text{CH}_2-$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м.д.): 143.6; 142.5; 126.2; 123.0 ($>\text{C}=\text{}$); 138.1; 131.6; 128.2; 126.4; 125.4; 123.5; 120.1 ($-\text{CH}=\text{}$); 92.7; 83.4 ($-\text{C}\equiv$); 38.5 ($-\text{CH}_2-$). Найдено (%): С, 88.80; Н, 6.51. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$. Вычислено (%): С, 94.41; Н, 5.59.

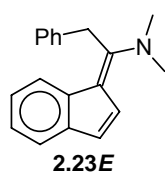


1-[(1E)-1-(1H-Инден-1-илиден)-2-фенилэтил]пирролидин (2.22). К р-ру 1.08 г (5 ммоль) 3-(фенилэтинил)индена в 10 мл эфира при перемешивании прибавили 0.41 мл (7 ммоль) пирролидина. Реакционная смесь самопроизвольно разогрелась (практически до кипения) и изменила цвет (желтый - зелено-

коричневый). Перемешивание продолжали 20 минут, затем прибавили 20 мл 10% водного р-ра NH_4Cl . Органическую фазу отделили, промыли 10% водным р-ром NH_4Cl (5×10 мл), водой (20 мл), высушили над MgSO_4 . Растворители удалили при пониженном давлении, остаток (зелено-коричневое твердое в-во) высушили в вакууме. Выход 1.34 г (93%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 7.58 (д, $^3J=7.6$, 1H); 7.51 (д, $^3J=7.8$, 1H); 7.43-7.27 (м, 5H); 7.28 (д, $^3J=5.2$, 1H); 7.16 (дд, $^3J=7.6$ и 6.8, 1H); 7.03 (дд, $^3J=7.8$ и 6.8, 1H); 6.84 (д, $^3J=5.2$, 1H) $\{\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}, -\text{CH}=\text{}\}$; 4.52 (уш.с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 3.73 (м, 4H, N-CH_2-); 1.90 (м, 4H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2-$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 153.2; 139.5; 136.4; 135.6; 113.2 ($>\text{C}=\text{}$); 128.9; 127.9; 126.5; 125.9; 121.8; 121.7; 120.5; 120.1; 117.9 ($-\text{CH}=\text{}$); 51.8 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$); 39.2 ($-\text{CH}_2-$); 25.1 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$). Найдено (%): С, 87.71; Н, 7.44. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$. Вычислено (%): С, 87.76; Н, 7.37. Пригодные для рентгеноструктурного исследования кристаллы были получены медленным упариванием эфирного раствора.

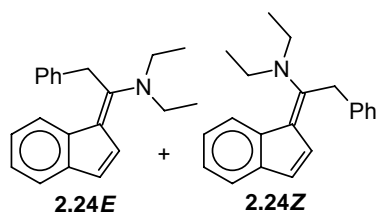
Присоединение аминов к 3-(фенилэтинил)-1H-инденам (общая методика). К раствору соответствующего 3-(фенилэтинил)-1H-индена (1.4 ммоль) в 5 мл Et_2O прибавили 10% избыток соответствующего амина (1.6 ммоль). Завершение реакции контролировали методом ТСХ, (гексан/ CHCl_3 , 4:1, R_f 3-(фенилэтинил)-1H-инденов ~ 0.4 -0.5). После чего к реакционной смеси

прибавили 50 мл эфира, полученный раствор промыли водой (4×25 мл), сушили над безводным MgSO₄. Растворитель отогнали при пониженном давлении, остаток высушили в вакууме.



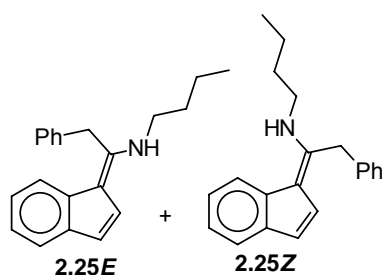
(E)-1-(1H-инден-1-илиден)-N,N-диметил-2-фенилэтиламин (2.23E). Коричневое масло. Выход 0.34 г (93%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 2.78 (с, 6H, N-CH₃); 6.83 (д, ³J=5.2, 1H); 6.93 (д, ³J=5.2, 1H); 7.29-6.99 (м, 3H); 7.48-7.36 (м, 6H); {C_{ар}-H, -CH=}; 4.36 (с, 2H, -CH₂-). Найдено (%): С, 87.26; Н, 7.40.

C₁₉H₁₉N. Вычислено (%): С, 87.31; Н, 7.33.



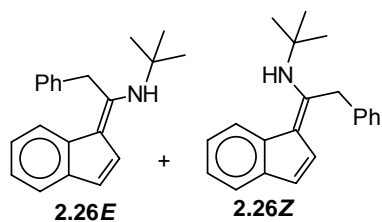
Взаимодействие 2.20 с диэтиламино. Оранжевое масло. Выход 0.33 г (81%). Представляет собой смесь (E) и (Z)-изомеров в соотношении 2:3. **(E)-1-(1H-инден-1-илиден)-N,N-диэтил-2-фенилэтил-амин (2.24E).** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.24 (т, ³J=7.2, 6H, -CH₃); 3.62 (к, ³J=7.2, 4H, N-CH₂); 4.48 (с, 2H, -CH₂-); 6.77 (д, ³J=5.2, 1H); 7.01 (д, ³J=5.2, 1H); 7.11 (т, ³J=7.2, 1H); 7.24-7.43 (м, 6H); 7.50 (м, 2H) {C_{ар}-H, -CH=}. **(Z)-1-(1H-инден-1-илиден)-N,N-диэтил-2-фенилэтиламин (2.24Z).**

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.03 (т, ³J=7.2, 6H, -CH₃); 3.46 (к, ³J=7.2, 4H, N-CH₂); 4.16 (с, 2H, -CH₂-); 6.80 (д, ³J=5.2, 1H); 7.01 (д, ³J=5.2, 1H); 7.20 (т, ³J=7.2, 1H); 7.24-7.43 (м, 6H); 7.50 (м, 2H); {C_{ар}-H, -CH=}. Найдено (%): С, 86.98; Н, 8.12. C₂₁H₂₃N. Вычислено (%): С, 87.15; Н, 8.01.

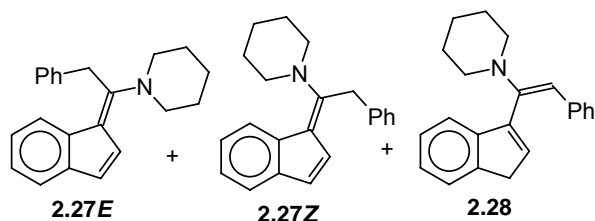


Взаимодействие 2.20 с бутиламино. Оранжевое масло. Выход 0.31 г (77%). Представляет собой смесь (E) и (Z)-изомеров в соотношении ~1:6. **(E)-N-Бутил-N-[1-(1H-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]-амин (2.25E).** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 0.93 (т, ³J=7.3, 3H, -CH₃); 1.41 (м, 2H); 1.56 (м, 2H) {-CH₂-CH₂-}; 3.31 (к, ³J=6.7, 2H, -NH-CH₂-); 4.40 (с, 2H, -CH₂-); 6.80 (д, ³J=5.6, 1H); 7.10 (д, ³J=5.2, 1H); 7.37-7.21 (м, 7H); 7.60 (м, 2H); {C_{ар}-H, -CH=}. **(Z)-N-Бутил-N-[1-(1H-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]амин (2.25Z).**

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 0.91 (т, ³J=7.4, 3H, -CH₃); 1.41 (м, 2H); 1.56 (м, 2H) {-CH₂-CH₂-}; 3.31 (к, ³J=6.7, 2H, -NH-CH₂-); 4.19 (с, 2H, -CH₂-); 6.68 (д, ³J=5.3, 1H); 7.01 (д, ³J=5.3, 1H); 7.21-7.37 (м, 7H); 7.60 (м, 2H); {C_{ар}-H, -CH=}. Найдено (%): С, 87.24; Н, 8.14. C₂₁H₂₃N. Вычислено (%): С, 87.15; Н, 8.01.

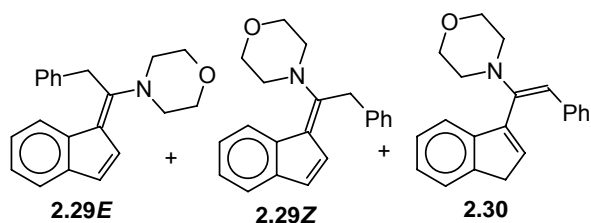


Взаимодействие 2.20 с *трет*-бутиламином. Коричневое масло. Выход 0.33 г (81%). Представляет собой смесь (*E*) и (*Z*)-изомеров в соотношении ~1:6. **(1*E*)-*N*-(*трет*-Бутил)-*N*-[1-(1*H*-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]амин (2.26*E*).** Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.41 (с, 9H, $-\text{CH}_3$); 4.52 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.72-7.42 (группа м, 9H); 7.54 (д, $^3J=7.0$, 1H); 7.60 (д, $^3J=7.4$, 1H); $\{\text{C}_{\text{ar}}\text{-H, -CH=}\}$. **(1*Z*)-*N*-(*трет*-Бутил)-*N*-[1-(1*H*-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]амин (2.26*Z*).** Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.49 (с, 9H, $-\text{CH}_3$); 4.37 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.62 (д, $^3J=5.4$, 1H); 6.83 (д, $^3J=5.4$, 1H); 6.72-7.42 (группа м, 7H); 7.54 (д, $^3J=7.0$, 1H); 7.69 (д, $^3J=7.2$, 1H); $\{\text{C}_{\text{ar}}\text{-H, -CH=}\}$. Найдено (%): C, 87.22; H, 7.95. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}$. Вычислено (%): C, 87.15; H, 8.01.



Взаимодействие 2.20 с пиперидином. Коричневое масло. Выход 0.35 г (83%). Представляет собой смесь (*E*) и (*Z*)-изомеров фульвена 2.27 с енамином 2.28 в соотношении ~2:3:12. **1-[(1*E*)-1-(1*H*-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]пиперидин (2.27*E*).** Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.,

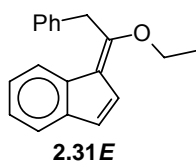
$J/\text{Гц}$): 1.51 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$); 3.70 (м, 4H, $-\text{N-CH}_2-$); 4.58 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.85 (д, $^3J=5.0$, 1H); 6.95-7.70 (группа м, 8H); $\{\text{C}_{\text{ar}}\text{-H, -CH=}\}$. **1-[(1*Z*)-1-(1*H*-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]пиперидин (2.27*Z*).** Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.51 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$); 3.52 (м, 4H, $-\text{N-CH}_2-$); 4.28 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.83 (д, $^3J=5.0$, 1H); 6.95-7.70 (группа м, 8H) $\{\text{C}_{\text{ar}}\text{-H, -CH=}\}$. **1-[(*E*)-1-(1*H*-инден-3-ил)-2-фенилэтил]пиперидин (2.28).** Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.68 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$); 3.09 (уш.с, 4H, $-\text{N-CH}_2-$); 3.44 (д, $^3J=2.0$, 2H, $-\text{CH}_2-$); 5.79 (с, 1H, $=\text{CH-Ph}$); 6.49 (т, $^3J=2.0$, 1H); 7.05-7.13 (м, 4H); 7.31-7.36 (м, 3H); 7.58 (д, $^3J=6.8$, 1H); 7.66 (д, $^3J=7.0$, 1H) $\{\text{C}_{\text{ar}}\text{-H, =CH-}\}$. Найдено (%): C, 87.71; H, 7.59. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}$. Вычислено (%): C, 87.66; H, 7.69.



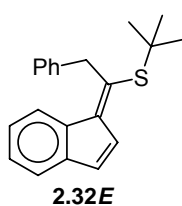
Взаимодействие 2.20 с морфолином. Коричневое масло. Выход 0.39 г (90%). Представляет собой смесь (*E*) и (*Z*)-изомеров фульвена 2.29 с енамином 2.30 в соотношении ~1:2:6. **4-[(1*E*)-1-(1*H*-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]морфолин (2.29*E*).** Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.,

$J/\text{Гц}$): 3.51 (м, 4H, $-\text{N-CH}_2-$); 3.66 (м, 4H, $-\text{O-CH}_2-$); 4.50 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.85 (д, $^3J=6.0$, 1H); 6.95-7.70 (группа м, 6H); 7.52 (д, $^3J=7.4$, 1H); 7.68 (д, $^3J=7.6$, 1H); $\{\text{C}_{\text{ar}}\text{-H, -CH=}\}$. **4-[(1*Z*)-1-(1*H*-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]морфолин (2.29*Z*).** Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 3.40 (м, 4H, $-\text{N-CH}_2-$); 3.66 (м, 4H, $-\text{O-CH}_2-$); 4.20 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.83 (д, $^3J=6.0$, 1H); 6.95-7.70 (группа

м, 6H); 7.52 (д, $^3J=7.4$, 1H); 7.68 (д, $^3J=7.6$, 1H) $\{C_{ar}-H, -CH=\}$. **4-[1-(1*H*-Инден-1-ил)-2-фенилэтинил]морфолин (2.30)**. Может быть выделен из смеси продуктов с выходом ~30% кристаллизацией из эфира. Желтые кристаллы, $T_{пл}=126$ °C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д., $J/Гц$): 3.06 (т, $^3J=4.6$, 4H, -N-CH₂-); 3.44 (д, $^3J=2.1$, 2H, -CH₂-); 3.81 (т, $^3J=4.6$, 4H, -O-CH₂-); 5.80 (с, 1H, =CH-Ph); 6.48 (т, $^3J=2.1$, 1H); 6.99 (м, 1H); 7.05-7.11 (м, 2H); 7.23-7.45 (м, 4H); 7.56 (д, $^3J=7.7$, 1H); 7.63 (д, $^3J=7.7$, 1H) $\{C_{ar}-H, =CH-\}$. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д.): 38.2; 48.8; 67.0 (-CH₂-); 105.9; 121.0; 123.7; 124.9; 126.2; 127.6; 127.9; 135.8 (=CH-); 132.6; 138.7; 143.9; 145.1; 155.0 (>C=). Найдено (%): C, 83.20; H, 7.06. C₂₁H₂₁NO. Вычислено (%): C, 83.13; H, 6.98.

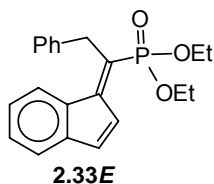


1-[(*E*)-1-Этоксид-2-фенилэтилиден]-1*H*-инден (2.31E). К р-ру, полученному из 0.23 г (10 ммоль) Na в 30 мл этанола при интенсивном перемешивании прибавили 2.16 г (10 ммоль) **2.20**. Перемешивание продолжали 4 часа, затем прибавили 20 мл 10% водного р-ра NH₄Cl и 100 мл Et₂O. Органическую фазу отделили, промыли 10% водным р-ром NH₄Cl (2×20 мл), водой (2×20 мл), высушили над MgSO₄. Растворители удалили при пониженном давлении, остаток (красно-коричневое вязкое масло) очистили методом колоночной хроматографии (элюент - смесь гексан/CH₂Cl₂ 1:1, R_f ~ 0.5). Растворители удалили при пониженном давлении, остаток (вязкое оранжево-красное масло) высушили в вакууме. Выход 2.18 г (88%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д., $J/Гц$): 1.45 (т, 3H, -CH₃); 4.17 (к, 2H, -CH₂-); 4.22 (с, 2H, -CH₂-); 6.82; 6.84 (AB, $^3J=5.5$, 2H, -CH=); 7.25-7.45 (группа м, 8H); 8.21 (м, 1H) $\{C_{ar}-H\}$. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д.): 15.2 (-CH₃); 35.4 (-CH₂-); 64.0 (-OCH₂); 120.4; 124.0; 124.3; 125.3; 125.9; 126.6; 126.9; 128.1; 128.8 (-CH=); 122.0; 136.7; 134.3; 142.1; 159.7 (>C=). Найдено (%): C, 86.90; H, 7.01. C₁₉H₁₈O. Вычислено (%): C, 86.99; H, 6.92.



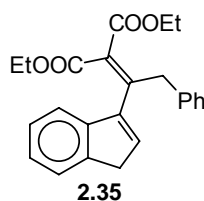
1-[(*E*)-1-(трет-Бутилсульфанил)-2-фенилэтилиден]-1*H*-инден (2.32E). К суспензии 0.24 г (10 ммоль) NaN в 25 мл эфира и 3 мл THF при перемешивании прибавили 1.24 мл (11 ммоль) tBuSH . Полученную смесь перемешивали при кипячении 2 часа (до прекращения выделения газа), охладили до комнатной температуры и в течение 5 минут прибавили р-р 2.16 г (10 ммоль) **2.20** в 10 мл эфира. Перемешивание продолжали 1 час, затем прибавили 20 мл 10% водного р-ра NH₄Cl. Органическую фазу отделили, промыли водой (5×20 мл), высушили над MgSO₄. Растворители удалили при пониженном давлении, остаток (темно-красное масло) высушили в вакууме. Выход 2.94 г (96%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д.): 1.38 (с, 9H, -CH₃); 4.52 (уш.с, 2H, -CH₂-); 6.69 (т, 1H); 7.16-7.20 (м, 1H); 7.24-7.29 (м, 1H); 7.40 (м, 2H); 7.57 (м, 1H); $\{C_{ar}-H, -CH=\}$. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д.): 31.3 (-CH₃); 38.0 (-CH₂-); 46.6 (>C<); 121.5; 123.5; 124.6;

125.7; 127.1; 127.8; 128.7; 133.7; 138.0 (-CH=); 129.8; 136.6; 142.9; 143.6; 144.5 (>C=). Найдено (%): С, 82.25; Н, 7.17. C₂₁H₂₂S. Вычислено (%): С, 82.31; Н, 7.24.



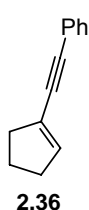
Диэтил (E)-1-(1H-инден-1-илиден)-2-фенилэтилфосфонат (2.33E). К суспензии 0.12 г (5 ммоль) NaH в 20 мл эфира при перемешивании прибавили 0.76 мл (5.5 ммоль) диэтилфосфита. Полученную смесь перемешивали 2 часа (до полного растворения NaH), охладили до -20°C и прибавили р-р 1.08 г (5 ммоль) **2.20** в 5 мл эфира. Перемешивание продолжали 2 часа, затем прибавили

20 мл 10% водного р-ра NH₄Cl. Органическую фазу отделили, промыли водой (5×20 мл), высушили над MgSO₄. Растворители удалили при пониженном давлении, остаток (красно-коричневое вязкое масло) высушили в вакууме. Выход 1.67 г (94%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д., J/Гц): 1.33 (т, ³J=7.4, 6H, -OCH₂CH₃); 3.63 (дд, J=5.7 и 2.1, 2H, -CH₂-); 4.20 (кд, 4H, -OCH₂CH₃); 6.72 (м, 1H); 7.09 (д, ³J=8.0, 1H); 7.15-7.28 (м, 5H); 7.39 (м, 2H); 7.58 (д, ³J=8.0, 1H); 7.90 (д, ³J=16.8, 1H); {C_{ar}-H, -CH=}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 16.0 (-CH₃); 38.4 (-CH₂-); 81.8 (-OCH₂); 120.3; 123.5; 124.6; 125.6; 127.9; 128.9; 129.8; 132.9; 144.5 (д); (-CH=); 123.1; 124.9; 134.7 (д); 138.6 (д); 142.4 (>C=). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 15.86. Найдено (%): С, 71.28; Н, 6.66. C₂₁H₂₃O₃P. Вычислено (%): С, 71.18; Н, 6.54.



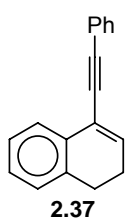
Диэтил 2-[1-(1H-инден-3-ил)-2-фенилэтилиден]малонат (2.35). К суспензии NaH (0.04 г, 1.4 ммоль) в 50 мл THF прибавили диэтилмалонат (0.44 г, 2.8 ммоль). Затем при перемешивании прибавили раствор **2.20** (0.3 г, 1.4 ммоль) в THF (10 мл). Завершение реакции контролировали методом ТСХ, (гексан/CHCl₃, 4:1, R_f **2.20** = 0.5). По окончании реакции прибавили

Et₂O (50 мл), полученную смесь промыли концентрированным раствором NH₄Cl (2×25 мл), водой (2×25 мл), высушили над безводным MgSO₄. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток высушили в вакууме, получив 0.47 г продукта (желтое масло). Выход 89%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д., J/Гц): 1.37 (т, ³J=7.2, 6H, -CH₂-CH₃); 3.34 (AB, ²J=22.9, 2H, -CH₂-); 4.36 (к, ³J=7.2, 4H, -CH₂-CH₃); 4.44 (с, 2H, -CH₂-Ph); 7.01 (с, 1H, =CH-); 7.15-7.23 (группа м, 5H); 7.31 (т, ³J=7.4, 2H); 7.41 (д, ³J=7.4, 1H); 7.45 (д, ³J=7.2, 1H) {C_{ar}-H}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 13.9; 14.0 (-CH₃); 41.5; 61.5; 61.7 (-CH₂-); 57.3; 119.2; 123.3; 124.0; 126.3; 127.1; 127.3; 127.9; 128.2; 133.7 (=CH-); 136.6; 136.8; 142.0; 142.5; 145.0 (>C=); 167.73; 168.2 (C=O). Найдено (%): С, 76.60; Н, 6.51. C₂₄H₂₄O₄. Вычислено (%): С, 76.57; Н, 6.43.

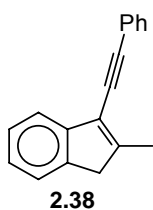


(1-Циклопентен-1-илэтинил)бензол (2.36). Получено аналогично **2.11**. Выход 66%. Бледно-желтая жидкость. T_{кип} = 56-58 °C / 0.1 мм. рт. ст. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 1.99 (м, 2H); 2.52 (м, 2H); 2.60 (м, 2H) {-CH₂-}; 6.20 (м, 1H, =CH-); 7.33 (м, 3H); 7.50 (м, 2H) {Ph}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 23.3; 33.3; 36.3 (-CH₂-);

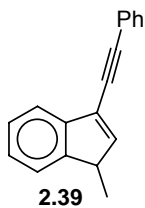
86.7; 90.3 (C≡C); 123.5; 124.4 (>C=); 127.9; 128.1; 131.3; 137.7 (=CH-). Найдено (%): С, 92.70; Н, 7.30. C₁₃H₁₂. Вычислено (%): С, 92.81; Н, 7.19.



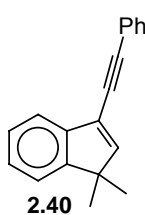
4-(Фенилэтинил)-1,2-дигидронафталин (2.37). Получено аналогично **2.11**. Выход 78%. Бледно-желтая жидкость. $T_{\text{кип}} = 126-130$ °С / 0.1 мм. рт. ст. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 2.93 (тт, ³J=8.0 и 4.9, 4Н, -CH₂-CH=); 6.66 (т, ³J=4.9, 1Н, =CH-); 7.20-7.90 (группа м, 9Н) {C_{ар}-Н}. Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 23.4; 26.9 (-CH₂-); 87.1; 90.0 (C≡C); 121.5; 123.2; 132.4; 134.8 (>C=); 124.8; 126.3; 127.1; 127.4; 128.0; 128.1; 131.3; 135.2 (=CH-). Найдено (%): С, 93.76; Н, 6.24. C₁₈H₁₄. Вычислено (%): С, 93.87; Н, 6.13.



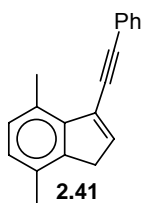
2-Метил-3-(фенилэтинил)-1H-инден (2.38). Получено аналогично **2.11**. Очищено перекристаллизацией из гексана. Выход 67%. Оранжевые кристаллы, $T_{\text{пл}}=62$ °С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 2.40 (с, 3Н, -CH₃); 3.49 (с, 2Н, -CH₂-); 7.25 (т, ³J=7.4, 1Н) 7.39 (д, ³J=7.4, 1Н); 7.40-7.45 (группа м, 4Н); 7.57 (д, ³J=7.4, 1Н); 7.65 (м, 2Н) {C_{ар}-Н}. Найдено (%): С, 93.80; Н, 6.20. C₁₈H₁₄. Вычислено (%): С, 93.87; Н, 6.13.



1-Метил-3-(фенилэтинил)-1H-инден (2.39). Получено аналогично **2.11**. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.43 (д, ³J=7.6, 3Н, -CH₃); 3.70 (кд, ³J=2.4 и 7.6, 1Н, >CH-); 6.85 (д, ³J=2.4, 1Н, =CH-); 7.35 (т, ³J=7.4, 1Н); 7.41-7.46 (группа м, 4Н); 7.49 (д, ³J=7.2, 1Н); 7.64-7.68 (группа м, 3Н) {C_{ар}-Н}. Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 15.9 (-CH₃); 44.7 (>CH-); 83.4; 93.0 (C≡C); 120.3; 122.6; 125.7; 126.7; 128.3; 131.7; 145.1 (=CH-); 123.1; 124.6; 142.8; 148.1 (>C=). Найдено (%): С, 93.74; Н, 6.26. C₁₈H₁₄. Вычислено (%): С, 93.87; Н, 6.13.

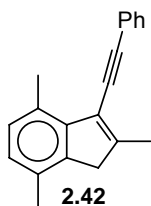


1,1-Диметил-3-(фенилэтинил)-1H-инден (2.40). Получено аналогично **2.11**. Выход 42%. Очищено колоночной хроматографией (гексан). $T_{\text{пл}} = 74$ °С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.41 (с, 6Н, -CH₃); 6.72 (с, 1Н, =CH-); 7.30-7.41 (группа м, 6Н); 7.58 (д, ³J=7.4, 1Н); 7.61 (м, 2Н) {C_{ар}-Н}. Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 24.4 (-CH₃); 49.4 (>C<); 83.3; 92.8; (-C≡); 120.6; 121.1; 126.0; 126.8; 128.4; 131.7; 150.9 (=CH-); 122.4; 123.2; 141.5; 152.3 (>C=). Найдено (%): С, 93.28; Н, 6.72. C₁₉H₁₆. Вычислено (%): С, 93.40; Н, 6.60.



4,7-Диметил-3-(фенилэтинил)-1H-инден (2.41). Получено аналогично **2.11**. Выход 71%. Желтые кристаллы, $T_{\text{пл}}=84$ °С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 2.40 (с, 3Н); 2.89 (с, 3Н) {-CH₃}; 3.41 (д, ³J=2.4, 2Н, -CH₂-); 6.95 (т, ³J=2.4, 1Н, -CH=); 7.03 (д, ³J=7.8, 1Н); 7.09 (д, ³J=7.8, 1Н); 7.42 (м, 3Н); 7.62 (м, 2Н) {C_{ар}-Н}. Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 18.2; 18.6 (-CH₃); 37.4 (-CH₂-); 86.7;

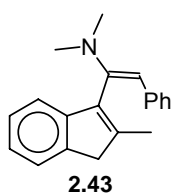
92.0 (-C≡); 126.6; 128.2; 128.3; 129.1; 131.2; 139.5 (=CH-); 123.5; 126.7; 129.6; 130.4; 140.2; 142.0 (>C=). Найдено (%): С, 93.33; Н, 6.47. C₁₉H₁₆. Вычислено (%): С, 93.40; Н, 6.60.



2,4,7-Триметил-3-(фенилэтинил)-1H-инден (2.42). Получено аналогично

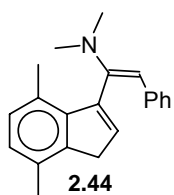
2.11. Очищено перекристаллизацией из гексана. Выход 85%. Желтые кристаллы. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 2.36 (с, 3H); 2.41 (с, 3H); 2.87 (с, 3H); {-CH₃}; 3.31 (с, 2H, -CH₂-); 6.96 (д, ³J=7.6, 1H); 7.07 (д, ³J=7.6, 1H); 7.41 (м, 3H); 7.63 (м, 2H); {C_{ар}-H, =CH-}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 15.9; 18.1; 18.5 (-CH₃); 41.4 (-CH₂-); 86.1; 94.8 (-C≡); 121.4; 123.9; 128.4;

129.8; 140.3; 141.0; 151.4 (>C=); 125.5; 127.8; 128.2; 129.0; 130.9 (=CH-). Найдено (%): С, 92.90; Н, 7.10. C₂₀H₁₈. Вычислено (%): С, 92.98; Н, 7.02.



(E)-N,N-Диметил-1-(2-метил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенамин (2.43). Коричневое масло. Выход 95%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.80 (с,

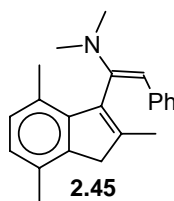
3H, -CH₃); 2.81 (с, 6H, N-CH₃); 3.35 (AB, ²J=22.8, 2H, -CH₂-); 5.66 (с, 1H, =CH-); 6.91-7.10 (группа м, 5H); 7.22 (т, ³J=7.4, 1H); 7.32 (т, ³J=7.6, 1H); 7.44 (д, ³J=7.6, 1H); 7.48 (д, ³J=7.4, 1H); {C_{ар}-H}. Найдено (%): С, 87.30; Н, 7.77. C₂₀H₂₁N. Вычислено (%): С, 87.23; Н, 7.69.



(E)-N,N-Диметил-1-(4,7-диметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенамин (2.44).

Коричневое масло. Выход 98%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 2.43 (с, 3H); 2.52 (с, 3H); {-CH₃}; 2.86 (с, 6H, -N-CH₃); 3.25 (AB, ²J=24.4, 2H, -CH₂-); 5.57 (с, =CH-Ph); 6.44 (с, 1H); 6.89 (т, ³J=7.2, 1H); 6.96 (д, ³J=7.6, 2H); 7.01-7.12 (м, 3H); 7.24 (м, 1H); {C_{ар}-H, =CH-}. Найдено (%): С, 87.22; Н, 7.95. C₂₁H₂₃N.

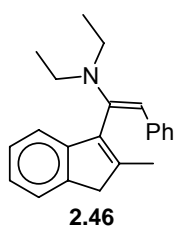
Вычислено (%): С, 87.15; Н, 8.01.



(E)-N,N-Диметил-1-(2,4,7-триметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенамин (2.45).

Коричневое масло. Выход 82%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.90 (с, 3H) {-CH₃}; 2.47 (с, 3H); 2.42 (с, 3H); 5.58 (уш.с, 1H, =CH-); 2.85 (с, 6H, -N-CH₃); 3.26 (AB, ²J=22.8, 2H, -CH₂-); 6.92-7.11 (группа м, 7H, C_{ар}-H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 14.5; 17.7; 18.3; 39.5; (-CH₃); 41.4 (-CH₂-); 102.1;

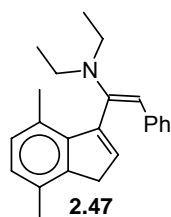
122.9; 125.2; 126.5; 127.8; 129.1; (=CH-); 128.6; 129.7; 135.4; 140.0; 141.4; 142.4; 143.5; 145.6; (>C=). Найдено (%): С, 87.15; Н, 8.33. C₂₂H₂₅N. Вычислено (%): С, 87.08; Н, 8.30.



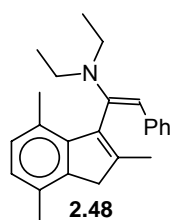
(E)-N,N-Диэтил-1-(2-метил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенамин (2.46). Коричневое масло. Выход 93%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.21 (т,

³J=7.2, -CH₂CH₃); 1.84 (с, 3H, -CH₃); 3.25 (м, 4H, -CH₂CH₃); 3.35 (AB, ²J=22.6, 2H, -CH₂-); 5.70 (с, 1H, =CH-); 6.97 (м, 3H); 7.08 (м, 2H); 7.24 (т, ³J=7.5, 1H); 7.34 (т, ³J=7.5, 1H); 7.50 (д, ³J=7.2, 2H) {C_{ар}-H}. Найдено (%): С, 87.18; Н, 8.38.

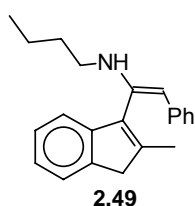
$C_{22}H_{25}N$. Вычислено (%): С, 87.08; Н, 8.30.



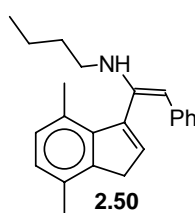
(E)-N,N-Диэтил-1-(4,7-диметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенамин (2.47). Коричневое масло. Выход 89%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д., $J/Гц$): 1.17 (т, $^3J=7.0$, 6H, $-CH_2CH_3$); 2.44 (с, 3H); 2.50 (с, 3H) $\{-CH_3\}$; 3.25 (м, 4H, $-CH_2CH_3$); 3.31 (AB, $^2J=24.0$, 2H, $-CH_2-$); 5.54 (уш.с, 1H); 6.40 (уш.с, 1H); 6.89 (т, $^3J=7.3$, 1H); 6.96 (д, $^3J=7.6$, 2H); 7.02-7.10 (группа м, 4H); $\{C_{ar}-H, =CH-\}$. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д.): 12.7; 18.1; 18.4 ($-CH_3$); 37.0; 43.0 ($-CH_2-$); 100.1; 122.5; 126.3; 126.9; 127.7; 129.0; 133.6 ($=CH-$); 129.7; 130.3; 140.3; 141.9; 142.6; 143.0; 145.0 ($>C=$).
Найдено (%): С, 87.10; Н, 8.67. $C_{23}H_{27}N$. Вычислено (%): С, 87.02; Н, 8.57.



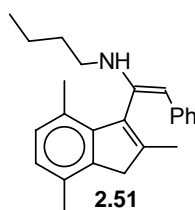
(E)-N,N-Диэтил-1-(2,4,7-триметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенамин (2.48). Коричневое масло. Выход 85%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д., $J/Гц$): 1.17 (уш.т, 6H, $-CH_2CH_3$); 1.91 (с, 3H); 2.41 (с, 3H); 2.49 (с, 3H) $\{-CH_3\}$; 3.19-3.35 (группа м, 4H, $-CH_2CH_3$); 3.24 (AB, $^2J=23.0$, 2H, $-CH_2-$); 5.58 (с, 1H, $=CH-$); 6.87-7.08 (группа м, 7H, $C_{ar}-H$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д.): 13.0; 14.6; 18.0; 18.3 ($-CH_3$); 41.4; 43.0 ($-CH_2-$); 99.8; 122.4; 125.2; 126.4; 127.7; 129.1 ($=CH-$); 128.6; 129.6; 135.5; 140.5; 141.2; 142.3; 143.7; 143.8 ($>C=$). Найдено (%): С, 87.04; Н, 8.88. $C_{24}H_{29}N$. Вычислено (%): С, 86.96; Н, 8.82.



(E)-N-Бутил-1-(2-метил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенамин (2.49). Коричневое масло. Выход 81%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д., $J/Гц$): 0.87 (т, $^3J=7.2$, 3H, $-CH_2-CH_3$); 1.52 (с, 3H, $-CH_3$); 1.35 (м, 2H); 1.63 (м, 2H); $\{-CH_2-CH_2-CH_3\}$; 3.23 (к, $^3J=7.0$, 2H, $N-CH_2-$); 3.85 (AB, $^2J=26.0$, 2H, $-CH_2-$); 5.61 (с, 1H, $=CH-$); 7.36-7.45 (м, 2H); 7.15-7.27 (группа м, 5H); 6.97-7.05 (м, 2H) $\{C_{ar}-H\}$.
Найдено (%): С, 82.25; Н, 11.68. $C_{22}H_{25}N$. Вычислено (%): С, 87.08; Н, 8.30.

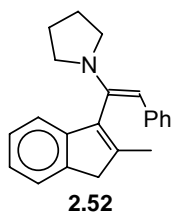


(E)-N-Бутил-1-(4,7-диметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенамин (2.50). Коричневое масло. Выход 76%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д., $J/Гц$): 0.93 (т, $^3J=6.8$, 3H, $-CH_2-CH_3$); 1.35 (м, 2H); 1.50 (м, 2H) $\{-CH_2-CH_2-CH_3\}$; 2.36 (с, 3H); 2.38 (с, 3H) $\{-CH_3\}$; 3.26 (к, $^3J=7.4$, 2H, $N-CH_2-$); 3.77 и 4.09 (AB, $^2J=13.8$, 2H, $-CH_2-$); 5.67 (с, 1H, $=CH-Ph$); 7.03-7.35 (группа м, 8H) $\{C_{ar}-H, =CH-\}$. Найдено (%): С, 87.00; Н, 8.66. $C_{23}H_{27}N$. Вычислено (%): С, 87.02; Н, 8.57.

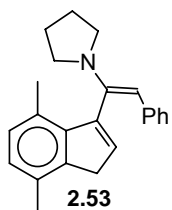


(E)-N-Бутил-1-2,4,7-триметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенамин (2.51). Коричневое масло. Выход 90%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д., $J/Гц$): 0.97 (т, $^3J=6.8$, 3H, $-CH_2CH_3$); 1.31-1.60 (м, 4H, $-CH_2CH_2CH_3$); 2.05 (с, 3H); 2.25 (с, 3H); 2.31 (с, 3H) $\{-CH_3\}$; 3.11 (AB, $^2J=14.2$, 2H, $-CH_2-$); 3.26 (м, 2H, $-N-CH_2-$); 6.94 (д, $^3J=7.4$, 2H); 7.09 (д, $^3J=7.4$, 1H); 7.20-7.25 (м, 2H); 7.31 (т, $^3J=7.4$, 1H);

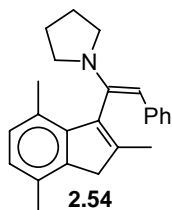
7.51 (т, $^3J=7.4$, 2H) $\{C_{ar}-H, =CH-\}$. Найдено (%): C, 87.00; H, 8.90. $C_{24}H_{29}N$. Вычислено (%): C, 86.96; H, 8.82.



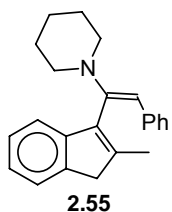
1-[(E)-1-(2-Метил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил]пирролидин (2.52). Желтое масло. Выход 81%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д., $J/Гц$): 1.92 (с, 3H, -CH₃); 1.95 (м, 4H, -N-CH₂-CH₂-); 3.25 (м, 4H, -N-CH₂-CH₂-); 3.41 (AB, $^2J=22.8$, 2H, -CH₂-); 5.54 (с, 1H, =CH); 6.90 (т, $^3J=7.0$, 1H); 6.98-7.08 (группа м, 4H); 7.24 (дд, $^3J=7.3$ и 8.2, 1H); 7.33 (дд, $^3J=7.2$ и 8.2, 1H); 7.39 (д, $^3J=7.2$, 1H); 7.50 (д, $^3J=7.3$, 1H) $\{C_{ar}-H\}$. Найдено (%): C, 87.58; H, 7.77. $C_{22}H_{23}N$. Вычислено (%): C, 87.66; H, 7.69.



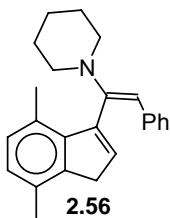
1-[(E)-1-(4,7-Диметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил]пирролидин (2.53). Желто-коричневое масло. Выход 92%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д., $J/Гц$): 1.96 (м, 4H, -N-CH₂-CH₂-); 2.48 (с, 3H); 2.47 (с, 3H) $\{-CH_3\}$; 3.27 (м, 4H, -N-CH₂-CH₂-); 3.35 (AB, $^2J=24.0$, 2H, -CH₂-); 5.39 (с, 1H); 6.43 (т, $^3J=2.0$, 1H) $\{=CH-\}$; 6.91 (т, $^3J=7.2$, 1H); 7.01-7.11 (м, 6H) $\{C_{ar}-H\}$. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д.): 129.3; 130.4; 140.2; 142.0; 142.5; 143.1; 144.1 ($>C=$); 98.6; 122.2; 126.26; 126.4; 127.8; 129.0; 132.2 ($=CH-$); 25.3; 37.0; 47.8 (-CH₂-); 17.4; 18.3 (-CH₃). Найдено (%): C, 87.50; H, 8.05. $C_{23}H_{25}N$. Вычислено (%): C, 87.57; H, 7.99.



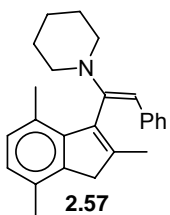
1-[(E)-1-(2,4,7-Триметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил]-пирролидин (2.54). Бесцветные кристаллы. Выход 98%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д., $J/Гц$): 1.91 (м, 4H, -N-CH₂-CH₂-); 1.92 (с, 3H); 2.38 (с, 6H); $\{-CH_3\}$; 3.15-3.24 (м, 4H, -N-CH₂-); 3.24 (AB, $^2J=24.0$, 2H, -CH₂-); 5.35 (с, 1H, =CH-Ph); 6.84 (м, 1H); 6.92-7.05 (м, 6H); $\{C_{ar}-H\}$. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д.): 14.3; 17.3; 18.3 $\{-CH_3\}$; 25.3; 41.3; 47.5 (-CH₂-); 98.9; 122.1; 125.1; 125.8; 127.8; 128.9 ($=CH-$); 128.2; 129.7; 136.2; 140.3; 141.1; 141.3; 142.9; 143.0 ($>C=$). Найдено (%): C, 87.44; H, 8.33. $C_{24}H_{27}N$. Вычислено (%): C, 87.49; H, 8.26.



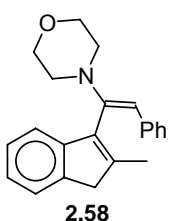
1-[(E)-1-(2-Метил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил]пиперидин (2.55). Желто-коричневое масло. Выход 95%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °C, δ , м. д., $J/Гц$): 1.63 (м, 6H, -N-CH₂-CH₂-CH₂-); 1.75 (с, 3H, -CH₃); 3.06 (м, 4H, -N-CH₂-); 3.31 (AB, $^2J=23.0$, 2H, -CH₂-); 5.77 (с, 1H, =CH-); 6.97-7.10 (группа м, 5H); 7.20 (дд, $^3J=7.2$ и 8.4, 1H); 7.31 (дд, $^3J=7.5$ и 8.4, 1H); 7.45 (д, $^3J=7.2$, 1H); 7.57 (д, $^3J=7.5$, 1H); $\{C_{ar}-H\}$. Найдено (%): C, 87.64; H, 7.91. $C_{23}H_{25}N$. Вычислено (%): C, 87.57; H, 7.99.



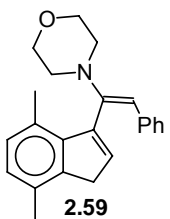
1-[(E)-1-(4,7-Диметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил]пиперидин (2.56). Желто-коричневое масло. Выход 94%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.63 (м, 6H, -N-CH₂-CH₂-CH₃-); 2.45; (с, 3H); 2.59 (с, 3H) {-CH₃}; 3.11 (м, 4H, -N-CH₂-CH₂-); 3.30 (AB, $^2J=23.6$, 2H, -CH₂-); 5.72 (с, 1H); 6.37 (т, $^3J=2.0$, 1H) {=CH-}; 6.96 (т, $^3J=7.2$, 1H); 7.03-7.11 (м, 6H) {C_{ar}-H}. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 18.3; 18.5 (-CH₃); 24.5; 25.9; 36.9; 48.6 (-CH₂-); 104.4; 123.4; 126.1; 127.4; 127.7; 129.1; 134.3 (=CH-); 129.9; 130.1; 139.7; 142.2; 142.5; 143.3; 147.7 (>C=). Найдено (%): C, 87.42; H, 8.32. C₂₄H₂₇N. Вычислено (%): C, 87.49; H, 8.26.



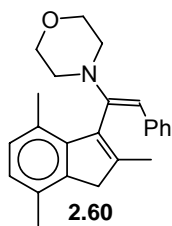
1-[(E)-1-(2,4,7-Триметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил]пиперидин (2.57). Желто-коричневое масло. Выход 92%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.69 (м, 6H); 2.02 (с, 3H); 2.27 (с, 3H); 2.35 (с, 3H); {-CH₃}; 3.05 (AB, $^2J=23.8$, 2H, -CH₂-); 3.17-3.34 (м, 4H, -N-CH₂-); 5.59 (с, 1H, =CH-); 6.87 (д, $^3J=7.4$, 1H); 6.94-7.01 (м, 4H); 7.09-7.03 (м, 2H); {C_{ar}-H}. Найдено (%): C, 87.49; H, 8.44. C₂₅H₂₉N. Вычислено (%): C, 87.41; H, 8.51.



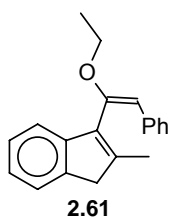
4-[(E)-1-(2-Метил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил]морфолин (2.58). Коричневое масло. Выход 85%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20°C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.96 (м, 4H, -N-CH₂-CH₂-); 2.47 (с, 3H); 2.48 (с, 3H); {-CH₃}; 3.27 (м, 4H, -N-CH₂-CH₂-); 3.35 (AB, $^2J=24.0$, 2H, -CH₂-); 5.39 (с, 1H); 6.43 (т, $^3J=2.0$, 1H); {=CH-}; 6.91 (д, $^3J=7.2$, 1H); 7.01-7.11 (м, 6H); {C_{ar}-H}. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 17.4; 18.3 (-CH₃); 25.3; 37.0; 47.8 (-CH₂-); 98.6; 122.2; 126.26; 126.4; 127.8; 129.0; 132.2 (=CH-); 129.3; 130.4; 140.2; 142.0; 142.5; 143.1; 144.1 (>C=). Найдено (%): C, 83.30; H, 11.73. C₂₂H₂₃NO. Вычислено (%): C, 83.24; H, 7.30.



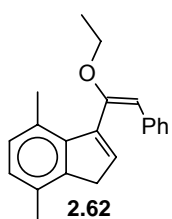
4-[(E)-1-(4,7-Диметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил]морфолин (2.59). Желтые кристаллы. Выход 98%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 2.39 (с, 3H); 2.55 (с, 3H) {-CH₃}; 2.98-3.13 (м, 4H, -N-CH₂-); 3.27 (AB, $^2J=23.4$, $^3J=2.0$, 2H, -CH₂-); 3.73 (м, 4H, -CH₂-O-); 5.71 (с, 1H); 6.33 (т, $^3J=2.0$, 1H); {=CH-}; 6.94-7.09 (м, 7H) {C_{ar}-H}. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 18.4; 18.5 (-CH₃); 37.0; 48.2; 67.0 (-CH₂-); 105.5; 124.1; 126.4; 127.6; 127.9; 134.9 (=CH-); 129.8; 130.4; 138.9; 141.4; 142.2; 143.3; 148.1 (>C=). Найдено (%): C, 83.26; H, 11.74. C₂₃H₂₅NO. Вычислено (%): C, 83.34; H, 7.60.



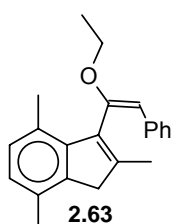
4-[(E)-1-(2,4,7-Триметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил]морфолин (2.60). Бледно-желтые кристаллы, $T_{пл}=134$ °С. Выход 96%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.88 (с, 3H); 2.42 (с, 3H); 2.61 (с, 3H) $\{-\text{CH}_3\}$; 3.03-3.19 (м, 4H, -N- CH_2 -); 3.28 (AB, $^2J=23.1$, 2H, - CH_2 -); 3.78 (м, 4H, -O- CH_2 -); 5.84 (с, 1H, =CH-); 7.02 (м, 2H); 7.07-7.14 (м, 5H) $\{\text{C}_{ar}\text{-H}\}$. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 128.6; 129.6; 134.4; 138.9; 141.3; 143.3; 143.5; 145.7 ($>\text{C}=\text{}$); 106.3; 124.0; 125.3; 127.1; 127.8; 129.2 (=CH-); 41.4; 47.7; 66.9 (- CH_2 -); 14.6; 18.3; 18.4 (- CH_3). Найдено (%): С, 83.40; Н, 7.95. $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}$. Вычислено (%): С, 83.44; Н, 7.88.



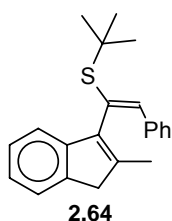
3-[(E)-1-Этоксид-2-фенилэтенил]-2-метил-1H-инден (2.61). Получено аналогично **2.31E**. Темно-коричневое масло. Выход 95%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.45 (т, $^3J=7.1$, 3H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1.81 (с, 3H, - CH_3); 3.36 (AB, 2H, - CH_2 -); 4.07 (к, $^3J=7.1$, 2H, -O- CH_2 -); 6.13 (с, 1H, =CH-); 7.04-7.18 (группа м, 5H); 7.20 (дд, $^3J=7.4$ и 8.6, 1H); 7.30 (дд, $^3J=7.6$ и 8.6, 1H); 7.37 (д, $^3J=7.6$, 1H); 7.44 (д, $^3J=7.4$, 1H) $\{\text{C}_{ar}\text{-H}\}$. Найдено (%): С, 86.85; Н, 7.36. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$. Вычислено (%): С, 86.92; Н, 7.29.



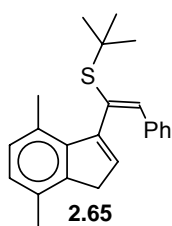
3-[(E)-1-Этоксид-2-фенилэтенил]-4,7-диметил-1H-инден (2.62). Получено аналогично **2.31E**. Темно-коричневое масло. Выход 89%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.49 (т, $^3J=7.0$, 3H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 2.44 (с, 3H); 2.57 (с, 3H) $\{-\text{CH}_3\}$; 3.36 (AB, широкий сигнал, 2H, - CH_2 -); 3.90 (к, $^3J=7.0$, 2H, -O- CH_2 -); 6.01 (с, 1H); 6.51 (уш.с, 1H) $\{=\text{CH}-\}$; 7.03-7.45 (группа м, 6H); 7.85 (д, $^3J=7.6$, 1H) $\{\text{C}_{ar}\text{-H}\}$. Найдено (%): С, 86.80; Н, 7.71. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}$. Вычислено (%): С, 86.85; Н, 7.64.



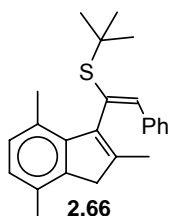
3-[(E)-1-Этоксид-2-фенилэтенил]-2,4,7-триметил-1H-инден (2.63). Получено аналогично **2.31E**. Темно-коричневое масло. Выход 71%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.45 (т, $^3J=7.0$, 3H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1.87 (с, 3H); 2.38 (с, 3H); 2.51 (с, 3H) $\{-\text{CH}_3\}$; 3.25 (AB, $^2J=23.0$, 2H, - CH_2 -); 3.95-4.15 (группа м, 2H, -O- CH_2 -); 6.05 (с, 1H, =CH-); 6.97 (д, $^3J=7.5$, 1H); 7.06 (д, $^3J=7.5$, 1H); 7.10-7.26 (группа м, 5H) $\{\text{C}_{ar}\text{-H}\}$. Найдено (%): С, 86.79; Н, 8.04. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}$. Вычислено (%): С, 86.80; Н, 7.95.



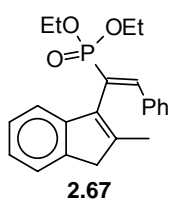
3-[(E)-1-(трет-Бутилсульфанил)-2-фенилэтенил]-2-метил-1H-инден (2.64). Получено аналогично **2.32E**. Красно-коричневое масло. Выход 86%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.36 (с, 9H, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.88 (с, 3H, - CH_3); 3.33 (AB, 2H, - CH_2 -); 7.13-7.62 (группа м, 10H) $\{\text{C}_{ar}\text{-H}, =\text{CH}-\}$. Найдено (%): С, 82.55; Н, 7.47. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{S}$. Вычислено (%): С, 82.45; Н, 7.55.



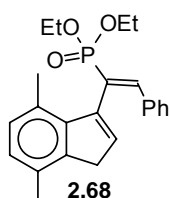
3-[(E)-1-(*tert*-Бутилсульфанил)-2-фенилэтиленил]-4,7-диметил-1H-инден (2.65). Получено аналогично **2.32E**. Коричневое масло. Выход 90%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.41 (с, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.41 (с, 3H); 2.58 (с, 3H) $\{-\text{CH}_3\}$; 3.31 (AB, $^2J=24.2$, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.35 (т, $^3J=2.2$, 1H); 7.04 (м, 2H); 7.14-7.27 (группа м, 6H) $\{\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}, =\text{CH}-\}$. Найдено (%): C, 82.66; H, 7.77. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{S}$. Вычислено (%): C, 82.58; H, 7.83.



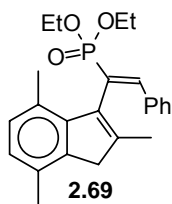
3-[(E)-1-(*tert*-Бутилсульфанил)-2-фенилэтиленил]-2,4,7-триметил-1H-инден (2.66). Получено аналогично **2.32E**. Коричневое масло. Выход 71%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.44 (с, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.94 (с, 3H); 2.37 (с, 3H); 2.63 (с, 3H); $\{-\text{CH}_3\}$; 3.23 (AB, $^2J=22.9$, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.96 (д, $^3J=7.7$, 1H); 7.04 (д, $^3J=7.7$, 1H); 7.07 (с, 1H); 7.14-7.27 (группа м, 5H); $\{\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}, =\text{CH}-\}$. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 128.7; 129.5; 133.3; 137.2; 137.9; 140.4; 141.3; 142.9 ($>\text{C}=\text{C}$); 125.4; 126.7; 127.9; 128.2; 129.4; 134.1 ($=\text{CH}-$); 41.6; 46.8 ($-\text{CH}_2-$ и $>\text{C}<$); 15.3; 18.3; 19.0; 31.2 ($-\text{CH}_3$). Найдено (%): C, 82.77; H, 8.07. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{S}$. Вычислено (%): C, 82.70; H, 8.10.



Диэтил (E)-1-(2-метил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтиленилфосфонат (2.67). Получено аналогично **2.33E**. Красно-коричневое масло. Выход 81%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.27 (т, $^3J=6.9$, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1.33 (т, $^3J=6.9$, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2.03 (д, $^3J=4.0$, 3H, $-\text{CH}_3$); 3.15 (AB, $^2J=18.0$, 2H, $-\text{CH}_2-$); 4.16 (кд в форме квинтета, $^3J=17.3$, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 7.16-7.84 (группа м, 10H) $\{\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}, =\text{C}-\text{H}\}$. Найдено (%): C, 82.25; H, 11.68. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено (%): C, 71.72; H, 6.84.



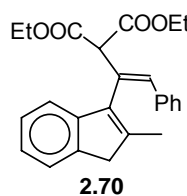
Диэтил (E)-1-(4,7-диметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтиленилфосфонат (2.68). Получено аналогично **2.33E**. Желтое масло. Выход 96%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.23 (т, $^3J=7.1$, 3H); 1.35 (т, $^3J=7.1$, 3H) $\{-\text{CH}_2-\text{CH}_3\}$; 2.34 (с, 3H); 2.41 (с, 3H) $\{\text{C}_{\text{ind}}-\text{CH}_3\}$; 3.40 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$); 4.06-4.24 (м, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 6.43 (м, 1H); 6.92 (д, $^3J=7.6$, 1H); 6.97 (д, $^3J=7.6$, 1H); 7.18-7.24 (м, 3H); 7.65 (д, $^3J=25.8$, 1H); 7.35 (д, $^3J=7.6$, 2H) $\{\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}, =\text{CH}-\}$. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 128.6; 129.5; 130.2; 135.0 (д); 139.7 (д); 141.1 (д); 142.9 ($>\text{C}=\text{C}$); 126.2; 128.4; 129.1; 129.2; 130.0; 132.4 (д); 143.3 (д); ($=\text{CH}-$); 62.1 (д); 62.2 (д) ($-\text{OCH}_2-$); 37.3; ($-\text{CH}_2-$); 16.1 (д); 16.2 (д); 18.3; 18.5 ($-\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 7.71. Найдено (%): C, 72.33; H, 11.72. $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено (%): C, 72.23; H, 7.12.



Диэтил (E)-1-(2,4,7-триметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенилфосфонат (2.69).

Получено аналогично **2.33E**. Желтое масло. Выход 84%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д., J/Гц): 1.28 (т, ³J=6.6, 3H); 1.34 (т, ³J=6.6, 3H); {-CH₂-CH₃}; 2.05 (д, ⁴J=4.3, 3H); 2.39 (с, 3H); 2.45 (с, 3H); {C_{ind}-CH₃}; 3.34 (AB, ²J=23.0, 2H, -CH₂-); 4.06-4.24 (м, 4H, -O-CH₂-CH₃); 6.80-7.45 (группа м, 7H); 7.70 (д, ³J=25.0, 1H) {C_{ar}-H, =CH-}.

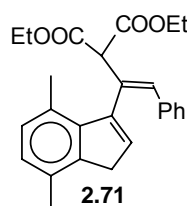
Найдено (%): С, 72.79; Н, 7.44. C₂₄H₂₉O₃P. Вычислено (%): С, 72.71; Н, 7.37.



Диэтил 2-[(Z)-1-(2-метил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил]малонат (2.70).

К суспензии NaH (0.03 г, 1.3 ммоль) в 20 мл THF прибавили диэтилмалонат (0.39 г, 2.6 ммоль). Затем прибавили раствор **25** (0.3 г, 1.3 ммоль) в THF (5 мл). По окончании реакции прибавили Et₂O (50 мл), полученную смесь промыли кон-

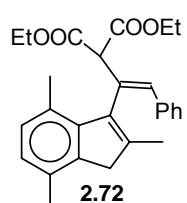
центрированным раствором NH₄Cl (2×25 мл), водой (2×25 мл), и высушили над безводным MgSO₄. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток высушили в вакууме, получив 0.46 г (91%) продукта (коричневое масло). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д., J/Гц): 1.36 (т, ³J=7.2, 6H, -CH₂CH₃); 1.83 (с, 3H, -CH₃); 3.35 (AB, ²J=22.2, 2H, -CH₂-); 4.26 (к, ³J=7.2, 4H, -O-CH₂-); 4.45 (с, 1H, -OC-CH-CO-); 7.01 (с, 1H, =CH-); 7.15-7.48 (группа м, 9H) {C_{ar}-H}. Найдено (%): С, 76.87; Н, 6.66. C₂₅H₂₆O₄. Вычислено (%): С, 76.90; Н, 6.71.



Диэтил 2-[(Z)-1-(4,7-диметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил]малонат (2.71).

Получено аналогично **2.70**. Желтое масло. Выход 96%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д., J/Гц): 1.34 (т, ³J=7.2, 6H, -CH₂CH₃); 2.40 (с, 3H); 2.47 (с, 3H) {-CH₃}; 3.32 (уш.д, 2H, -CH₂-); 4.22 (м, 2H); 4.35 (м, 2H) {-O-CH₂-}; 4.46 (с, 1H, -CH(COO-)₂); 6.42 (т, ³J=2.0, 1H); 6.83 (с, 1H) {=CH-}; 7.01 (уш.с, 2H); 7.17 (м, 2H); 7.28 (м, 3H); {C_{ar}-H}.

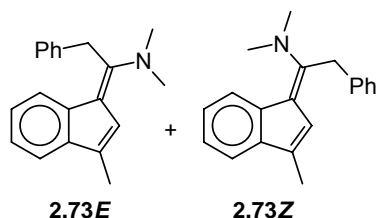
Найдено (%): С, 77.16; Н, 7.06. C₂₆H₂₈O₄. Вычислено (%): С, 77.20; Н, 6.98.



Диэтил 2-[(Z)-1-(2,4,7-триметил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтенил] малонат (2.72).

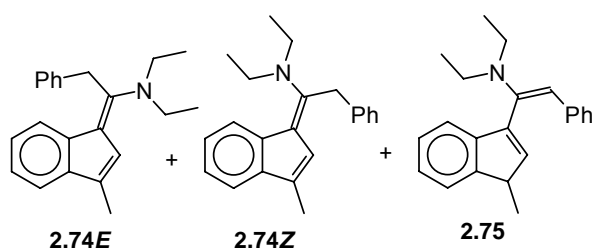
Получено аналогично **2.70**. Желтое масло. Выход 98%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д., J/Гц): 1.30 (т, ³J=6.9, 3H); 1.39 (т, ³J=6.9, 3H) {-CH₂CH₃}; 1.85 (с, 3H); 2.40 (с, 3H); 2.59 (с, 3H) {-CH₃}; 3.23 (AB, ²J=22.7, 2H, -CH₂-); 4.22 (м, 2H); 4.36 (м, 2H) {-O-CH₂-}; 4.45 (с, 1H, -CH(COO-)₂); 7.12 (уш.с, 1H); 7.22 (м, 4H); 7.33 (м, 3H); {C_{ar}-H и =CH-}.

Найдено (%): С, 77.57; Н, 7.20. C₂₇H₃₀O₄. Вычислено (%): С, 77.48; Н, 7.22.



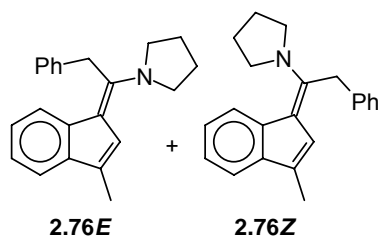
Взаимодействие 1-метил-3-(фенилэтинил)-1H-индена с диметиламином. Коричневое масло. Выход 86%. Продукт представляет собой смесь (*E*) и (*Z*)-изомеров в соотношении ~1:1. **(1E)-1-(3-Метил-1H-инден-1-илиден)-N,N-диметил-2-фенилэтанамин (2.73E)**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 2.36 (с, 3H, $-\text{CH}_3$);

3.20 (с, 6H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 4.48 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.83 (с, 1H); 6.95-7.55 (группа м, 9H) $\{\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}, -\text{CH}=\}$. **(1Z)-1-(3-Метил-1H-инден-1-илиден)-N,N-диметил-2-фенилэтанамин (2.73Z)**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 2.40 (с, 3H, $-\text{CH}_3$); 3.00 (с, 6H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 4.17 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.67 (с, 1H) 7.55-6.95 (группа м, 9H); $\{\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}, -\text{CH}=\}$. Найдено (%): С, 87.30; Н, 7.77. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}$. Вычислено (%): С, 87.23; Н, 7.69.



Взаимодействие 1-метил-3-(фенилэтинил)-1H-индена с диэтиламино. Коричневое масло. Выход 81%. Продукт представляет собой смесь (*E*) и (*Z*)-изомеров фульвена **2.74** с енамином **2.75** в соотношении ~2:3:6. **(1E)-1-(3-Метил-1H-инден-1-**

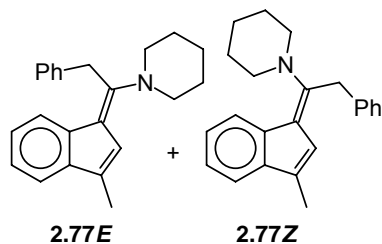
илиден)-N,N-диэтил-2-фенилэтанамин (2.74E). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.24 (т, $^3J=7.0$, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.42 (д, $^4J=1.4$, 3H, $-\text{CH}_3$); 3.59 (к, $^3J=7.0$, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4.47 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.76 (уш., 1H, $-\text{CH}=\}$); 6.90-7.58 (группа м, 9H, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$). **(1Z)-1-(3-Метил-1H-инден-1-илиден)-N,N-диэтил-2-фенилэтанамин (2.74Z)**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.03 (т, $^3J=7.0$, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.40 (д, $^4J=1.4$, 3H, $-\text{CH}_3$); 3.44 (к, $^3J=7.0$, 4H, $-\text{N}-\text{CH}_2$); 4.14 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.76 (уш., 1H, $-\text{CH}=\}$); 6.90-7.58 (группа м, 9H, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$). **(E)-N,N-Диэтил-1-(1-метил-1H-инден-3-ил)-2-фенилэтанамин (2.75)**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.20 (т, $^3J=7.0$, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.34 (д, $^3J=7.8$, 3H, $-\text{CH}_3$); 3.23 (к, $^3J=7.0$, 4H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$); 3.55 (м, 1H, $>\text{CH}-$); 5.66 (с, 1H); 6.36 (д, $^4J=2.0$, 1H) $\{-\text{CH}=\}$; 6.90-7.58 (группа м, 9H, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$). Найдено (%): С, 87.00; Н, 8.33. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}$. Вычислено (%): С, 87.08; Н, 8.30.



Взаимодействие 1-метил-3-(фенилэтинил)-1H-индена с пирролидином. Коричневое масло. Выход 92%. Представляет собой смесь (*E*) и (*Z*)-изомеров в соотношении ~7:1. **1-[(1E)-1-(3-Метил-1H-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]пирролидин (2.76E)**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.89 (м, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$); 2.47 (д, $^3J=1.2$, 3H); 3.74 (м, 4H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$); 4.54 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 7.03-7.52 (группа м, 8H) $\{\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}, -\text{CH}=\}$.

1-[(1Z)-1-(3-Метил-1H-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]пирролидин (2.76Z). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.83 (м, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$); 2.43 (д, $^3J=1.2$, 3H); 3.54 (м, 4H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$); 4.24 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 7.03-7.52 (группа м, 8H) $\{\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}, -\text{CH}=\}$. Найдено

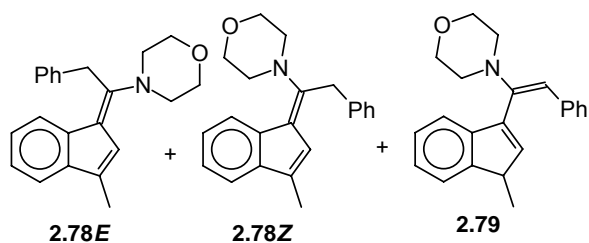
(%): C, 87.79; H, 7.79. C₂₂H₂₃N. Вычислено (%): C, 87.66; H, 7.69.



Взаимодействие 1-метил-3-(фенилэтинил)-1H-индена с пиперидином. Коричневое масло. Выход 91%. Представляет собой смесь (*E*) и (*Z*)-изомеров в соотношении ~2:3. **1-[(1*E*)-1-(3-Метил-1H-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]пиперидин (2.77*E*).**

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д., J/Гц): 1.45-1.61 (группа м, 6H, -CH₂-); 2.38 (с, 3H, -CH₃); 3.56 (м, 4H, -N-CH₂-); 4.48 (с, 2H, -CH₂-); 6.72 (с, 1H, -CH=); 7.18 (т, ³J=7.6, 1H); 7.25-7.45 (группа м, 7H); 7.61 (д, ³J=7.7, 1H) {C_{ar}-H}.

1-[(1*Z*)-1-(3-Метил-1H-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]пиперидин (2.77*Z*). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д., J/Гц): 1.45-1.61 (группа м, 6H, -CH₂-); 2.35 (с, 3H, -CH₃); 3.34 (м, 4H, -N-CH₂-); 4.18 (с, 2H, -CH₂-); 6.66 (с, 1H, -CH=); 7.18 (т, ³J=7.4, 1H); 7.25-7.45 (группа м, 7H); 7.67 (д, ³J=7.6, 1H) {C_{ar}-H}. Найдено (%): C, 87.70; H, 7.42. C₂₃H₂₅N. Вычислено (%): C, 87.57; H, 7.99.

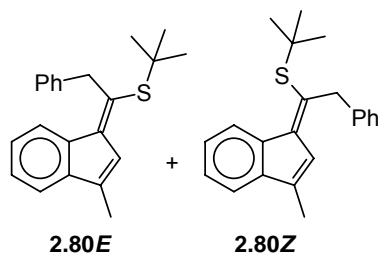


Взаимодействие 1-метил-3-(фенилэтинил)-1H-индена с морфолином. Коричневое масло. Выход 84%. Представляет собой смесь (*E*) и (*Z*)-изомеров фульвена **2.78** с енамином **2.79** в соотношении ~1:2:5. **4-[(1*E*)-1-(3-Метил-1H-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]морфолин (2.78*E*).**

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д., J/Гц): 2.41 (д, ⁴J=1.4, 3H, -CH₃); 2.93 (м, 4H, -N-CH₂-); 3.75 (м, 4H, -O-CH₂-); 4.46 (с, 2H, -CH₂-); 6.72 (к, ⁴J=1.4, 1H, -CH=); 7.00-7.58 (группа м, 9H, C_{Ar}-H).

4-[(1*Z*)-1-(3-Метил-1H-инден-1-илиден)-2-фенилэтил]морфолин (2.78*Z*). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д., J/Гц): 2.38 (д, ⁴J=1.4, 3H, -CH₃); 3.30 (м, 4H, -N-CH₂-); 3.75 (м, 4H, -O-CH₂-); 4.16 (с, 2H, -CH₂-); 6.68 (к, ⁴J=1.4, 1H, -CH=); 7.00-7.58 (группа м, 9H, C_{Ar}-H).

4-[1-(3-Метил-1H-инден-1-ил)-2-фенилэтил]морфолин (2.78). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д., J/Гц): 1.34 (д, ³J=7.6, 3H, -CH₃); 3.08 (м, 4H, -N-CH₂-); 3.54 (м, 1H, >CH-); 3.83 (м, 4H, -O-CH₂-); 5.81 (с, 1H); 6.40 (д, ⁴J=2.0, 1H) {-CH=}; 7.00-7.58 (группа м, 9H, C_{Ar}-H).

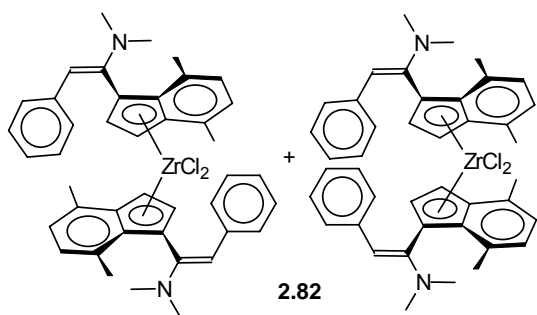


Взаимодействие 1-метил-3-(фенилэтинил)-1H-индена с трет-бутилмеркаптаном. Продукт - коричневое масло. Выход 90%.

Представляет собой смесь (*E*) и (*Z*)-изомеров в соотношении ~5:4. **1-[(*E*)-1-(трет-Бутилсульфанил)-2-фенилэтил]-(3-метил-1H-инден) (2.80*E*).** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 1.46 (с, 9H, -CH₃); 2.25 (уш.с, 3H, -CH₃); 4.53 (уш.с, 2H, -CH₂-); 7.05 (уш.с, 1H, -CH=); 7.10-7.40 (группа м, 9H, C_{Ar}-H).

1-[(*Z*)-1-(трет-Бутилсульфанил)-2-фенилэтил]-(3-метил-1H-инден) (2.80*Z*). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 1.52 (с, 9H, -CH₃); 2.24 (уш.с, 3H, -CH₃); 4.24

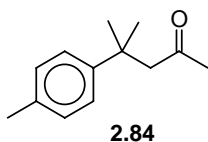
(уш.с, 2H, -CH₂-); 6.60 (уш.с, 1H, -CH=); 7.10-7.40 (группа м, 9H, C_{Ar}-H). Найдено (%): С, 82.57; Н, 7.63. C₂₂H₂₄S. Вычислено (%): С, 82.45; Н, 7.55.



Бис-[η⁵-1-((E)-2-фенил-1-(N,N-димелиламино)этилен)-4,7-

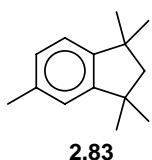
диметилинденил]дихлороцирконий (IV) (2.82). К охлажденному до -40 °С раствору **2.44** (1.16 г, 4 ммоль) в Et₂O (30 мл) прибавили раствор n-BuLi в гексане (1.6М, 2.6 мл, 4.2 ммоль). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, переме-

шивали 3 часа, охладили до -60 °С, и прибавили ZrCl₄ (0.47 г, 2 ммоль). Полученной смеси дали постепенно нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, раствор отделили от осадка LiCl декантацией, упарили. Остаток перекристаллизовали из гексана, получив 0.87 г продукта в виде красных кристаллов. Выход 59%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): *изомер 1*: 2.26 (с, 6H); 2.54 (с, 6H) (C-CH₃); 2.94 (с, 12H, N-CH₃); 5.93 (с, 2H, -CH=); 6.31 (м, 4H); 6.89-7.10 (гр. м., 14H) {C_{Ar}-H}. *изомер 2*: 2.37 (с, 6H); 2.40 (с, 6H) (C-CH₃); 2.78 (с, 12H, N-CH₃); 5.44 (с, 2H, -CH=); 6.34 (м, 4H); 6.79-7.02 (гр. м., 14H) {C_{Ar}-H}.



4-Метил-4-(4-метилфенил)-2-пентанон (2.84). AlCl₃ (90 г, 0.67 моль) добавили при перемешивании к толуолу (200 мл, ~ 2 моль). Через 30 минут смесь охладили до 0 °С, и прибавили в течение 5 минут метитилоксид (49 г, 0.5 моль). Смеси дали нагреться до комнатной температууры, перемешивали 16

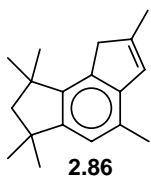
часов, перенесли в 500 г колотого льда и 100 мл HCl. Органический слой отделили, водный проэкстрагировали толуолом (3×50 мл). Объединенные органические фазы промыли р-ром NaHCO₃, высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток перегнали, отбирая фракцию с т. кип. ~120 °С (10 мм. рт. ст.) Выход 46 г (~50%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.47 (с, 6H, C(CH₃)₂); 1.89 (с, 3H, C(O)-CH₃); 2.38 (с, 3H, C_{Ar}-CH₃); 2.78 (с, 2H, -CH₂-); 7.19 (2H); 7.32 (2H) {AA'BB', C_{Ar}-H}.



1,1,3,3,5-Пентаметилиндан (2.83). **2.84** (46 г, 240 ммоль) прибавили при 0 °С к р-ру MeMgI, приготовленному из Mg (8 г, 0.33 моль) и MeI (21 мл, 0.33 моль) в Et₂O (200 мл). Полученную смесь перемешивали 16 ч, обработали аq. NH₄Cl. Органическую фазу отделили, упарили и перегнали над KHSO₄ при пониженном

давлении, получив смесь углеводов (33 г, 78%). Эту смесь прибавили при интенсивном перемешивании к охлажденной до 0 °С H₂SO₄ (40 мл). Через 30 мин смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали еще 3 ч, вылили в холодную воду. Экстиакция бензолом

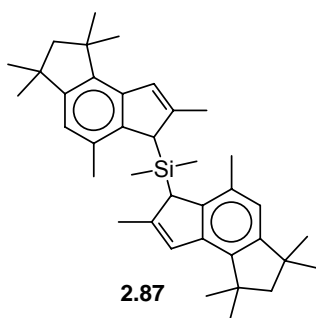
(4×30 мл), упаривание органической фазы и перегонка дали продукт (16.2 г, 50%, т. кип. 88-90 °С / 8 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 7.11 (с, 2H); 7.02 (с, 1H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\}$; 2.44 (с, 3H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_3$); 2.00 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1.39 (с, 6H); 1.38 (с, 6H) $\{\text{C}(\text{CH}_3)_2\}$. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 20 °С) δ : 151.3; 148.4; 136.2 ($>\text{C}=\text{}$); 127.6; 123.1; 122.2 ($-\text{CH}=\text{}$); 56.9; 42.4; 42.1; 31.6; 31.5; 21.4 (aliphatic C).



2.86

1,1,3,3,5,7-Гексаметил-1,2,3,8-тетрагидро-*as*-индацен (2.86). Метакрилоил хлорид (8.6 мл, 86 ммоль) прибавили при интенсивном перемешивании к охлажденной до -50 °С суспензии AlCl_3 (23 г, 0.17 моль) в CH_2Cl_2 (180 мл). Через 20 минут прибавили **2.83** (16.2 г, 86 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной темпера-

туры, перемешивали 16 часов, перенесли в 300 г колотого льда и 50 мл HCl . После экстракции объединенные органические фазы высушили над MgSO_4 и упарили. Остаток перекристаллизовали из MeOH , получив 12 г (54%) 2,4,6,6,8,8-гексаметил-1,6,7,8-тетрагидро-*as*-индацен-3(2H)-она. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.98 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1.32 (д, 3H); 1.34 (с, 6H); 1.43 (с, 3H); 1.44 (с, 3H) $\{-\text{CH}_3\}$; 2.65 (с, 3H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_3$); 2.73 (м, 2H); 3.47 (м, 1H); $\{\text{CH}_2\text{CH}\}$; 6.91 (с, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$). Это соединение растворили в Et_2O (100 мл), раствор охладили до -50 °С, и прибавили LiAlH_4 (0.9 г, 23 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 ч, затем прибавили 5% HCl (50 мл). Экстрагировали бензолом (4×50 мл), объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO_4 , упарили до 120 мл. Прибавили TsOH (0.3 г), кипятили 10 минут. После охлаждения прибавили воду (20 мл); органическую фазу отделили, высушили над MgSO_4 , растворитель удалили при пониженном давлении, получив 11.2 г (~100%) твердого остатка. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.66 (с, 6H); 1.74 (с, 6H); 2.48 (с, 3H); 2.72 (с, 3H) $\{-\text{CH}_3\}$; 2.25 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 3.67 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.90 (с, 1H); 7.16 (с, 1H) $\{-\text{CH}=\text{}\}$.



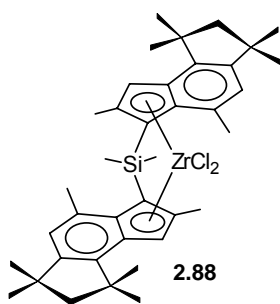
2.87

Бис(2,4,6,6,8,8-гексаметил-3,6,7,8-тетрагидро-*as*-индацен-3-

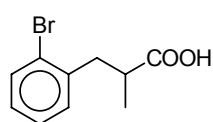
ил)(диметил)силан (2.87). Раствор **2.86** (4.81 г, 20 ммоль) в Et_2O (50 мл) охладили до -40 °С и прибавили $n\text{-BuLi}$ в гексане (1.6M, 13.1 мл, 21 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 ч, охладили до -60 °С и прибавили CuCN (50 мг, 3%) и SiMe_2Cl_2 (1.24 мл, 11 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 ч, прибавили воду (5 мл) и бензол

(100 мл). Органическую фазу отделили, высушили над MgSO_4 , пропустили через силикагель и упарили. Остаток высушили в вакууме, использовали без дополнительной очистки.

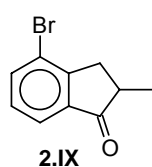
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.):



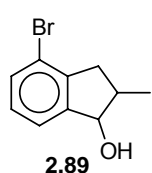
μ -{Бис-[η^5 -2,4,6,6,8,8-гексаметил-3,6,7,8-тетрагидро-*as*-индацен-3-ил]диметилсиландиил} дихлороцирконий (IV) (2.88). Раствор 2.87 (4.95 г, 9.2 ммоль) в Et₂O (40 мл), охладили до -40 °С, и прибавили *n*-BuLi в гексане (1.6М, 12.1 мл, 19.4 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 ч, упарили. Полученный желто-оранжевый порошок суспендировали в пентане (100 мл), охлпдили до -60 °С, прибавили ZrCl₄ (2.2 г, 9.4 ммоль). Через 5 мин добавили Et₂O (1 мл). Смеси дали постепенно нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 ч, профильтровали, промывая смесью пентан/CH₂Cl₂ (5:1, 3×20 мл). Частичное упаривание фильтрата (до 30 мл) с последующим фильтрованием образовавшегося осадка дало *rac*-форму продукта. Выход 0.64 г (10%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ , м. д.): 1.30 (с, 6H); 1.32 (с, 12H); 1.36 (с, 6H); 1.50 (с, 6H) {-CH₃}; 1.91 (2H); 2.02 (2H) {AB, -CH₂-}; 2.25 (с, 6H); 2.59 (с, 6H) {-CH₃ C₆ и C₅ колец}; 6.77 (с, 2H, -CH=); 7.01 (с, 2H, C_{Ar}-H).



2-Метил-3-(2-бромфенил)пропионовая кислота получена по описанной методике. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ , м. д., *J*/Гц): 1.23 (д, ³*J* = 7.0, 3H); 2.82 (м, 1H); 2.92 (м, 1H); 3.20 (м, 1H) {-CH₂CH<}; 7.10 (м, 1H); 7.23 (м, 2H); 7.55 (м, 1H) {C_{Ar}-H}; 10.7-11.8 (уш., 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ , м. д.): 16.7; 39.4 {алиф.}; 124.7; 138.4 {>C=}; 127.3; 128.2; 131.4; 132.9 {-CH=}; 182.4 (>C=O).

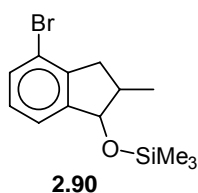


4-Бром-2-метилиндан-1-он (2.IX). К суспензии 2-метил-3-(2-бромфенил)пропионовой кислоты (24.3 г, 100 ммоль) в CH₂Cl₂ (50 мл) прибавили SOCl₂ (14.5 мл, 200 ммоль), перемешивали до образования прозрачного раствора и кипятили 1 час. Растворитель удалили в вакууме, к остатку прибавили 50 мл бензола, растворитель удалили. Полученное масло растворили в CH₂Cl₂ (50 мл), полученный раствор прибавили к охлажденной до 0 °С суспензии AlCl₃ (16 г, 120 ммоль) в CH₂Cl₂ (100 мл). Перемешивали 2 ч при охлаждении и 1 ч при комнатной температуре, вылили в смесь 200 г льда и 30 мл HCl, органическую фазу отделили, промыли водой, водн. KHCO₃, высушили над MgSO₄, растворитель удалили в вакууме. Продукт - желтое масло, чистота >98% (ГЖХ) Выход 20 г (89%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ , м. д., *J*/Гц): 1.33 (д, *J* = 7.5, 3H); 2.64 (дд, *J* = 17.5, *J* = 4.9, 1H); 2.73 (м, 1H); 3.33 (дд, *J* = 17.5, *J* = 7.5, 1H) {-CH₂CH<}; 7.26 (т, *J* = 7.8, 1H); 7.68 (д, *J* = 7.8, 1H); 7.73 (д, *J* = 7.8, 1H).



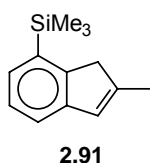
4-Бром-2-метилиндан-1-ол (2.89). Раствор 2.IX (11.2 г, 50 ммоль) в Et₂O (10 мл) прибавили к охлажденной до 0 °С суспензии LiAlH₄ (0.52 г, 14 ммоль) в Et₂O (50 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 1 ч, прибавили 50 мл водн. NH₄Cl. Органическую фазу отделили, осадок гидроксида алюми-

ния проэкстрагировали Et₂O (4×30 мл). объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO₄, растворитель удалили при пониженном давлении, получив 11.2 г (98%) продукта в виде коричневого масла. Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 20 °C, δ, м. д.): 0.87 (д, 3H); 0.92 (д, 3H); 1.82 (м, 1H); 2.05 (м, 2H); 2.45 (дд, 1H); 2.7 (м, 1H); 2.9 (к, 1H); 4.31 (д, 1H); 4.62 (д, 1H); 6.74 (к, 2H); 7.07 (т, 2H); 7.23 (д, 2H).



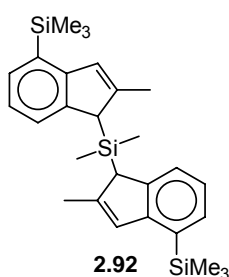
[(4-Бром-2-метил-2,3-дигидро-1H-инден-1-ил)окси](триметил)силан (2.90).

К охлажденному до 0 °C раствору **2.89** (11.2 г, 49 ммоль) и Et₃N (11.6 мл, 84 ммоль) в Et₂O (80 мл) прибавили Me₃SiCl (9.3 мл, 73 ммоль). По окончании прибавления смесь перемешивали 16 часов при комнатной температуре, вылили в 100 мл холодной воды, органический слой отделили, водный проэкстрагировали Et₂O (2×50 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO₄, растворитель удалили. Выход 13.4 г (91%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 20 °C, δ, м. д.): 0.15 (с, 9H); 0.2 (с, 9H); 1.1 (м, 6H); 2.25 (м, 3H); 2.75 (дд, 1H); 2.85 (дд, 1H); 3.05 (м, 1H); 4.6 (д, 1H); 4.9 (д, 1H); 6.8 (к, 2H); 7.2 (м, 2H); 7.4 (д, 2H).



Триметил(2-метил-1H-инден-7-ил)силан (2.91).

К охлажденному до -80 °C раствору **2.90** (20 г, 67 ммоль) и TMEDA (13.2 мл, 88 ммоль) в Et₂O (100 мл) по каплям прибавили 1.6M раствор BuLi в гексане (55 мл, 88 ммоль). Перемешивание продолжали 5 ч, и затем медленно прибавили р-р Me₃SiCl (14 мл, 108 ммоль) в Et₂O (10 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 20 часов, охладили до -20 °C, добавили 30 мл насыщенного р-ра NH₄Cl. Органический слой отделили, прибавили 100 мл бензола, упарили в вакууме. Остаток растворили в бензоле (350 мл), прибавили 5 мл воды, 0.3 г TsOH; смесь кипятили 3 часа, охладили, органический слой отделили, промыли водн. KHCO₃, профильтровали через слой силикагеля. Растворитель удалили в вакууме, получив 10.8 г (78%) продукта в виде бледно-желтого масла. Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 20 °C, δ, м. д.): 0.35 (с, 9H); 1.95 (с, 3H); 3.25 (с, 2H); 6.45 (уш.с., 1H); 7.4 (м); 7.5 (дд) {3H}.

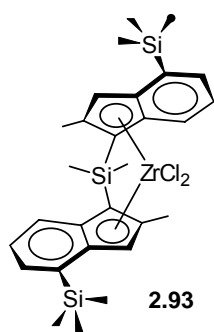


(1-{Диметил[2-метил-7-(триметилсилил)-1H-инден-1-ил]силил}-2-

метил-1H-инден-7-ил)(триметил)силан (2.92).

К охлажденному до -80 °C раствору **2.91** (0.85 г, 4.2 ммоль) в смеси толуол-THF (10:1, 30 мл) прибавили 1.6M раствор BuLi в гексане (2.6 мл, 4.2 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 ч, вновь охладили и прибавили SiMe₂Cl₂ (0.25 мл, 2.1 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 20 ч. Растворители удалили в вакууме, остаток хроматографировали (силикагель 60, гексан/CH₂Cl₂ 10:1), получив 0.78 г (80%) продукта в виде желтого масла. Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 20 °C, δ, м. д.): -0.32 (с, 6H); -0.30 (с, 3H); -0.25 (с, 3H); 0.48 (с, 18H); 0.49

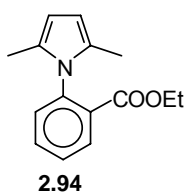
(с, 18H); 2.0 (с, 6H); 2.1 (с, 6H); 3.6 (с, 2H); 3.7 (с, 2H); 6.9 (уш.с); 7.2 (уш.с); 7.4 (м); 7.6 (м) {16H}.



μ -{Диметилсилиленбис-[η^5 -2-метил-4-триметилсилилинден-1-

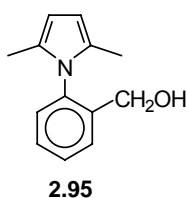
ил]}дихлороцирконий (IV) (2.93). К охлажденному до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ раствору **2.92** (2.5 г, 5.4 ммоль) в Et_2O (30 мл) прибавили 1.6М BuLi в гексане (7.4 мл, 11.9 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, через 3 ч растворители удалили в вакууме, остаток суспендировали в гексане (40 мл), охладили до $-80\text{ }^\circ\text{C}$ и прибавили ZrCl_4 (1.51 г, 6.5 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 20 часов, образовавшийся осадок

отфильтровали и высушили в вакууме. В сосудах Шленка провели перекристаллизацию для отделения от LiCl (CH_2Cl_2), разделение дисатереомеров осуществили последовательной кристаллизацией из смеси гексан/ CH_2Cl_2 (1:1) (выделение *рац*-формы) и Et_2O (*мезо*-формы). Выход *рац*-формы 0.21 г (6%), *мезо*-формы 0.91 г (27%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д., J/Гц): *рац*- 0.28 (с, 18H, -SiMe₃); 1.27 (с, 6H, -SiMe₂-); 2.21 (с, 6H, -CH₃); 6.84 (с, 2H); 6.95 (дд, $^3J = 6.6$ и 8.8, 2H); 7.48 (д, $^3J = 6.6$, 2H); 7.66 (д, $^3J = 8.8$, 2H).



Этил-2-(2,5-диметил-1-пирролил)бензоат (2.94). Смесь этил-2-аминобензоата (18.1 г, 110 ммоль) и 2,5-гександиона (20 мл, 165 ммоль) в 100 мл ледяной уксусной кислоты кипятили в течение 1 ч, охладили и вылили в 250 мл воды со льдом.

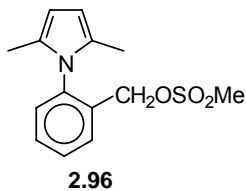
Прибавили CH_2Cl_2 (100 мл), органическую фазу отделили, водную фазу проэкстрагировали CH_2Cl_2 (5×50 мл), объединенные органические фазы промыли раствором Na_2CO_3 , высушили над MgSO_4 и упарили, получив 26.3 г (98%) продукта в виде светло-коричневого масла. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м. д., J/Гц): 1.23 (т, $J = 7.2$, 3H, -O-CH₂-CH₃); 1.94 (с, 6H, -CH₃); 4.1 (к, $J = 7.2$, 2H, -O-CH₂-CH₃); 7.28 (дд, $J_{\text{BD}} \sim 8$, $J_{\text{CD}} \sim 2$, 1H); 7.50 (ддд, $J_{\text{AC}} \sim J_{\text{BC}} \sim 8$, $J_{\text{CD}} \sim 2$, 1H); 7.60 (ддд, $J_{\text{BC}} \sim J_{\text{BD}} \sim 8$, $J_{\text{AB}} \sim 2$, 1H); 7.95 (дд, $J_{\text{AC}} \sim 8$, $J_{\text{AB}} \sim 2$, 1H); {C_{Ar}-H}; 5.88 (с, 2H, =C_{pyr}H-). Найдено (%): С, 73.99; Н, 7.11. С₁₅H₁₇NO₂. Вычислено (%): С, 74.05; Н, 7.04.



[2-(2,5-Диметил-1-пирролил)фенил]метанол (2.95). К суспензии LiAlH_4 (4.1 г, 108 ммоль) в 120 мл Et_2O в атмосфере аргона при охлаждении до $0\text{ }^\circ\text{C}$ по каплям прибавили раствор **2.94** (26.3 г, 108 ммоль) в 30 мл Et_2O , после чего охлаждение убрали и оставили реакционную смесь перемешиваться при комнатной

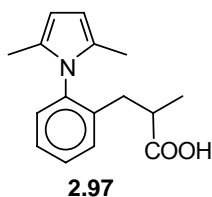
температуре в течение 1 ч. Затем к реакционной смеси медленно, маленькими порциями, прибавили воду до прекращения выделения газа. Полученную смесь промыли Et_2O (6×50 мл), объединенные органические фазы промыли водой (2×100 мл), высушили над MgSO_4 , упарили, получив темно-коричневое твердое вещество, которое перекристаллизовали из кипящего гексана, получив 18.12 г (83.5%) продукта в виде светло-бежевых игольчатых кристаллов (т. пл. $107\text{ }^\circ\text{C}$).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.60 (с, 1H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$); 1.90 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); 4.30 (с, 2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$); 5.90 (с, 2H, $=\text{C}_{\text{pyr}}\text{H}-$); 7.17 (дд, $J_{\text{CD}} = 7.8$, $J_{\text{BD}} = 1.9$, 1H); 7.37-7.48 (м, 2H); 7.59 (дд, $J_{\text{AB}} = 8.1$, $J_{\text{AC}} = 1.6$, 1H) {ABCD-система, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ }. Найдено (%): С, 77.60; Н, 7.56. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено (%): С, 77.59; Н, 7.51.



2-(2,5-Диметил-1-пирролил)бензил метансульфонат (2.96). К раствору соединения **2.95** (79.4 г, 0.395 моль) в 450 мл CH_2Cl_2 при комнатной температуре прибавили триэтиламин (68.4 мл, 0.494 моль), после чего при охлаждении до -78 °С по каплям прибавили метансульфохлорид (33.9 мл, 0.435

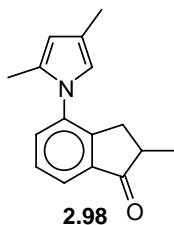
моль) и перемешивали 1 ч. Затем охлаждение убрали и в течение 4 ч перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре, после чего прибавили 100 мл 3.5% HCl . Водную фазу экстрагировали CH_2Cl_2 (2×100 мл), объединенные органические фазы промыли раствором Na_2CO_3 , высушили над MgSO_4 , упарили, получив синее масло, которое впоследствии полностью закристаллизовалось. Выход 105.2 г (96%, темно-синие кристаллы), т. пл. 118 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.90 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); 2.80 (с, 3H, $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$); 4.78 (с, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 5.90 (с, 2H, $\text{H}(3,4)_{\text{pyr}}$); 7.22-7.25 (м, 1H); 7.46-7.50 (группа м, 2H); 7.59-7.63 (м, 1H) { $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ }; Найдено (%): С, 60.27; Н, 6.18. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено (%): С, 60.19; Н, 6.13.



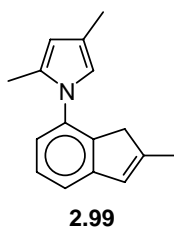
3-[2-(2,5-Диметил-1-пирролил)фенил]-2-метилпропановая кислота (2.97).

К суспензии NaN (1.45 г 60% суспензии в масле, 36 ммоль) в 80 мл Et_2O в атмосфере аргона при охлаждении до 0 °С по каплям прибавили раствор диэтил-2-метилмалоната (6.8 мл, 0.039 моль) в 20 мл Et_2O . Охлаждение убрали и перемешивали реакционную смесь в течение 1.5 ч. Затем, при охлаждении до -40 °С, к реакционной смеси маленькими порциями быстро прибавили раствор **2.96** (8.46 г, 0.03 моль) в 50 мл Et_2O и, убрав охлаждение, кипятили 3 ч и перемешивали при комнатной температуре 16 ч. Затем к реакционной смеси прибавили 100 мл 3% HCl , водную фазу экстрагировали CH_2Cl_2 (4×50 мл), объединенную органическую фазу промыли раствором Na_2CO_3 , высушили над MgSO_4 и упарили. Полученное коричневое масло растворили в 45 мл спирта, смешали с водным раствором KOH (12 г KOH в 22.5 мл H_2O) и кипятили полученную смесь в течение 4 ч. После чего реакционную смесь вылили в 100 мл воды, полученный щелочной раствор проэкстрагировали Et_2O (3×50 мл), затем водную фазу подкислили HCl до $\text{pH} \approx 1$ и экстрагировали CH_2Cl_2 (4×80 мл), объединенные органические фазы промыли раствором Na_2CO_3 , высушили над MgSO_4 , упарили. Выделенное таким образом красно-коричневое твердое вещество грели на масляной бане (160 °С) до прекращения выделения газа (около 25 мин.), получив 5.46 г (70%) продукта в виде вязкого коричневого масла, которое впоследствии застекловалось. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.06 (д, 3H, ABMX_3 , $J_{\text{MX}} = 7.6$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$); 1.90 (с, 3H); 1.94 (с, 3H) { $-\text{CH}_3$ пир-

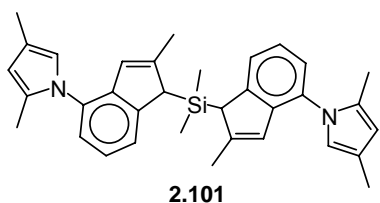
рольного кольца}; 2.56 (секст., 1H, $ABMX_3$, $J_{AM} = J_{MX} = 7.6$, $-CH_2-CHMe-$); 2.75 (дд, 1H); 2.32 (дд, 1H) $\{ABMX_3$, $J_{AB} = 14$, $J_{AM} = 7.6$, $-CH_2-CHMe-$ }; 5.9 (с, 2H, $=C_{pyr}H-$); 7.14-7.17 (м, 1H); 7.29-7.36 (группа м, 3H) $\{C_{Ar}-H\}$; Найдено (%): С, 74.61; Н, 7.39. $C_{16}H_{19}NO_2$. Вычислено (%): С, 74.68; Н, 7.44.



4-(2,4-Диметил-1-пирролил)-2-метил-1-инданон (2.98). В расплав смеси 38.5 г $AlCl_3$ и 7.7 г $NaCl$ при температуре около $200\text{ }^\circ C$ быстро влили расплавленное соединение **2.97** (5.46 г, 21 ммоль), перемешивали в течение 3-4 мин., после чего расплав вылили в 300 мл разб. соляной кислоты со льдом. Полученную смесь проэкстрагировали хлористым метиленом (5×80 мл), объединенные органические фазы промыли раствором Na_2CO_3 (2×100 мл), высушили над $MgSO_4$ и упарили, получив 4.0 г (79%) продукта в виде коричнево-красного масла, которое впоследствии застекловалось. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, $20\text{ }^\circ C$, δ , м. д., $J/Гц$): 1.32 (д, 3H, MX_3 , $J_{MX} = 8.2$, $-CH(CH_3)-$); 2.06 (с, 3H); 2.14 (с, 3H) $\{-CH_3$ пиррольного кольца}; 2.58 (м, 1H); 2.74 (м, 1H); 3.22 (м, 1H) $\{-CH_2-CHMe-$ }; 5.95 (с, 1H); 6.48 (с, 1H) $\{=C_{pyr}H-$ }; 7.45-7.48 (м, 2H); 7.79 (дд, 1H) $\{ABC\text{-сист.}, C_{Ar}-H\}$; Найдено (%): С, 80.34; Н, 7.21. $C_{16}H_{17}NO$. Вычислено (%): С, 80.30; Н, 7.16.



2,4-Диметил-1-(2-метил-7-инденил)пиррол (2.99). К суспензии $LiAlH_4$ (1.3 г, 0.017 моль) в 30 мл Et_2O в атмосфере аргона при охлаждении до $-78\text{ }^\circ C$ быстро прибавили суспензию соединения **2.98** (4.0 г, 0.034 моль) в 10 мл эфира, после чего охлаждение убрали, перемешивали реакционную смесь в течение 2 ч и затем медленно, маленькими порциями прибавили воду до прекращения выделения газа. К полученной смеси прибавили 30 мл 5% HCl , проэкстрагировали CH_2Cl_2 (4×40 мл), объединенные органические фазы промыли водой (2×100 мл), высушили над $MgSO_4$ и упарили. Прибавили 25 мл бензола, добавили каталитическое количество (0.2 г) *para*-толуолсульфокислоты и кипятили полученную смесь около 2 ч, контролируя протекание реакции методом ТСХ. По окончании реакции смесь вылили в воду (70 мл), водную фазу проэкстрагировали хлористым метиленом (3×40 мл), объединенные органические фазы промыли водой, высушили над $MgSO_4$ и упарили. Остаток очистили методом колоночной хроматографии (элюент - гексан/хлористый метилен в соотношении 5:1), получив 1.51 г (40 %) продукта в виде светло-желтого масла. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, $20\text{ }^\circ C$, δ , м. д.): 2.07 (с, 3H); 2.13 (с, 3H); 2.15 (с, 3H) $\{-CH_3\}$; 3.21 (уш.с, 2H, $-C_{Ind}H_2-$); 5.91 (уш.с, 1H); 6.51 (уш.с, 1H) $\{=CH-$ пиррольного кольца}; 6.53 (м, 1H, $=C_{Ind}H-$); 6.95-6.98 (м, 1H); 7.24-7.30 (м, 2H) $\{C_{Ar}-H\}$. Найдено (%): С, 86.14; Н, 7.75. $C_{16}H_{17}N$. Вычислено (%): С, 86.06; Н, 7.67.

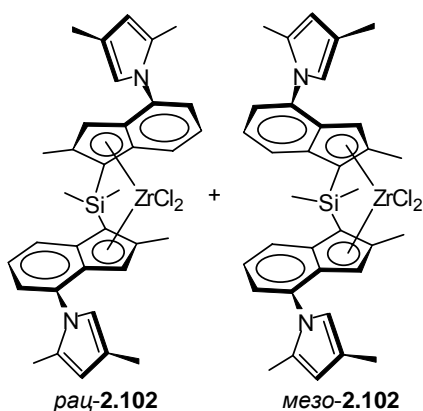


2.101

1-(1-[4-(2,4-Диметил-1-пирролил)-2-метилинденил]-1,1-диметилсилил-2-метил-4-инденил)-2,4-диметилпиррол

(**2.101**). К раствору соединения **2.99** (7.45 г, 0.033 моль) в смеси толуола (200 мл) и ТГФ (10 мл) при охлаждении до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивании быстро прилили раствор бутиллития (1.6 М, 21

мл, 0.033 моль), затем охлаждение убрали и дали нагреться полученной смеси до комнатной температуры при перемешивании. После чего реакционную смесь опять охладили до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и быстро влили SiMe_2Cl_2 (2.01 мл, 0.017 моль), охлаждение убрали и перемешивали при нагревании до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 ч. По окончании реакции выпавший осадок LiCl отфильтровали, маточный раствор упарили, а остаток очистили методом колоночной хроматографии (элюент - бензол), получив 6.24 г (73%) соединения **13** в виде желтого масла. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): -0.26 (с); -0.25 (с); -0.20 (с) {6H, $>\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ }; 2.08 (с, 6H); 2.18 (с, 6H); 2.20 (с, 6H) {- CH_3 }; 3.83 (с); 3.85 (с) {2H, $>\text{C}_{\text{Ind}}\text{H}$ -}; 5.92 (уш.с, 4H); 6.48 (уш.с, 2H) { $=\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ -}; 6.55 (уш.с, 2H, $=\text{C}_{\text{Ind}}\text{H}$ -); 7.13-7.17 (м, 2H) 7.35-7.39 (м, 2H), 7.44-7.48 (м, 2H), { $\text{C}_{\text{Ind}}\text{H}$ -}; Найдено (%): С, 81.28; Н, 7.66. $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Si}$. Вычислено (%): С, 81.22; Н, 7.62.



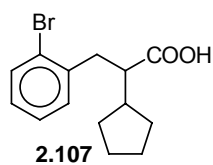
рац-2.102

мезо-2.102

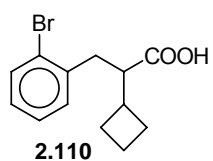
[μ -1-Диметилсилилиденбис(η^5 -2-метил-4-(2,4-диметил-1-пирролил)-инден-1-ил)]дихлороцирконий (IV**) (**2.102**).**

К раствору соединения **2.101** (4.15 г, 8.25 ммоль) в Et_2O (50 мл), охлажденному до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, прибавили раствор бутиллития в гексане (1.6М, 10.32 мл, 16.5 ммоль). Образовавшуюся суспензию промыли Et_2O (3 \times 30 мл), осадок высушили, получив 4.7 г (86%) эфирата, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si}\times 2\text{Et}_2\text{O}$. Часть дилитиевой соли (3.18 г, 4.8 ммоль) суспендировали в охлажденном до

$60\text{ }^{\circ}\text{C}$ CH_2Cl_2 (100 мл), и прибавили ZrCl_4 (1.12 г, 4.8 ммоль). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 20 минут, раствор отделили декантацией и упарили, получив смесь *рац*- и *мезо*-форм **2.102** (в соотношении 1:1) с близким к количественному выходом. Перекристаллизацией из эфира выделили 0.73 г (23%) чистой *рац*-формы **2.102** в виде оранжевого порошка. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): *рац*-**2.102**: 1.35 (с, 6H, $>\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 2.08 (с, 6H); 2.12 (с, 6H); 2.25 (с, 6H) {- CH_3 }; 5.88 (с, 2H, $=\text{C}_{\text{Ind}}\text{H}$ -); 6.73 (с, 2H); 6.75 (с, 2H) { $=\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ -}; 7.11 (дд, $J = 8.2$ и 7.5 , 2H); 7.18 (д, $J = 7.5$, 2H); 7.66 (д, $J = 8.2$, 2H) {ABC, $\text{C}_{\text{Ind}}\text{H}$ -}; *мезо*-**2.102**: 1.25 (с, 3H); 1.48 (с, 3H) { $>\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ }; 2.02 (с, 6H); 2.05 (с, 6H); 2.45 (с, 6H) {- CH_3 }; 5.86 (с, 2H, $=\text{C}_{\text{Ind}}\text{H}$ -); 6.64 (с, 2H); 6.73 (с, 2H) { $=\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ -}; 6.80 (т, $J = 8.3$ и 7.5 , 2H); 6.97 (д, $J = 7.5$, 2H); 7.68 (д, $J = 8.3$, 2H) {ABC, $\text{C}_{\text{Ind}}\text{H}$ -};

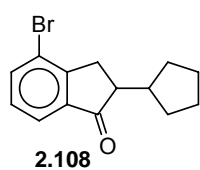


3-(2-Бромфенил)-2-циклопентилпропионовая кислота (2.107). К суспензии NaH (60%, 4.16 г, 104 ммоль) в THF (400 мл) при перемешивании прибавили циклопентилдиэтилмалонат (24.7 г, 108 ммоль). Через 2 часа перемешивания при комнатной температуре прибавили раствор 1-бром-2-(бромметил)бензола (25.3 г, 101 ммоль) в 100 мл THF. Через 3 часа перемешивания при комнатной температуре смесь нагрели до кипения, охладили, прибавили *трет*-бутилат калия (28 г, 250 ммоль), 4,5 мл воды и кипятили 16 часов. Затем смесь охладили, вылили в 1 л ледяной воды и проэкстрагировали гексаном (4×100 мл). Водный слой подкислили до pH 1, проэкстрагировали CH₂Cl₂ (6×100 мл). Объединенные органические фракции второй экстракции высушили над MgSO₄, упарили, остаток нагрели до 180 °С и выдерживали при этой температуре 40 минут. Выход 7 22.8 г (76%), продукт представляет собой темно-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.30-1.50 (м, 2H); 1.55-1.80 (м, 5H); 1.95 (м, 1H); 2.08-2.14 (м, 1H); 2.62-2.68 (м, 1H); 2.88-2.94 (м, 1H); 3.10-3.15 (м, 1H); 7.05-7.09 (м, 1H); 7,14-7,21 (группа м, 2H); 7.53 (дд, 1H, J = 7.9, J = 0.9). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 24.99; 25.00; 30.52; 30.59; 37.7 (-CH₂-); 42.9; 51.1 (>CH-); 127.4; 128.2; 130.9; 132.9 (-CH=); 124.5; 138.6 (>C=); 181.2 (-COOH). Найдено (%): С, 56.48; Н, 5.70. С₁₄H₁₇BrO₂. Вычислено (%): С, 56.58; Н, 5.77.

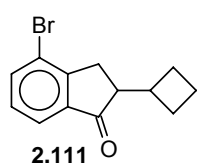


3-(2-Бромфенил)-2-циклобутилпропионовая кислота (2.110). К охлажденному до -20 °С раствору диизопропиламина (9.33 мл, 66.4 ммоль) в THF (100 мл) прибавили 41.5 мл (66.4 мл) 1.6 М раствора BuLi в гексане. Через 45 мин. смесь охладили до -78 °С и прибавили в течение 20 мин. раствор этилциклобутилацетата (7.7 г, 54.2 ммоль) и 1,3-диметилтетрагидро-2(1H)-пиримидона (N,N'-диметилтриметиленмочевины, DMPU; 7.7 г, 60.2 ммоль) в THF (100 мл). Смесь перемешивали 45 минут при этой температуре, и затем прибавили раствор 1-бром-2-(бромметил)бензола (16.6 г, 66.4 ммоль) в 25 мл THF. Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры и перемешивали 16 часов. Затем смесь вылили в 0.5 л 10% HCl и проэкстрагировали гексаном (6×100 мл). Объединенные органические фракции упарили, растворили в метаноле (100 мл) и прибавили при интенсивном перемешивании к раствору KOH (18.2 г) в смеси метанол-вода (100/20 мл). Полученную смесь кипятили в течение 10 часов, охладили, вылили в 1 л ледяной воды и проэкстрагировали гексаном (4×100 мл). Водный раствор подкислили до pH 1, проэкстрагировали CH₂Cl₂ (6×100 мл). Объединенные органические фракции высушили над MgSO₄ и упарили, получив 11,3 г (73%) продукта в виде желтого масла. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д., J/Гц): 1.80-1.95 (м, 4H); 2.05-2.13 (м, 2H); 2.55-2,62 (м, 1H); 2.83-2.98 (м, 3H); 7.10 (дд., 1H, J = 7.5, J = 9.0, J = 2.3); 7.17-7.23 (м, 2H); 7.55 (дд, 1H, J = 7.8, J = 1.2); 11 (уш, 1H, -COOH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 17.9; 26.4; 27.0; 35.9 (-CH₂-); 38.1; 51.5 (>CH-); 127.2;

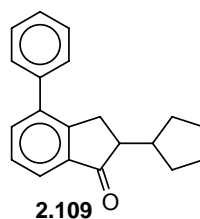
128.0; 130.9; 132.7 (-CH=); 124.4; 138.3 (>C=); 180.7 (-COOH). Найдено (%): С, 55.10; Н, 5.29. $C_{13}H_{15}BrO_2$. Вычислено (%): С, 55.14; Н, 5.34.



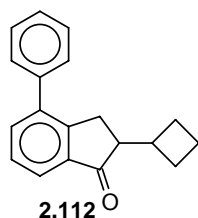
4-Бром-2-циклопентилинданон-1 (2.108). К раствору **2.107** (13.1 г, 43.9 ммоль) в 20 мл CH_2Cl_2 прибавили $SOCl_2$ (9.6 мл, 135 ммоль) и несколько капель ДМФА. Смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре, кипятили 2 часа и упарили при пониженном давлении. Остаток растворили в 30 мл CH_2Cl_2 и прибавили к охлажденной до 0 °С суспензии $AlCl_3$ (8.79 г, 66 ммоль) в CH_2Cl_2 (100 мл). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 4 ч, вылили в лед/ HCl (300 мл), проэкстрагировали CH_2Cl_2 (6×50 мл). Объединенные органические экстракты высушили над $MgSO_4$ и упарили. Выход **2.108** 12.2 г (>98%), продукт представляет собой светло-коричневое масло. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д., $J/Гц$): 1.09-1.13 (м, 1H); 1.44-1.69 (м, 6H); 1.93-1.98 (м, 1H); 2.30-2.37 (м, 1H); 2.76-2.84 (м, 2H); 3.18 (дд, 1H, $J = 18.4$, $J = 8.5$); 7.27 (дд, 1H, $J = 7.8$, $J = 7.5$); 7.69 (д, 1H, $J = 7.5$); 7.75 (д, 1H, $J = 7.8$); Найдено (%): С, 60.29; Н, 5.50. $C_{14}H_{15}BrO$. Вычислено (%): С, 60.23; Н, 5.42.



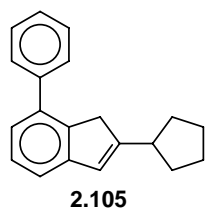
4-Бром-2-циклобутилинданон-1 (2.111). Получено аналогично **2.108** из **2.110** (11.3 г, 40 ммоль). Выход 10.6 г (>98%), продукт представляет собой светло-коричневое масло. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д., $J/Гц$): 1.80-2.18 (м, 6H); 2.80 (м, 2H); 3.19 (дд, 1H, $J = 18.1$, $J = 8.0$ Гц); 7.28 (т, 1H, $J = 7.7$); 7.68 (д, 1H, $J = 7.7$); 7.76 (д, 1H, $J = 7.7$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д.): 18.7; 25.8; 26.7; 31.5 (- CH_2 -); 37.2; 51.7 (>CH-); 122.5; 129.0; 137.2 (-CH=); 122.1; 138.9; 153.3 (>C=); 207.2 (>C=O). Найдено (%): С, 58.98; Н, 5.00. $C_{13}H_{13}BrO$. Вычислено (%): С, 58.89; Н, 4.94.



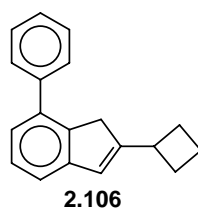
2-Циклопентил-4-фенилинданон-1 (2.109). К перемешиваемой смеси **2.108** (12.2 г, 43.9 ммоль), фенилборной кислоты (7.5 г, 61.5 ммоль) и Na_2CO_3 (13.03 г, 123 ммоль) в системе диметоксиэтан/вода (150/45 мл) прибавили $Pd(OAc)_2$ (0.3 г, 1.32 ммоль) и PPh_3 (0.7 г, 2.64 ммоль); кипятили 8 ч, охладили, вылили в 0.5 л воды и проэкстрагировали CH_2Cl_2 (5×100 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, высушили над $MgSO_4$, пропустили через силикагель (диаметр 10 см, высота 5 см, CH_2Cl_2) и упарили, получив 12.1 г продукта (95%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д., $J/Гц$): 1.12-1.15 (м, 1H); 1.42-1.45 (м, 1H); 1.53-1.66 (м, 5H); 1.93-1.98 (м, 1H); 2.30-2.36 (м, 1H); 2.76-2.80 (м, 1H); 2.89 (дд, 1H, $J = 17.5$, $J = 3.7$); 3.29 (м, 1H); 7.44-7.51 (м, 6H); 7.60 (дд, 1H, $J = 7.5$, $J = 1.2$); 7.80 (дд, 1H, $J = 7.8$, $J = 1.5$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д.): 25.0; 28.5; 30.1; 30.5 (- CH_2 -); 41.1; 50.8 (>CH-); 122.6; 127.5; 127.8; 128.4; 128.5; 134.6 (-CH=); 137.7; 139.1; 140.0; 151.2 (>C=); 208.7 (>C=O); Найдено (%): С, 87.00; Н, 7.33. $C_{20}H_{20}O$. Вычислено (%): С, 86.92; Н, 7.29.



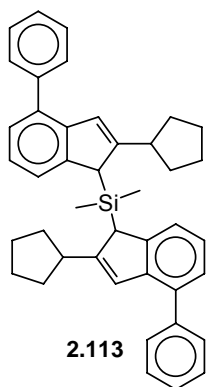
2-Циклобутил-4-фенилинданон-1 (2.112). Получено аналогично **2.109** из **2.111** (10.6 г, 40 ммоль). Выход 10.1 г (96%), светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.82-2.20 (м, 6H); 2.64-2.70 (м, 1H); 2.75-2.81 (м, 1H); 2.88 (дд, 1H, $J = 17.5$, $J = 3.2$); 3.33 (дд, 1H, $J = 17.5$, $J = 7.5$); 7.43-7.57 (м, 6H); 7.63 (дд, 1H, $J = 7.5$, $J = 1.2$); 7.79 (дд, 1H, $J = 7.5$, $J = 1.4$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 18.6; 25.8; 26.7; 30.2 ($-\text{CH}_2-$); 37.4; 51.8 ($>\text{CH}-$); 122.6; 127.5; 127.7; 128.3; 128.4; 134.5 ($-\text{CH}=\text{}$); 137.4; 139.1; 140.1; 150.9 ($>\text{C}=\text{}$); 208.0 ($>\text{C}=\text{O}$). Найдено (%): С, 86.91; Н, 6.99. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено (%): С, 86.99; Н, 6.92.



2-Циклопентил-7-фенилинден (2.105). К охлажденной до -40 °С суспензии LiAlH_4 (0.50 г, 13.2 ммоль) в Et_2O (60 мл) прибавили раствор **2.109** (12.1 г, 43.8 ммоль) в Et_2O (40 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа. Затем прибавили 2% HCl (50 мл), органическую фазу отделили, водную проэкстрагировали CH_2Cl_2 (4×50 мл). Объединенную органическую фазу промыли водой, высушили над MgSO_4 , упарили, добавили 150 мл бензола, перенесли в заполненную аргоном колбу, содержащую *para*-толуолсульфоокислоту (0.2 г) и кипятили с насадкой Дина-Старка 2 часа. Полученный желтый раствор промыли водой, раствором KHCO_3 , водой, высушили над MgSO_4 , пропустили через силикагель (диаметр 10 см, высота 2 см, бензол), упарили и высушили в вакууме, получив 11.2 г (98%) продукта (светло-желтое масло). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.60-2.10 (м, 8H); 2.90-3.00 (м, 1H); 3.50 (с, 2H); 6.65 (с, 1H); 7.24 (дд, 1H, $J = 7.2$, $J = 1.4$); 7.33-7.45 (м, 3H); 7.52 (т, 2H, $J = 7.2$); 7.65 (д, 2H, $J = 8.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 25.0; 32.7; 39.8 ($-\text{CH}_2-$); 41.8 ($>\text{CH}-$); 119.0; 124.2; 124.4; 126.8; 126.9; 128.2; 128.3; ($-\text{CH}=\text{}$); 137.4; 140.4; 141.3; 146.0; 154.7 ($>\text{C}=\text{}$). Найдено (%): С, 92.22; Н, 7.78. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$. Вычислено (%): С, 92.26; Н, 7.74.

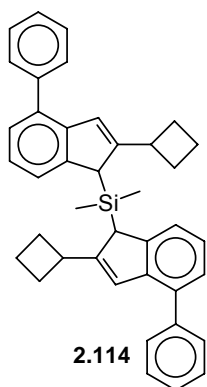


2-Циклобутил-7-фенилинден (2.106). Получено аналогично **2.105** из **2.112** (10.1 г, 38.5 ммоль). Выход 9.2 г (97%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.86-2.32 (м, 6H); 3.42 (м, 1H); 3.43 (с, 2H); 6.59 (с, 1H); 7.19 (дд, $J = 7.3$, $J = 1.3$); 7.30-7.40 (м, 3H); 7.48 (т, 2H, $J = 7.8$); 7.58 (д, 2H, $J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 18.5; 28.8; 38.9 ($-\text{CH}_2-$); 36.8 ($>\text{CH}-$); 119.2; 124.2; 124.4; 126.8; 126.9; 128.3; 128.4 ($-\text{CH}=\text{}$); 137.5; 140.5; 141.2; 146.0; 154.8 ($>\text{C}=\text{}$). Найдено (%): С, 92.57; Н, 7.43. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}$. Вычислено (%): С, 92.64; Н, 7.36.

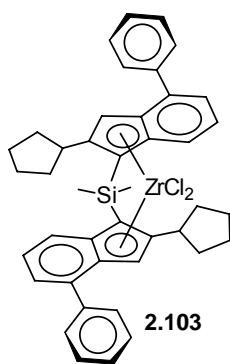


Бис(2-циклопентил-4-фенилинден-1-ил)(диметил)силан (2.113). К охлажденному до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору **2.105** (11.2 г, 43 ммоль) в Et_2O (150 мл) прибавили раствор $n\text{-BuLi}$ в гексане (1.6М, 27.2 мл, 43.5 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа, охладили до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, и прибавили CuCN (115 мг, 1.29 ммоль) и SiMe_2Cl_2 (2.6 мл, 21.5 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, добавили воду (10 мл) и гексан (200 мл), органическую фазу отделили, высушили над MgSO_4 , пропустили через силикагель (диаметр 10 см, высота 2 см, бензол), и упарили.

Остаток (стеклообразная бледно-желтая масса) высушили в вакууме до постоянного веса. Продукт был далее использован без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): -0.16 ; -0.04 ; 0.01 (все с, 6H, Si- CH_3); $1.27\text{-}2.15$; 2.72 ; $2.88\text{-}2.96$ (группы м, 18H, циклопентил); 3.91 ; 3.94 (все с, 2H, $>\text{CH-}$); 6.81 ; 6.90 (все с, 2H, $-\text{CH=}$); $7.20\text{-}7.63$ (группа м, 16H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



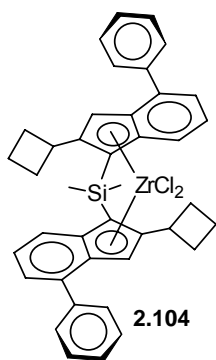
Бис(2-циклобутил-4-фенил-1H-инден-1-ил)(диметил)силан (2.114). Получен аналогично **2.113** из **2.106** (9.2 г, 37.3 ммоль). Был использован далее без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): -0.23 ; -0.12 ; -0.10 (все с, 6H, Si- CH_3); $1.80\text{-}2.40$; $3.28\text{-}2.31$; $3.42\text{-}3.47$ (группы м, 14H, циклобутил); 3.88 ; 3.91 (все с, 2H, $>\text{CH-}$); 6.91 ; 6.96 (все с, 2H, $-\text{CH=}$); $7.26\text{-}7.64$ (группа м, 16H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



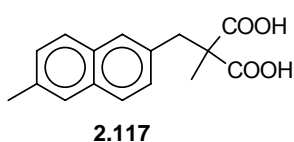
μ -{Диметилсилиленбис-[η^5 -2-циклопентил-4-фенилинден-1-ил]}-

дихлороцирконий (IV) (2.104). К охлажденному до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору **2.113** (12.4 г, 21.5 ммоль) в Et_2O (100 мл) прибавили $n\text{-BuLi}$ в гексане (1.6М, 27.5 мл, 44 ммоль). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, упарили. Образовавшийся желто-оранжевый порошок суспендировали в пентане (200 мл), охладили до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, и прибавили ZrCl_4 (5.13 г, 22 ммоль). Через 5 минут добавили 1 мл Et_2O . Полученной

смеси дали постепенно нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, образовавшийся желто-оранжевый осадок отфильтровали, промыли пентаном, высушили в вакууме. Затем прибавили DME (150 мл), LiCl (0.5 г) и кипятили полученную смесь в течение 6 часов. Продукт был выделен кристаллизацией из DME и перекристаллизован из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1). Выход *рац*-формы (желто-оранжевое кристаллическое вещество) 1.7 г (11%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.36 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); $1.17\text{-}1.22$ (м, 2H); $1.54\text{-}1.74$ (м, 12H); $1.74\text{-}2.05$ (м, 2H); $3.25\text{-}3.29$ (м, 2H); 6.96 (с, 2H); 7.11 (дд, 2H $J = 8.6$, $J = 6.8$); 7.37 (д, 4H, $J = 7.3$); 7.45 (т, 4H, $J = 7.6$); $7.62\text{-}7.66$ (м, 6H).



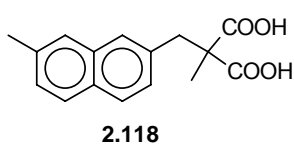
μ -{Диметилсилиленбис-[η^5 -2-циклобутил-4-фенилинден-1-ил]}-дихлороцирконий (IV) (2.104). Получен аналогично **2.103** из **2.114** (10.2 г, 18.6 ммоль). Выход *рац*-формы (желто-оранжевое кристаллическое вещество) 1.2 г (9%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.34 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); 1.65-1.89 (м, 8H); 2.25-2.34 (м, 4H); 3.65-3.71 (м, 2H); 7.11 (с, 2H); 7.16 (дд, 2H, $J = 8.6$, $J = 6.8$); 7.35-7.38 (м, 4H); 7.46 (т, 4H, $J = 7.3$); 7.66 (д, 4H, $J = 8.1$); 7.71 (д, 2H, $J = 8.6$) $\{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\}$.



2-Метил-2-[(6-метил-2-нафтил)метил]малоновая кислота (2.117). К суспензии NaH (3.6 г, 90 ммоль, 60 %) в 200 мл эфира медленно при охлаждении прибавили диэтил 2-метилмалонат (16.2 мл, 94 ммоль).

Через 2 ч

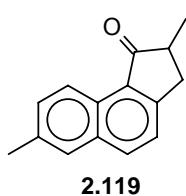
перемешивания при 20 °С, прибавили раствор 2-(бромметил)-6-метилнафталена (21.2 г, 90 ммоль) в 30 мл THF, полученную смесь перемешивали 16 часов, прибавили минимальное количество водного раствора NH_4Cl . Органическую фазу отделили, водную проэстригировали эфиром (2×100 мл). Объединенные органические фазы упарили на роторном испарителе, остаток растворили в 150 мл метанола, прибавили насыщенный водный раствор KOH (20 г, 360 ммоль). Смесь кипятили в течение 5 часов, растворители удалили при пониженном давлении. Остаток растворили в теплой воде (400 мл). Полученный раствор промыли эфиром (3×100 мл) и подкислили 10 % HCl. Выпавший осадок отделили фильтрованием и высушили, получив 20 г (81 %) продукта. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 1.25 (с, 3H); 2.4 (с, 3H); 3.3 (с, 2H); 7.33 (м, 2H); 7.62 (д, 2H); 7.72 (тм, 2H); 12.9 (уш. с, 2H).



2-Метил-2-[(7-метил-2-нафтил)метил]малоновая кислота (2.118).

Получено аналогично **2.117**, выход 76%, желтоватый порошок. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.26 (с, 3H); 2.56 (с, 3H); 2.9 (с, 2H);

7.33 (м, 2H); 7.62 (с, 2H); 7.77 (кв., 2H).



2,7-Диметил-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-1-он (2.119). Соеди-

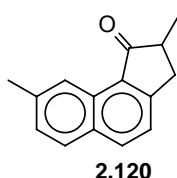
нение **2.117** (20 г, 73 ммоль) нагревали при 180 °С без растворителя до прекращения выделения газа (10 минут). Полученную кислоту охладили, рас-

творили в бензоле (50 мл), упарили в вакууме. Остаток (масло) растворили в

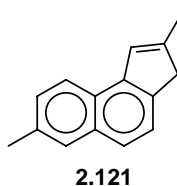
бензоле (100 мл), прибавили SOCl_2 (16 мл, 219 ммоль). Полученную смесь кипятили в течение 3 ч, растворитель удалили, остаток высушили в вакууме, растворили в CH_2Cl_2 (100 мл).

Полученный раствор прибавили при 0 °С к перемешиваемой суспензии AlCl_3 (14.5 г, 109

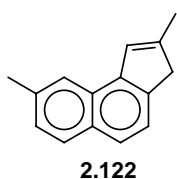
ммоль) в 50 мл of CH_2Cl_2 . Полученную смесь перемешивали 16 часов, вылили в смесь 10% HCl и колотого льда. Органическую фазу отделили, водную проэкстрагировали 250 мл CH_2Cl_2 . Объединенные органические фазы промыли водным р-ром KHCO_3 , высушили над MgSO_4 и упарили, получив продукт. Выход 11.4g (74 %). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 1.40 (д, 3H); 2.55 (с, 3H); 2.8 (м, 2H); 3.45 (кв., 1H); 7.45 (д, 2H); 7.52 (д, 1H); 7.68 (с, 1H); 7.95 (д, 1H); 9.05 (д, 1H).



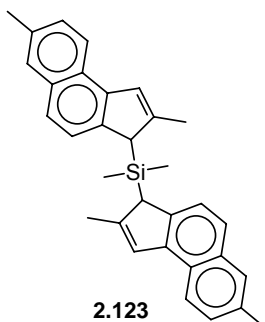
2,8-Диметил-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-1-он (2.120). Получено аналогично **2.119**, выход 83 %. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 1.4 (д, 3H); 2.6 (с, 3H); 2.8 (м, 2H); 3.45 (кв., 1H); 7.45 (т, 2H); 7.8 (д, 1H); 8.0 (д, 1H); 9.0 (с, 1H).



2,7-Диметил-3H-циклопента[а]нафталин (2.121). К охлажденной до 0 °C суспензии LiAlH_4 (0.54 г, 14 ммоль) в 50 мл эфира прибавили насыщенный эфирный раствор **2.119** (10 г, 48 ммоль). Смесь перемешивали 4 часа при комнатной температуре, затем прибавили водный раствор NH_4Cl . Органический слой отделили, упарили, остаток растворили в 250 мл бензола. К полученному раствору прибавили 100 мг р-TsOH, полученную смесь кипятили с насадкой Дина-Старка в течение 1 ч (контроль с использованием ТСХ, бензол). Полученный раствор охладили, промыли водным раствором KHCO_3 , высушили над MgSO_4 , пропустили через слой Al_2O_3 (Fluka, neutral, grade I) и упарили. Выход продукта (2 изомера) - 8.1 г (87 %). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 2.33 (д, 6H); 2.63 (д, 6H); 3.55 (с, 2H); 3.65 (с, 2H); 6.7 (с, 1H); 7.15 (с, 1H); 7.4 (м, 2H); 7.55 (д, 1H); 7.64 (м, 2H); 7.74 (м, 3H); 7.85 (д, 1H); 8.05 (д, 1H).



2,8-Диметил-3H-циклопента[а]нафталин (2.122). Получен аналогично **2.121**. Выход 76 %. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 2.3 (s, 6H); 2.58 (s, 6H); 3.47 (s, 4H); 7.10 (s, 2H); 7.31 (t, 2H); 7.51 (d, 2H); 7.60 (d, 2H); 7.82 (t, 4H).

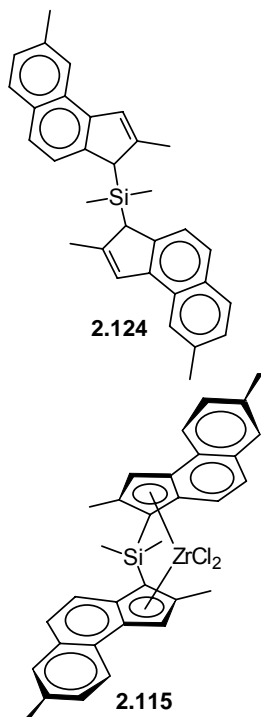


Бис(2,7-диметил-3H-циклопента[а]нафталин-3-ил)(диметил)силан (2.123). К охлажденному до -30 °C раствору **2.121** (5 г, 25.7 ммоль) в эфире (75 мл) прибавили BuLi (1.6M раствор в гексане, 17 мл, 27.2 ммоль). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 5 часов, охладили до -70 °C, прибавили CuCN (130 мг, 1.4 моль, 5%) и через 20 минут - SiMe_2Cl_2 (1.55 мл, 12.8 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов.

Смесь вылили в холодную воду, органический слой отделили, водный проэкстрагировали бензолом (2100 мл), объединенные органические фазы профильтровали через силикагель

(Merck 60) и упарили, получив, 4.7 г

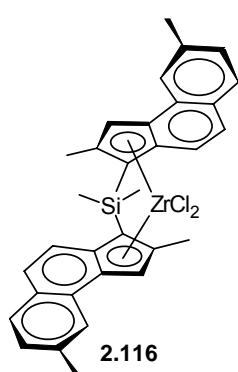
(83%) продукта в виде смеси *рац*- и *мезо*-изомеров. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): -0.29 (с, 3Н, *мезо*-); -0.27 (с, 6Н, *рац*-); -0.2 (с, 3Н, *мезо*-); 2.4 (д, 12Н); 2.61 (с, 12Н); 4.1 (д, 4Н); 7.3 (с, 4Н); 7.45; 7.6; 7.75; 8.15 (м, 20 Н).



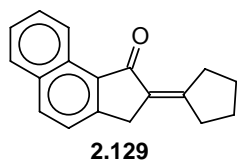
Бис(2,8-диметил-3*H*-циклопента[*a*]нафталин-3-ил)(диметил)силан (2.124). Получен аналогично 2.123. Выход 79%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): -0.30 (s, 3Н, *мезо*-); -0.29 (s, 6Н, *рац*-); -0.21 (s, 3Н, *мезо*-); 2.4 (d, 12Н); 2.61 (s, 12Н); 4.05 (d, 4Н); 7.29 (s, 4Н); 7.35; 7.55; 7.75; 7.8; 7.9 (m, 20Н).

μ -{Диметилсилиленбис- $[\eta^5$ -2,7-диметил-3*H*-циклопента[*a*]нафталин-3-ил]}дихлороцирконий (IV) (2.115). К охлажденному до -30 °С раствору 2.123 (3 г, 6.75 ммоль) в эфире (40 мл) прибавили BuLi (1.6М раствор в гексане, 8.8 мл, 14.4 ммоль). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 1 час, упарили. Остаток дилитиевой соли суспендировали в пентане (100 мл), охладили до -50 °С, прибавили ZrCl_4 (1.86 г, 7.9 ммоль) и 5 мл эфира. Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры. перемешивали 16 часов.

Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли пентаном, высушили и перекристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 -эфир, получив 2.5 г продукта (смесь изомеров, соотношение *рац*-/*мезо*- 5:1. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 20 °С, δ , м. д.): 1.24 (s, 3Н, *мезо*-); 1.33 (s, 6Н, *рац*-); 1.43 (s, 3Н, *мезо*-); 2.35 (s, 6Н); 2.34 (s, 6Н); 2.40 (s, 6Н); 2.53 (s, 12Н); 7.07 (s, 2Н); 7.2 (s, 2Н); 7.32; 7.35; 7.4; 7.6; 8.5; (m, c 20 Н).

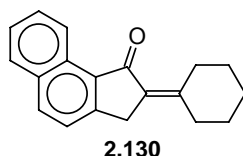


μ -{Диметилсилиленбис- $[\eta^5$ -2,8-диметил-3*H*-циклопента[*a*]нафталин-3-ил]}дихлороцирконий (IV) (2.116). Получено аналогично 2.115. Соотношение *рац*-/*мезо*- 6:4. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 20 °С, δ , м. д.): 1.2 (с, 3Н); 1.35 (с, 6Н); 1.4 (с, 3Н); 2.35 (с, 6Н); 2.44 (с, 6Н); 2.50 (с, 6Н); 2.53 (с, 6Н); 7.1; 7.35; 7.2; 7.35; 7.55; 7.65 (m, 24 Н).



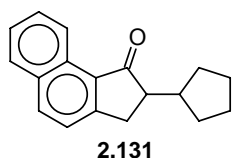
2-Циклопентилиден-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-1-он (2.129). n-BuLi (70 мл, 112 ммоль) прибавили при -70 °С к раствору диизопропиламина (16.6 мл, 120 ммоль) в THF (300 мл). Смеси дали нагреться до

комнатной температуры, перемешивали 30 минут, охладили до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, и прибавили **2.XII** (20 г, 110 ммоль). Через 1 час перемешивания прибавили циклопентенон (9.3 г, 110 ммоль) в THF (20 мл). Через 1 час смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 ч и кипятили 5 ч. После охлаждения, прибавили 5% HCl (500 мл), образовавшийся осадок отфильтровали, промыли EtOH и высушили в вакууме. Выход 10.2 г (37.4%), белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): 1.84 (м, 4H); 2.55 (т, 2H); 3.10 (т, 2H) {Циклопентилиден}; 3.65 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 7.54 (м, 2H); 7.68 (м, 1H); 7.90 (д, 1H); 8.01 (д, 1H); 9.36 (д, 1H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\}$.



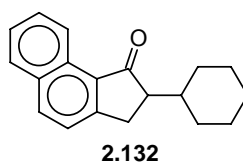
2-Циклогексилиден-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-1-он

(2.130). Получен аналогично **2.129**. Выход 63%, белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): 1.72 (м, 6H); 2.36 (т, 2H); 3.28 (т, 2H) {Циклогексилиден}; 3.67 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 7.47 (д, 1H); 7.53 (м, 1H); 7.66 (м, 1H); 7.86 (д, 1H); 7.97 (д, 1H); 9.37 (д, 1H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\}$.



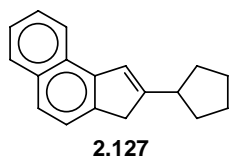
2-Циклопентил-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-1-он (2.131).

Соединение **2.129** (10.2 г, 41 ммоль) в Et_2O (100 мл) в присутствии PtO_2 (0.1 г) гидрировали при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении до прекращения поглощения водорода. Полученный раствор был профильтрован, растворитель удален при пониженном давлении. Выход количественный. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): 1.14 (м, 1H); 1.61 (м, 6H); 2.02 (м, 1H); 2.44 (м, 1H); 2.91 (м, 2H); 3.21 (м, 1H) $\{-\text{CHCH}_2-$ и циклопентил}; 7.51 (д, 1H); 7.56 (т, 1H); 7.68 (м, 1H); 7.90 (д, 1H); 8.03 (д, 1H); 9.20 (д, 1H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\}$.



2-Циклогексил-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-1-он (2.132).

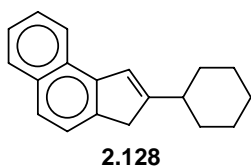
Получен аналогично **2.131**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): 1.05-1.43 (м, 5H); 1.48 (уш. д, 1H); 1.71 (уш. т, 2H); 1.83 (уш. д, 2H); 2.19 (м, 1H); 2.76 (м, 1H); 3.05 (дд, 1H); 3.20 (дд, 1H) $\{-\text{CHCH}_2-$ and cyclohexyl}; 7.51 (д, 1H); 7.58 (т, 1H); 7.74 (т, 1H); 7.90 (д, 1H); 8.25 (д, 1H); 9.27 (д, 1H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\}$.



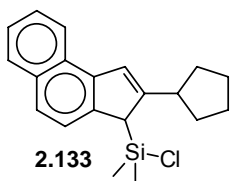
2-Циклопентил-3H-циклопента[а]нафталин (2.127).

К охлажденной до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ суспензии **2.131** (10.2 г, 44 ммоль) в Et_2O (150 мл) прибавили LiAlH_4 (0.84 г, 22 ммоль). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры и перемешивали 1 ч. Затем прибавили 10% HCl (50 мл), водную фазу проэкстрагировали Et_2O (4×25 мл). Объединенные органические фракции промыли водой, аq. NaHCO_3 , высушили над MgSO_4 и упарили. Колбу заполнили аргоном, добавили бензол (200 мл) и TsOH (0.3 г), нагрели до кипения и кипятили 15 минут. Полученную смесь промыли водой, аq. NaHCO_3 , высушили над MgSO_4 , растворитель удалили. Остаток перекристаллизовали из гексана, получив бесцветный кристаллический продукт (8.25 г, 80%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ,

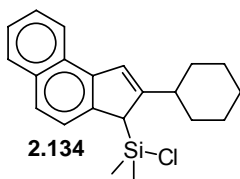
20 °С, δ, м. д.): 1.76 (м, 6H); 2.13 (м, 2H); 3.08 (м, 1H) {циклопентил}; 3.56 (с, 2H, -CH₂ индена); 7.19 (с, 1H); 7.54 (м, 2H); 7.68 (м, 2H); 7.96 (д, 1H); 8.17 (д, 1H) {C_{Ar}-H и -CH=}.



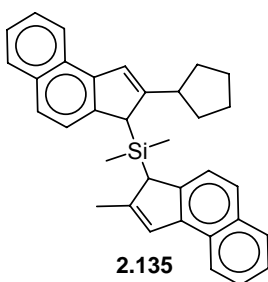
2-Циклогексил-3H-циклопента[а]нафталин (2.128). Получен аналогично **2.127**. Выход 81%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.49-2.10 (группа м, 10H); 2.59 (м, 1H) {циклогексил}; 3.54 (с, 2H, -CH₂- индена); 7.16 (с, 1H); 7.52 (м, 2H); 7.65 (м, 2H); 7.94 (д, 1H); 8.15 (д, 1H); {C_{Ar}-H и -CH=}.



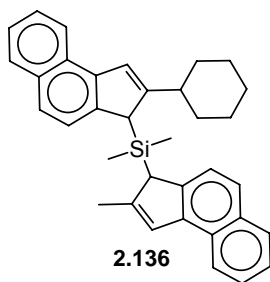
Хлоро(2-циклопентил-3H-циклопента[а]нафталин-3-ил)диметилсилан (2.133). К охлажденному до -40 °С раствору **2.127** (3.83 г, 16.34 ммоль) в Et₂O (60 мл) прибавили n-BuLi в гексане (1.6М, 11.2 мл, 18 ммоль). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 ч, охладили до -60 °С, и прибавили SiMe₂Cl₂ (3.94 мл, 32.7 ммоль). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 60 ч, профильтровали. Фильтрат упарили, остаток высушили в вакууме. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 0.15 (с, 3H); 0.43 (с, 3H) {Si-CH₃}; 1.40-2.25 (группа м, 8H); 3.18 (м, 1H) {cyclopentyl}; 4.00 (с, 1H, >CH-); 7.30 (уш. с, 1H, -CH=); 7.49 (т, 1H); 7.55 (т, 1H); 7.67 (м, 2H); 7.93 (д, 1H); 8.18 (д, 1H) { C_{Ar}-H}.



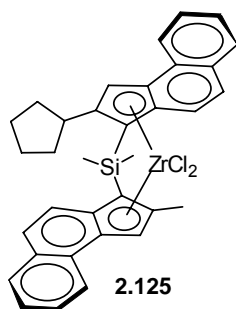
Хлоро(2-циклогексил-3H-циклопента[а]нафталин-3-ил)диметилсилан (2.134). Получено аналогично **2.133**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 0.16 (с, 3H); 0.43 (с, 3H) {Si-CH₃}; 1.20-2.72 (группа м, 11H, cyclohexyl); 4.06 (с, 1H, >CH-); 6.66 (уш. с, 1H, -CH=); 7.40-8.32 {группа м, 6H, C_{Ar}-H}.



(2-Циклопентил-3H-циклопента[а]нафталин-3-ил)(диметил)(2-метил-3H-циклопента[а]нафталин-3-ил)силан (2.135). К охлажденному до -60 °С раствору 2-метил-1H-циклопента[а]нафталина **2.XIII** (2.96 г, 16.4 ммоль) в Et₂O (50 мл) прибавили BuLi (1.6 M in hexane, 10.6 мл, 17 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, охладили до -60 °С, прибавили CuCN (45 мг, 0.5 ммоль). Через 15 мин прибавили раствор **2.133** (16.34 ммоль) в Et₂O (50 мл), смеси дали нагреться до комнатной температуры и перемешивали 16 ч. Затем добавили H₂O (10 мл) и гексан (200 мл), органическую фазу отделили, высушили над MgSO₄, пропустили через слой силикагеля, растворитель удалили. Остаток высушили в вакууме. Продукт использовали без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): -0.27 (с); -0.26 (с); -0.18 (с) {6H, Si-CH₃}; 1.02-2.21 (группа м); 2.82 (м); 2.96 (м); {9H, циклопентил}; 2.36 (с); 2.52 (с) {3H, C-CH₃}; 4.04 (с); 4.06 (с); 4.12 (с); 4.20 (с) {2H, >CH-}; 7.28-8.22 {группа м, 14H, C_{Ar}-H и CH=}.

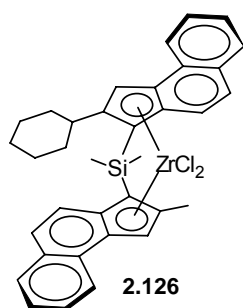


(2-Циклогексил-3*H*-циклопента[*a*]нафталин-3-ил)(диметил)(2-метил-3*H*-циклопента[*a*]нафталин-3-ил)силан. Получено аналогично **2.135**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): -0.31 (с); -0.27 (с); -0.26 (с); -0.21 (с); { 6H, Si- CH_3 }; 1.02-2.45 {11H, группа м, циклогексил}; 2.33 (с); 2.50 (с) {3H, C- CH_3 }; 4.01 (с); 4.17 (с); 4.20 (с) {2H, >CH-}; 6.64 (уш. с, 1H, -CH=); 7.12 (уш. с, 1H, -CH=); 7.28-8.21 {группа м, 12H, C_{Ar} -H}.



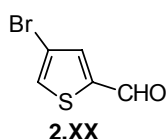
μ -{ $[\eta^5$ -2-Циклопентил-3*H*-циклопента[*a*]нафталин-3-ил] [η^5 -2-метил-3*H*-циклопента[*a*]нафталин-3-

ил]диметилсиландиил}дихлороцирконий (IV) (**2.125**). К охлажденному до -40 °С раствору **2.135** (8.03 г, 17 ммоль) в Et_2O (80 мл) прибавили $n\text{-BuLi}$ (1.6М в гексане, 22.8 мл, 36.5 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 ч, растворитель удалили при пониженном давлении. Остаток суспендировали в пентане (150 мл), охладили до -60 °С, и прибавили ZrCl_4 (4.3 г, 18.5 ммоль). Через 5 мин добавили Et_2O (1 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, отфильтровали. Полученный желто-оранжевый порошок высушили, прибавили DME (150 мл) и LiCl (0.5 г), полученную смесь кипятили при перемешивании 6 часов. Продукт получили последовательной кристаллизацией из DME и $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Выход псевдо-*рац*-формы 1.5 г (28%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.34 (с, 3H); 1.35 (с, 6H) {Si- CH_3 }; 1.22 (м, 1H); 1.60 (м, 4H); 1.76 (м, 2H); 2.05 (м, 1H); 3.39 (м, 1H) {циклопентил}; 2.34 (с, 3H, C- CH_3); 7.20-7.98 (группа м, 14H, C_{Ar} -H).



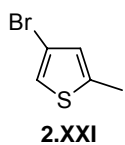
μ -{ $[\eta^5$ -2-Циклогексил-3*H*-циклопента[*a*]нафталин-3-ил] [η^5 -2-метил-3*H*-циклопента[*a*]нафталин-3-

ил]диметилсиландиил}дихлороцирконий (IV) (**2.126**). Получено аналогично **2.125**. Для перекристаллизации использовали смесь $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Выход псевдо-*рац*-формы 33.7%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.39 (с, 6H, Si- CH_3); 1.05-1.57; 1.73-1.99 (группа м, 10H); 3.03 (м, 1H) {циклогексил}; 2.38 (с, 3H, C- CH_3); 7.19-8.01 (группа м, 14H, C_{Ar} -H).

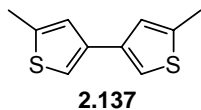


4-Бромтиофен-2-карбальдегид (2.XX). К суспензии AlCl_3 (119 г, 892 ммоль) в CH_2Cl_2 (150 мл) при интенсивном перемешивании прибавили тиофен-2-карбальдегид (66.6 г, 595 ммоль). В процессе прибавления наблюдалось самопроизвольное нагревание реакционной смеси. Через 30 мин. перемешивания, прибавили Br_2 (33.8 мл, 655 ммоль), полученную смесь перемешивали в течение 16 часов, перенесли в смесь 250 г льда и 50 мл конц. HCl . Органический слой отделили, водный проэкстрагировали небольшим количеством CH_2Cl_2 . Объединенные органические фазы промыли 5% раствором

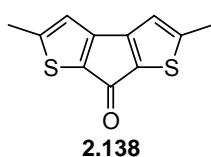
Na_2CO_3 , высушили над MgSO_4 , упарили при пониженном давлении, получив 115 г продукта ~95% чистоты. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 7.66 (т, 1H); 7.69 (д, 1H); 9.88 (д, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 111.1; 131.9; 137.5; 143.6; 181.4.



4-Бром-2-метилтиофен (2.XXI). Смесь **2.XX** (392 г, 1.97 моль) и 220 мл воды нагрели при перемешивании до 100 °С, к полученной смеси в течение 30 мин. прибавили гидразин гидрат (106 г, 2.07 моль), при этом наблюдалась экзотермичная реакция. Смесь нагревали в течение 1 ч, прибавили 350 мл этиленгликоля, и затем раствор KOH (116 г, 2.1 моль) в воде (135 мл). Смесь перемешивали 24 часа при 100 °С, охладили, органическую фазу отделили, получив 341.8 г продукта. Выход 98%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 2.52 (д, 3H); 6.73 (к, 1H); 7.02 (д, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 15.2; 108.9; 120.2; 127.7; 141.0.

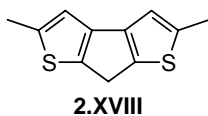


2,2'-Диметил-4,4'-дитиенил (2.137). К суспензии Mg (21.4 г, 530 ммоль) в THF (50 мл) прибавили 1,2-дибромэтан (4 мл, 45 ммоль). По окончании выделения газа, к полученной смеси постепенно прибавили раствор **2.XXI** (253 г, 1.43 моль) и 1,2-дибромэтана (9.5 мл, 110 ммоль) в THF (400 мл). После полного растворения Mg , смесь охладили до комнатной температуры, и прибавили $\text{Ni}[\text{dppp}]\text{Cl}_2$ (3.8 г, 14.3 ммоль). Полученную смесь перемешивали 16 часов, прибавили 700 мл 10% водного раствора NH_4Cl , органическую фазу отделили, процедуру прибавления 700 мл 10% водного раствора NH_4Cl повторили еще дважды, прибавили 600 мл гексана, образовавшийся кристаллический осадок отделили фильтрованием, получив после высушивания 92 г продукта. Маточный раствор упарили, остаток перекристаллизовали из этанола, выделив дополнительно 14 г продукта. Суммарный выход составил 106 г (77%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 2.52 (д, 3H); 6.98 (к, 1H); 7.08 (д, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 15.3; 117.1; 124.4; 137.1; 140.1.



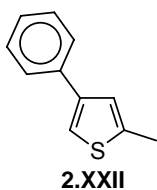
2,5-Диметил-7H-тиено[3',2':3,4]циклопента[1,2-*b*]тиофен-7-он (2.138). К охлажденной до -20 °С смеси **2.137** (48.6 г, 250 ммоль), TMEDA (83 мл, 550 ммоль) и эфира (400 ммоль) прибавили BuLi (2.2M раствор в гексане, 250 мл, 550 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 ч. Затем прибавили этил-N,N-диметилкарбамат (29.3 г, 250 ммоль), и продолжали перемешивание в течение 40 часов. Полученную смесь перенесли в 2 л насыщенного водного раствора NH_4Cl , органическую фазу отделили, промыли водой, прибавили 100 мл гексана. Образовавшийся темно-красный кристаллический осадок отфильтровали, промыли гексаном и высушили, получив 31 г продукта. Фильтрат сконцентрировали до объема 200 мл, образовавшийся осадок отфильтровали, получив дополнительно 14 г. Суммарный выход составил 45 г (82%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 2.50 (д, 6H), 6.58 (к, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 16.1; 133.0; 152.2;

152.6; 178.8.



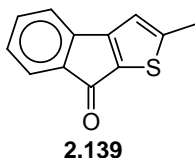
2,5-Диметилциклопентено[1,2-*b*:4,3-*b'*]дитиофен (2.XVIII). Смесь **2.138** (45 г, 205 ммоль), диэтиленгликоля (600 мл) и гидразин гидрата (70 мл) нагрели при перемешивании до 80 °С и выдерживали при этой температуре 1 ч. Затем на-

грели до начала интенсивного кипения, охладили до комнатной температуры, прибавили раствор КОН (70 г) в воде (230 мл). Затем смесь осторожно нагрели до кипения, кипятили 2 часа, охладили, перенесли в 3 л воды. Образовавшийся осадок отделили декантацией, отфильтровали, промыли водой и высушили, получив 32 г (78%) продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 2.58 (д, 6H), 3.72 (с, 2H); 6.81 (к, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 15.9; 33.1; 116.4; 140.1; 142.1; 143.6.



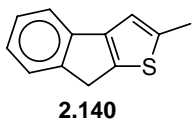
2-Метил-4-фенилтиофен (2.XXII). Раствор PhMgBr (приготовленный из 1.65 г Mg и 10.64 г PhBr в 40 мл эфира) прибавили при перемешивании к нагретой до кипения смеси **2.XXI** и $\text{Ni}[\text{dppp}]\text{Cl}_2$ (0.62 г, 1.2 ммоль) в 50 мл эфира. Смесь кипятили 3 ч, охладили до комнатной температуры, перемешивали 16 ч. Далее прибавили на-

сыщенный водный раствор NH_4Cl , органический слой отделили, высушили над Na_2SO_4 , растворитель удалили при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовали из метанола, получив 6.8 г (70%) продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 2.61 (с, 1H); 7.16 (с, 1H); 7.28 (д, 1H, $J = 7.5$); 7.37 (т, 1H, $J = 7.5$); 7.47 (т, 2H, $J = 7.5$); 7.66 (д, 2H, $J = 7.5$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 15.3; 117.9; 124.5; 126.1; 126.8; 128.6; 136.0; 140.3; 141.9.



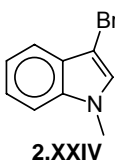
2-Метил-8H-индено[2,1-*b*]тиофен-8-он (2.139). К охлажденной до -40 °С смеси **2.XXII** (12.88 г, 74 ммоль), TMEDA (23.4 мл, 160 ммоль) и эфира (200 ммоль) прибавили BuLi (1.6M раствор в гексане, 100 мл, 160 ммоль). Смеси дали на-

греться до комнатной температуры, перемешивали 3 ч. Смесь охладили до -40 °С и прибавили этил-*N,N*-диметилкарбамат (8.76 г, 75 ммоль) в эфире (25 мл), смеси дали нагреться до комнатной температуры и продолжали перемешивание в течение 16 часов. Далее прибавили насыщенный водный раствор NH_4Cl , органический слой отделили, высушили над Na_2SO_4 , растворитель удалили при пониженном давлении. Прибавили метанол (30 мл), образовавшийся осадок отделили фильтрованием и высушили в вакууме. Выход 6.8 г (46%), красные кристаллы. *E*. пл. 125-126 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 30 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 7.44 (д, 1H, $J = 7.5$), 7.29 (т, 1H, $J = 7.5$), 7.14 (т, 1H, $J = 7.5$), 7.07 (д, 1H, $J = 7.5$), 6.79 (д, 1H, $J = 1.0$), 2.55 (д, 3H, $J = 1.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 30 °С, δ , м. д.): 16.4; 118.9; 119.1; 123.3; 127.8; 133.1; 134.1; 137.4; 139.6; 156.1; 159.0; 185.2. Найдено (%): C, 72.88; H, 4.00. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OS}$. Вычислено (%): C, 71.97; H, 4.03.



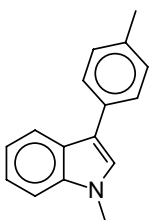
2.140

2-Метил-8Н-индено[2,1-*b*]тиофен (2.140). т. пл. 77-78 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 30 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 2.61 (д, 3H, $J = 0.8$); 3.81 (с, 2H); 7.01 (м, 1H); 7.23 (т, 1H, $J = 7.9$); 7.37 (т, 1H, $J = 7.9$); 7.51 (м, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 30 °С, δ , м. д.): 16.0; 34.6; 116.6; 118.7; 123.9; 124.5; 126.5; 139.5; 141.3; 143.4; 146.2; 146.8. Найдено (%): С, 77.26; Н, 5.36. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$. Вычислено (%): С, 77.37; Н, 5.41.



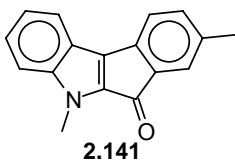
2.XXIV

1-Метил-3-бром-1Н-индол (2.XXIV). Раствор Br_2 (1.2 мл, 22.9 ммоль) в пиридине (40 мл) прибавили к раствору 3.0 г (22.9 ммоль) *N*-метилиндола в пиридине (30 мл). Полученную смесь перемешивали 1 ч, прибавили 100 мл эфира, образовавшийся мелкокристаллический осадок отделили фильтрованием. Фильтрат промыли 100 мл 5% раствора NaOH , высушили над Na_2SO_4 . Растворители удалили в вакууме, получив 4.31 г (89%) продукта в виде коричневого масла. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 25 °С, δ , м. д.): 3.77 (с, 3H); 7.08 (с, 1H); 7.26 (м, 1H); 7.40 (м, 2H); 7.50 (д, 1H).



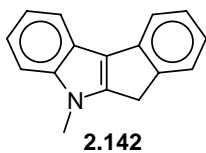
2.XXIII

1-Метил-3-(4-метилфенил)-1Н-индол (2.XXIII). 2.XXIV (4.31 г, 20 ммоль) и $\text{Ni}[\text{dppp}]\text{Cl}_2$ (0.22 г, 0.4 ммоль) прибавили к эфирному раствору *p*-TolylMgBr, предварительно приготовленному из Mg (0.6 г, 25 ммоль) и 4-бромтолуола (4.21 г, 24 ммоль) в 40 мл эфира. Полученную смесь перемешивали 16 часов, обработали 10% *p*-ром NH_4Cl , органический слой отделили, высушили над Na_2SO_4 , растворитель удалили при пониженном давлении. Остаток промыли метанолом и высушили в вакууме, получив 2.2 г (49%) продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 25 °С, δ , м. д.): 2.58 (с, 3H); 3.90 (с, 3H); 7.26 (м, 1H); 7.44 (м, 5H); 7.75 (д, 2H); 8.14 (д, 1H).



2.141

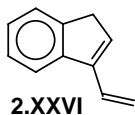
5,8-Диметилиндено[2,1-*b*]индол-6(5Н)-он (2.141). К охлажденной до -40 °С смеси 2.XXIII (2.19 г, 9.91 ммоль) и TMEDA (3.24 мл, 21.8 ммоль) в 30 мл эфира прибавили BuLi (1.6М раствор в гексане, 13.6 мл, 21.8 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 4 ч, охладили до -70 °С, и прибавили этил-*N,N*-диметилкарбамат (1.16 г, 9.91 ммоль) в 5 мл эфира, смеси дали нагреться до комнатной температуры и продолжали перемешивание в течение 16 часов. К полученной смеси прибавили 50 мл 10% водного раствора NH_4Cl , образовавшийся фиолетовый осадок отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме. Выход 1.04 г (42%), т. пл. 145 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 25 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 2.26 (с, 3H); 3.80 (с, 3H); 6.92 (д, 1H, $J = 7.5$); 6.98 (д, 1H, $J = 7.5$); 7.09 (с, 1H); 7.14 (т, 1H, $J = 8.2$); 7.22 (д, 1H, $J = 8.2$); 7.27 (т, 1H, $J = 8.2$); 7.58 (д, 1H, $J = 8.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 25 °С, δ , м. д.): 21.1; 30.3; 111.2; 118.6; 120.9; 121.5; 121.5; 124.5; 125.6; 133.3; 133.6; 136.0; 136.7; 137.2; 137.3; 143.7; 184.7. Найдено (%): С, 82.50; Н, 5.41; N, 5.69; O, 6.40. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено (%): С, 82.57; Н, 5.30; N, 5.66; O, 6.47.



2.142

5,8-Диметил-5,6-дигидроиндено[2,1-*b*]индол (2.142). Смесь **2.141** (1.04 г, 4.2 ммоль) и гидразин гидрата (1.12 мл, 22.4 ммоль) в 20 мл диэтиленгликоля перемешивали 1 ч при 80 °С и затем кипятили 1 ч. Полученную смесь охладили до комнатной температуры, добавили раствор КОН (1.2 г, 21.4 ммоль) в 5 мл

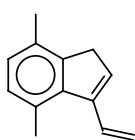
воды, кипятили полученную смесь в течение 2 ч, охладили до комнатной температуры и перенесли в 100 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и высушили, получив 0.84 г (86%) продукта (зеленоватые кристаллы), т. пл. 142-143 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 25 °С, δ, м. д., *J*/Гц): 2.44 (с, 3H); 3.64 (с, 2H); 3.77 (с, 3H); 7.18 (д, 1H *J* = 7.4); 7.26 (м, 3H); 7.36 (м, 1H); 7.55 (д, 1H *J* = 7.4); 7.88 (м, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 25 °С, δ, м. д.): 21.3; 29.9; 31.0; 109.7; 117.8; 119.1; 119.7; 119.8; 120.6; 121.8; 125.7; 127.4; 131.4; 137.5; 141.0; 142.4; 148.2. Найдено (%): С, 87.48; Н, 6.49; N, 6.03. С₁₇Н₁₅N. Вычислено (%): С, 87.52; Н, 6.48; N, 6.00.



2.XXVI

3-Винилинден (2.XXVI). К раствору C₂H₃MgBr, полученному из Mg (14.4 г, 0.6 моль) и C₂H₃Br (43 мл, 0.6 моль) в ТГФ (330 мл), при охлаждении до 0 °С прибавили инданон-1 (42.24 г, 0.32 моль). Реакционную смесь перемешивали в течение 12

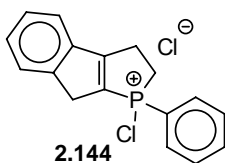
часов. Затем к охлажденной до 0 °С смеси прибавили воду (10 мл) и 10% раствор NH₄Cl (200 мл), проэкстрагировали Et₂O (3×100 мл). Объединенные органически фракции промыли H₂O, высушили над MgSO₄, растворители удалили при пониженном давлении. К полученной смеси прибавили хинолин (1.44 мл), 20 мг I₂, бензол (380 мл) и кипятили 1.5 часа с использованием насадки Дина-Старка. Полученную смесь промыли водой, высушили над MgSO₄, растворитель удалили при пониженном давлении. Полученное красно-коричневое масло очистили методом колоночной хроматографии (гексан/CH₂Cl₂, 4:1). Растворитель удалили при пониженном давлении, получив 35.1 г (77%) красно-коричневого масла. Хроматографически чистый продукт использовали далее без дополнительной очистки.



2.143

4,7-Диметил-3-винилинден (2.143). Соединение получали аналогично 3-винилиндену исходя из: Mg (6.72 г, 0.28 моль), винилбромид (20 мл, 0.28 моль), ТГФ (157 мл), 4,7-диметилинданон-1 (24 г, 0.15 моль), хинолин (0.85 мл), крист. йод, бензол (226 мл). Продукт: желто-красное масло, выход 14.65 г (57.3 %).

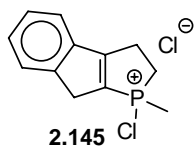
Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 30 °С, δ, м. д.): 2.7 (с, 3H); 2.4 (с, 3H); 3.3 (с, 2H, -CH₂- Ср-кольца); 5.35 (м, 1H); 5.7 (дд, 1H); 6.33 (м, 1H) {-CH=CH₂}; 6.6 (т, 1H, -CH= Ср-кольца); 7.1 (м, 2H, -CH=). Найдено (%): С, 91.68; Н, 8.32. С₁₃Н₁₄. Вычислено (%): 91.71; Н, 8.29.



2.144

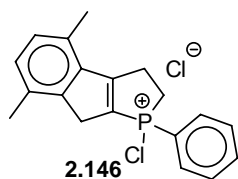
1-Хлоро-1-фенил-1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфолий хлорид (2.144). К раствору **2.XXVI** (15 г, 106 ммоль) в CH₂Cl₂ (30 мл) при перемешивании прибавили C₆H₅PCL₂ (14.4 мл, 106 ммоль). Полученную смесь нагревали в течение часа и оставили на 10 суток без перемешивания. образо-

вавшийся осадок отфильтровали в атмосфере аргона, промыли гексаном и высушили при 0.01 торр, получив 23.44 г (69%) соединения **2** в виде светло-коричневого мелкокристаллического порошка.



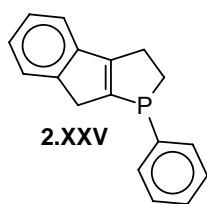
1-Хлоро-1-метил-1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфолиум хлорид (2.145).

К раствору **2.XXVI** (13 г, 0.092 моль) в CH_2Cl_2 (30 мл) при перемешивании прибавили MePCl_2 (8.25 мл, 0.092 моль). Полученную смесь нагревали в течение 4 часов и оставили на 10 суток без перемешивания. Образовавшийся осадок отфильтровали в атмосфере аргона, промыли гексаном и высушили при 0.01 торр, получив 12.67 г (53%) продукта в виде светло-желтого мелкокристаллического порошка.



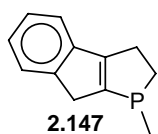
4,7-диметил-1-фенил-1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфолиум хлорид (2.146).

К раствору **2.143** (3.7 г, 22 ммоль) в CH_2Cl_2 (50 мл) при перемешивании прибавили $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ (2.98 мл, 22 ммоль) и нагревали в течение 8 часов. Выпавший осадок оставили при комнатной температуре на 10 суток. Осадок отфильтровали в атмосфере аргона, промыли гексаном и высушили в высоком вакууме, получив 3.21 г (42.2 %) бежевого мелкокристаллического вещества.



1-фенил-1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфол (2.XXV).

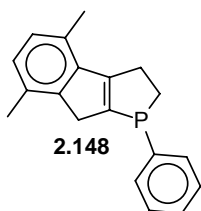
К LiAlH_4 (2.24 г, 59 ммоль) в Et_2O (100 мл) при охлаждении до -40°C прибавили **2.144** (18.85 г, 59 ммоль). Затем охлаждение убрали и продолжали перемешивание в течение суток. К реакционной смеси небольшими порциями прибавили воду. После окончания выделения газа прибавили воду (100 мл), полученную смесь после отделения органической фазы проэкстрагировали Et_2O (3×100 мл), объединенные органические фракции промыли водой и высушили над MgSO_4 . Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток высушили при 0.01 торр, получив 13.06 г (89%) соединения **1** в виде бледно-желтых кристаллов. Т. пл. = $63-64^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 30°C , δ , м. д.): 2.14 (м, 1H); 2.5 (м, 2H); 2.73 (м, 1H) {ABCD, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ P-кольца}; 3.2 (AB, 2H, $-\text{CH}_2-$ Cp-кольца); 6.9-7.4 (гр.м., 9H, $-\text{CH}=\text{}$). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6D_6 , 30°C , δ , м. д.): -13.1 (с). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 30°C , δ , м. д., $J/\text{Гц}$) 26.8 (д, $-\text{CH}_2-$, $J = 5.01$); 31.2 (уш.с., $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{P}$); 36.7 (д, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{P}$, $J = 15.69$); 119.9; 124.2; 125.2 (уш.с.); 127.8; 128.4 (д, $J = 6.95$); 128.9 (уш.с.); 132.1 (д, $J = 18.74$); 133.9 (д, $J = 10.94$); 139.8 (д, $J = 16.96$); 141.3; 150.0 (д, $J = 7.97$); 150.1 (д, $J = 4.16$). Найдено (%): C, 81.54; H, 6.06; P, 12.40. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{P}$. Вычислено (%): C, 81.58; H, 6.04; P, 12.38.



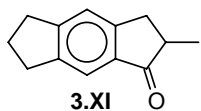
1-метил-1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфол (2.147).

К LiAlH_4 (1.52 г, 40 ммоль) в Et_2O (50 мл) при охлаждении до -40°C прибавили **2.145** (10.38 г, 40 ммоль). Затем охлаждение убрали и продолжали перемешивание в течение 3 суток. К реакционной смеси небольшими порциями прибавили воду. После окон-

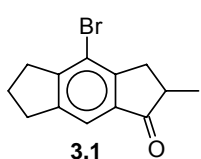
чания выделения газа прибавили воду (100 мл), полученную смесь после отделения органической фазы проэкстрагировали Et₂O (3×50 мл), объединенные органические фракции промыли водой и высушили над MgSO₄. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток высушили при 0.01 торр, получив 6.05 г (80.4%) соединения **3** в виде желтого масла. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 30 °C, δ, м. д., J/Гц): 1.23 (д, 3H, -CH₃, J=2.23 Гц); 2.2 (м, 1H); 2.65 (м, 1H); 2.88 (м, 1H); 3.12 (м, 1H) {ABCD, -CH₂-CH₂- P-кольца}; 3.43 (AB, 2H, -CH₂- Ср-кольца, J = 3.42); 7.24 (тд., 1H); 7.33 (м, 2H); 7.5 (д, 1H) {ABCD, -CH=}. ЯМР Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, 30 °C, δ, м. д.): -32.74 (с). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 30 °C, δ, м. д., J/Гц): 13.8 (д, -CH₃, J = 20.69); 26.4 (д, J = 5.85); 29.9 (д, -CH₂-CH₂P-, J = 8.82); 36.1 (д, -CH₂-CH₂P-, J = 16.03); 119.3; 123.8; 124.3; 126.1; 141.6 (д, J = 3.82); 149.4 (д, J = 14.67); 149.6 (д, J = 3.82); 155.9 (д, J = 6.03). Найдено (%): С, 76.61; Н, 6.94; Р, 16.45. С₁₂Н₁₃Р, 250.27. Вычислено (%): С, 76.58; Н, 6.96; Р, 16.46.



4,7-диметил-1-фенил-1,2,3,8-тетрагидроиндено[2,1-*b*]фосфол (2.148). Соединение получали аналогично соединению **2.XXV** исходя из: **2.146** (3.21 г, 9.2 ммоль), LiAlH₄ (0.35 г, 9.2 ммоль), Et₂O (50 мл). Продукт: розовое масло, выход 1.67 г (65.2 %) . Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 30 °C, δ, м. д., J/Гц): 2.04 (с, 3H) {-CH₃}; 2.32 (с, 3H); 2.4-2.8 (гр.м., 4H, -CH₂-CH₂- P-кольца); 3.04 (AB, 2H, -CH₂- Ср-кольца); 6.86 (д, 1H, J = 8); 6.96 (д, 1H, J = 8) {=CH-}; 7.09 (м, 1H); 7.14 (м, 2H); 7.45 (м, 2H) {=CH-, Ph}; Спектр ЯМР ³¹P (C₆D₆, 30 °C, δ, м. д.) -18.76 (с). Найдено (%): С, 81.94; Н, 6.91; Р, 11.15. С₁₉Н₁₉Р. Вычислено (%): С, 81.99; Н, 6.88; Р, 11.13.

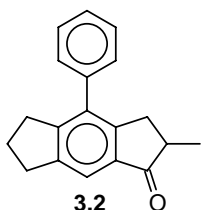


2-Метил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.XI). AlCl₃ (50.7 г, 377 ммоль) прибавили в течение 30 минут к охлажденному до 0 °C раствору индана (19.3 г, 163 ммоль) и 2-бром-2-метилпропионил бромида (38.3 г, 167 ммоль) в CH₂Cl₂ (500 мл). Смесь стала темно-красной. Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 ч и вылили в смесь льда (200 г) и HCl (100 мл). Органический слой отделили, водный проэкстрагировали CH₂Cl₂ (3×50 мл); объединенные органические фазы промыли водн. NHCO₃, водой, высушили над Na₂SO₄. Удаление растворителей при пониженном давлении дало 31 г продукта в виде красно-коричневого масла. По данным GC-MS, содержание целевого соединения - 90%.

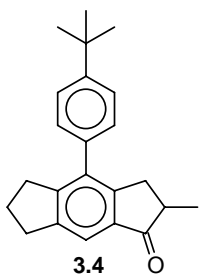


4-Бром-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.1). **3.XI** (31 г, 162 ммоль) прибавили при интенсивном перемешивании к охлажденной до 0 °C суспензии AlCl₃ (50 г, 370 ммоль) в CHCl₃ (200 мл). Через 1 ч прибавили раствор брома (8 мл, 160 ммоль) в CHCl₃ (20 мл). После 16 ч перемешивания смесь вылили в 500 г льда с HCl. Органическую фазу отделили, промыли 5% водн. NaHCO₃, водой, высушили над MgSO₄. растворитель удалили при пониженном давлении, получив ~50 г

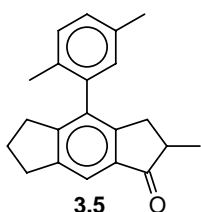
красного масла. Продукт был выделен колоночной хроматографией (силикагель 60, CH₂Cl₂). Выход 18.7 г (44%), желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.32 (д, 3H); 2.15 (т, 2H); 2.59 (дд, 1H); 2.74 (м, 1H); 2.98 (м, 4H); 3.28 (дд, 1H); 7.48 (с, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 16.2; 25.6; 33.2; 34.3; 35.5; 42.3; 117.8; 118.7; 137.1; 145.8; 151.8; 152.4; 208.2. Найдено (%): С, 58.96; Н, 4.99; О, 6.01. С₁₃Н₁₃BrO. Вычислено (%): С, 58.89; Н, 4.94; О, 6.03.



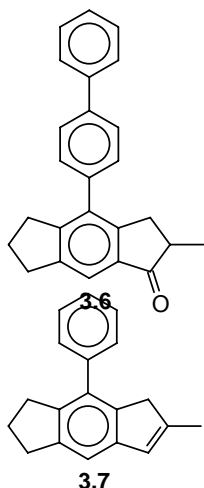
4-Фенил-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.2). **3.1** (10 г, 37.7 ммоль), фенилборная кислота (5.5 г, 45.3 ммоль), Na₂CO₃ (8.8 г, 80 ммоль), этиленгликоль (80 мл) и воду (12 мл) поместили в заполненную аргоном колбу. Смесь нагрели до 80 °С, прибавили свежеприготовленный катализатор (20 мг Pd(OAc)₂, 260 мг 3,3',3"-фосфинидинтрис(бензолсульфокислоты) тринатриевой соли (TPPTS) в 4 мл воды), смесь кипятили 3 ч. После охлаждения до комнатной температуры прибавили, 40 мл воды, экстрагировали толуолом (3×80 мл). Объединенные органические фазы промыли 2×100 мл р-ра NaCl и высушили над Na₂SO₄. Удаление растворителей дало 9.6 г коричневого масла, которое частично закристаллизовалось (97%, GC-MS). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.26 (д, 3H); 2.08 (м, 2H); 2.52 (дд, 1H); 2.68 (м, 1H); 2.81 (м, 2H); 3.00 (т, 2H); 3.17 (дд, 1H); 7.31 (д, 2H); 7.39(дд, 1H); 7.45 (д, 2H); 7.61 (с, 1H). Найдено (%): С, 87.0; Н, 7.00; О, 6.00. С₁₉Н₁₈O. Вычислено (%): С, 86.99; Н, 6.92; О, 6.10.



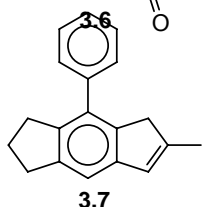
4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.4). Pd(OAc)₂ (0.3 г, 3 моль%) и трифенилфосфин (0.7 г, 6 моль%) добавили к перемешиваемой смеси **3.1** (12 г, 45 ммоль), 4-*tert*-бутилфенилборной кислоты (11.2 г, 63 ммоль) и Na₂CO₃ (13.4 г, 126 ммоль) в 170 мл DME / 56 мл воды. Смесь кипятили 6 ч, вылили в воду, экстрагировали CH₂Cl₂ (5×100 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO₄. После удаления растворителей, продукт очистили колоночной хроматографией (силикагель 60, гексан/CHCl₃ от 4:1 до 1:1), получив 10 г (70%) продукта в виде вязкого масла. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.26 (д, *J*=7.2, 3H); 1.38 (с, 9H); 2.07 (м, 2H); 2.56 (м, 1H); 2.69 (м, 1H); 2.84 (дд, 2H); 2.99 (дд, 2H); 3.21 (м, 1H); 7.40 (д, *J*=8.2, 2H); 7.46 (д, *J*=8.3, 2H); 7.59 (с, 1H). Найдено (%): С, 86.83; Н, 8.35; О, 4.64. С₂₃Н₂₆O. Вычислено (%): С, 86.75; Н, 8.23; О, 5.02.



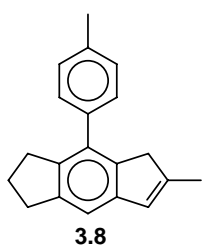
4-(2,5-Диметилфенил)-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.5). Получено аналогично **3.4**. Выход 77% (желтое масло). EIMS: M/Z (%) 290 (M⁺, 100), 269 (92), 247 (43), 226 (31), 203 (22), 165 (8). Найдено (%): С, 86.80; Н, 7.68; О, 5.52. С₂₁Н₂₂O. Вычислено (%): С, 86.85; Н, 7.64; О, 5.51.


4-[1,1'-Бифенил]-4-ил-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2*H*)-он (3.6).

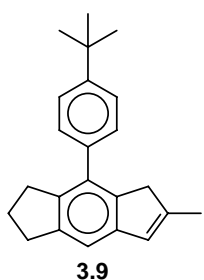
Получено аналогично **3.4**. Выход 82% (желтое твердое в-во). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 1.31 (д, $J=7.4$, 3H); 2.12 (м, 2H); 2.60 (м, 1H); 2.73 (м, 1H); 2.90 (дд, 2H); 3.04 (дд, 2H); 3.27 (м, 1H); 7.40-7.74 (группа м, 10H).


6-Метил-4-фенил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацен (3.7).

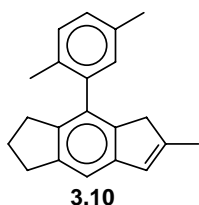
Смесь **3.2** (6.4 г, 24.4 ммоль) и NaBH_4 (2.10 г, 55 ммоль) в 40 мл толуола нагрели до 50 °C, медленно прибавили 7 мл метанола, и перемешивали при нагревании до 50 °C в течение 3 ч. Смесь оладили до комнатной температуры, прибавили 12 мл воды и 40 мл 1M HCl, перемешивали 30 мин. После разделения фаз водную экстрагировали толуолом. Объединенные органические фазы упарили, добавили 100 мл толуола и 100 мг TsOH. Смесь кипятили 1 ч с водоотделителем, оладили до комнатной температуры, промыли водн. NaHCO_3 и высушили над MgSO_4 . После удаления растворителей, остаток очистили колоночной хроматографией (200 г силикагеля, гептан/ Et_2O , 9:1). Выход 5.1 г (85%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 2.04 (т, 2H); 2.08 (с, 3H); 2.77 (т, 2H); 2.97 (т, 2H); 3.15 (с, 2H); 6.47 (с, 1H); 7.13 (с, 1H); 7.35-7.48 (м, 5H). Найдено (%): C, 92.56; H, 7.44. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}$. Вычислено (%): C, 92.64; H, 7.36.


4-(4-Метилфенил)-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацен (3.8).

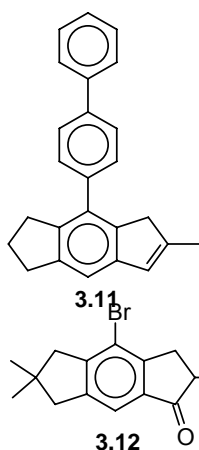
Продукт был получен с выходом 76% методом, использованным при синтезе **3.7**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 2.12 (м, 2H); 2.16 (с, 3H); 2.48 (с, 3H); 2.87 (т, 2H); 3.05 (т, 2H); 3.24 (уш. с., 2H); 6.55 (с, 1H); 7.19 (с, 1H); 7.30 (2H); 7.36 (2H) {AA'BB', $^3J_{AB}=8.0$ Hz}. Найдено (%): C, 92.19; H, 10.81; $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$. Вычислено (%): C, 92.26; H, 7.74.


4-(4-трет-Бутилфенил)-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацен (3.9).

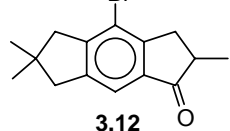
Раствор **3.4** (9.9 г, 31 ммоль) в Et_2O (30 мл) прибавили к охлажденному до 0 °C то раствору LiAlH_4 (0.6 г, 16 ммоль) в Et_2O (100 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 1 ч, прибавили 50 мл 5% HCl и бензол (200 мл). Органическую фазу отделили, промыли водой, высушили над MgSO_4 , сконцентрировали до ~150 мл, прибавили TsOH (0.5 г) и кипятили 1 ч с водоотделителем. Смесь оладили до комнатной температуры, промыли 5% водн. NaHCO_3 и высушили над MgSO_4 . Удаление растворителя дало чистый продукт с количественным выходом. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 1.36 (с, 9H); 2.02 (м, 2H); 2.06 (с, 3H); 2.78; 2.84 (дд, 2H); 2.95 (дд, 2H); 3.17; 3.29 (с, 2H); 6.43-6.45 (м, 1H); 7.10 (с, 1H); 7.30 (д, $J=8.2$, 2H); 7.41 (д, $J=8.2$, 2H). Найдено (%): C, 91.30; H, 8.70. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}$. Вычислено (%): C, 91.34; H, 8.66.



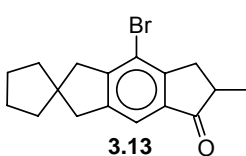
4-(2,5-Диметилфенил)-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацен (3.10). 3.5 (24.0 г, 80.6 ммоль) растворили в метил-*трет*-бутиловом эфире (300 мл), охладили до 0 °С и обработали 46 мл эфирного раствора LiAlH₄ (1 М, 46 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 ч и прибавили 20 мл 2 М HCl. Органическую фазу отделили, водную проэкстрагировали метил-*трет*-бутиловым эфиром. Объединенные органические фазы высушили над MgSO₄ и упарили. Полученное масло растворили в толуоле (200 мл), добавили TsOH (0.5 г), кипятили 1 ч. После охлаждения, промыли водн. NaHCO₃, высушили над MgSO₄, упарили, получив 20.4 г продукта (92%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 2.0 (с, 3H); 2.1 (с, 3H); 2.0-2.2 (м, 2H); 2.3 (с, 3H); 2.4-2.7 (м, 2H); 2.8-3.1 (м, 3H); 6.5 (с, 1H); 6.9 (с, 1H); 7.0-7.3 (м, 3H). EIMS: M/Z (%) 274 (M⁺, 100), 258 (43), 231 (29), 215 (25), 189 (8), 169 (9), 152 (8). Найдено (%): C, 91.87; H, 8.13. C₂₁H₂₂. Вычислено (%): C, 91.92; H, 8.08.



4-[1,1'-Бифенил]-4-ил-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацен (3.11). Продукт был получен с выходом 86% методом, использованным при синтезе 3.9, представляет собой желтое твердое вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 2.11 (т, 2H); 2.14 (с, 3H); 2.88 (т, 2H); 3.03 (т, 2H); 3.26 (с, 2H); 6.53 (с, 1H); 7.19 (с, 1H); 7.41 (т, 1H); 7.51 (м, 4H); 7.70 (м, 4H).

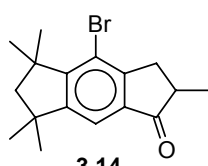


4-Бром-2,6,6-триметил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.12). Метакриорилхлорид (14.2 мл, 142 ммоль) прибавили при -70 °С к хорошо перемешиваемой суспензии AlCl₃ (34.7 г, 260 ммоль) в CH₂Cl₂ (200 мл). Через 20 минут прибавили 2,2-диметилиндан (18.8 г, 130 ммоль). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до -20 °С, и прибавили Br₂ (6.6 мл, 130 ммоль). Охлаждение убрали, перемешивали 16 часов, затем вылили при интенсивном перемешивании в смесь воды со льдом и конц. HCl (300 г / 50 мл). Органическую фазу отделили, водную проэкстрагировали CH₂Cl₂ (2×100 мл), объединенные органические фракции промыли водой, водн. KHCO₃, высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении. Остаток перегнали в вакууме (Т. кип. 140-145 °С/ 0.3 мм. рт. ст.), получив 24.4 г (64%) продукта. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.17 (с, 6H, >C(CH₃)₂); 1.33 (д, 3H, -CH₃); 2.61 (дд, 1H); 2.76 (м, 1H); 3.31 (дд, 1H) {>CHCH₂-}; 2.83 (с, 2H); 2.86 (с, 2H) {-CH₂-}; 7.48 (с, 1H, -CH=).



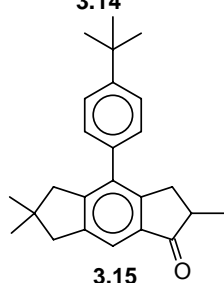
Спиро(циклопентан-6,1'-4-бром-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.13). Получено аналогично 3.12, исходя из спиро(циклопентан-2,1'-индана) (24.5 г, 142 ммоль). Выход 42.3 г, чистота продукта (~95%) позволила использовать его без дополнительной очистки перегонкой.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.33 (д, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.70 (м, 8H, $-(\text{CH}_2)_4-$); 2.61 (дд, 1H); 2.76 (м, 1H); 3.25 (дд, 1H) $\{>\text{CHCH}_2-\}$; 2.93 (с, 2H); 2.97 (с, 2H) $\{-\text{CH}_2-\}$; 7.48 (с, 1H, $-\text{CH}=\text{}$).



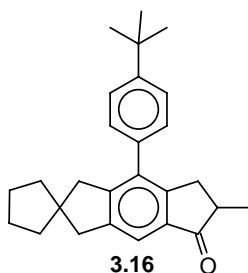
4-Бром-2,5,5,7,7-пентаметил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.14).

Получено аналогично **3.12**, исходя из 1,1,3,3-тетраметилиндана. Продукт был использован без дополнительной очистки.



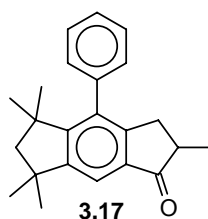
4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2,6,6-триметил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.15).

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.94 г, 3 моль.%) и PPh_3 (2.2 г, 6 моль.%) прибавили к перемешиваемой смеси **3.12** (41 г, 140 ммоль), *tert*-бутилфенилборной кислоты (35.6 г, 200 ммоль) и Na_2CO_3 (41.5 г, 390 ммоль) в DME (520 мл) / H_2O (170 мл). Смесь перемешивали при кипячении 6 ч, перенесли в воду (500 мл). Образовавшийся осадок отфильтровали, проэкстрагировали горячей смесью гексан/ C_6H_6 (4:1, 1 л). Экстракт профильтровали, растворители удалили при пониженном давлении, остаток хроматографировали (силикагель 60, гексан/ CH_2Cl_2 1:1), получив 28.1 г (58%) продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.18 (с, 6H); 1.31 (д, 3H); 1.40 (с, 9H); 2.60 (дд, 1H); 2.73 (м, 1H); 3.29 (дд, 1H) $\{>\text{CHCH}_2-\}$; 2.80 (с, 2H); 2.85 (с, 2H) $\{-\text{CH}_2-\}$; 7.20 (с, 1H); 7.40 (д, 2H); 7.47 (д, 2H); 7.51 (с, 1H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}\}$;



Спиро(циклопентан-6,1'-4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.16).

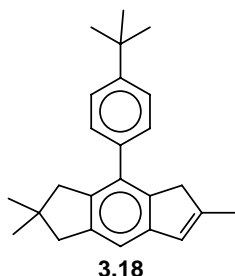
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.94 г, 3 моль.%) и PPh_3 (2.2 г, 6 моль.%) прибавили к перемешиваемой смеси **3.13** (42.3 г, 142 ммоль), *tert*-бутилфенилборной кислоты (35.6 г, 200 ммоль) и Na_2CO_3 (41.5 г, 390 ммоль) в DME (520 мл) / H_2O (170 мл). Смесь перемешивали при кипячении 6 ч, перенесли в воду (500 мл). Образовавшийся осадок отфильтровали, проэкстрагировали горячей смесью гексан/ C_6H_6 (4:1, 1 л). Экстракт профильтровали, растворители удалили при пониженном давлении, остаток хроматографировали (силикагель 60, гексан/ CH_2Cl_2 1:1), получив 27.7 г (52.4%) продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.37 (д, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.50 (с, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.81-1.65 (уш. м., 8H, $-(\text{CH}_2)_4-$); 2.65 (м, 1H); 2.75 (м, 1H); 3.30 (дд, 1H) $\{\text{CHCH}_2\}$; 2.89 (уш. с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 3.01 (уш. с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 7.35 (с, 1H); 7.58 (AA', 2H); 7.66 (BB', 2H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}\}$. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 16.1; 31.2; 42.3 ($>\text{CH}-$ и $-\text{CH}_3$); 23.9; 24.0; 34.3; 34.4; 38.6; 45.1; 51.8 ($-\text{CH}_2-$ и $>\text{C}<$); 125.1; 128.1; 128.2 ($-\text{CH}=\text{}$); 134.7; 135.3; 136.0; 149.9; 150.1; 150.6 ($>\text{C}=\text{O}$); 209.1 ($>\text{C}=\text{O}$).



2,5,5,7,7-Пентаметил-4-фенил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.17).

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.29 г, 3 моль %) и PPh_3 (0.68 г, 6 моль %) прибавили к смеси **3.14** (14 г, 43 ммоль), фенилборной кислоты (7.4 г, 60 ммоль) и K_2CO_3 (16.6 г, 122 ммоль) в DME (160 мл) / H_2O (55 мл). Смесь перемешивали при

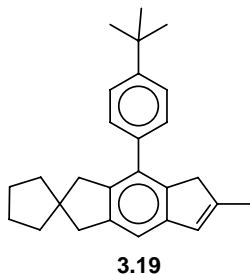
кипячении 5 ч, перенесли в воду (500 мл), проэкстрагировали бензолом (3×100 мл). Объединенные органические фазы промыли аq. Na₂CO₃, водой, высушили над MgSO₄, упарили. Остаток очистили колоночной хроматографией (SiO₂, гексан/CH₂Cl₂ 4:1). Выход 8.08 г (59%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 1.11 (д, 6H); 1.24 (д, 3H); 1.38 (д, 6H); 1.95 (с, 2H); 2.25 (дд, 1H); 2.65 (м, 1H); 2.89 (дд, 1H); 7.26 (м, 2H); 7.45 (м, 3H); 7.59 (с, 1H).



4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2,2,6-триметил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацен

(3.18). LiAlH₄ (0.95 г, 25 ммоль) прибавили к охлажденному до -20 °C раствору **3.15** (17.3 г, 50 ммоль) в Et₂O (150 мл). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 1 ч. Затем прибавили 5% HCl (100 мл), полученную смесь проэкстрагировали эфиром Et₂O (4×50 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, аq. NaHCO₃, упарили.

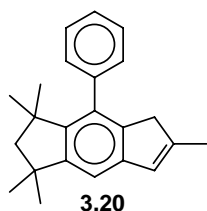
Прибавили бензол (500 мл) и TsOH (0.5 г) кипятили 4 часа с насадкой Дина-Старка (контроль ТСХ, бензол/EtOAc 4:1). Смесь охладили, промыли водой, аq. KHCO₃, высушили над MgSO₄, пропустили через тонкий слой силикагеля и упарили, получив 14.5 г (88%) продукта. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 1.18 (с, 6H, >C(CH₃)₂); 1.44 (с, 9H, -C(CH₃)₃); 2.14 (с, 3H, -CH₃); 2.71 (с, 2H, -CH₂-); 2.84 (с, 2H, -CH₂-); 3.25 (с, 2H, -CH₂-); 6.57 (к, 1H, -CH=); 7.11 (с, 1H); 7.39 (BB', 2H); 7.48 (AA', 2H) {C_{Ar}-H}.



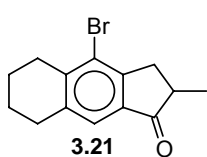
Спиро(циклопентан-6,1'-4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацен) (3.19)

Соединение **3.16** (27.73 г, 74.43 ммоль) в Et₂O (200 мл) прибавили небольшими порциями к охлажденной до -40 °C суспензии LiAlH₄ (0.85 г, 22.3 ммоль) в Et₂O (200 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 ч, прибавили 100 мл 2% HCl. Экстрагировали CH₂Cl₂ (4×100 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO₄, растворители удалили при пониженном давлении.

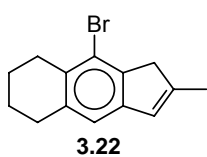
Колбу с остатком наполнили аргоном, прибавили бензол (500 мл) и TsOH (0.5 г), полученный раствор кипятили с насадкой Дина-Старка (контроль ТСХ, бензол/EtOAc 4:1) в течение ~ 4 ч. После охлаждения смесь промыли водой, водным KHCO₃, высушили над MgSO₄, пропустили через тонкий слой силикагеля и упарили, выделив 24.9 г (94%) продукта. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 1.48 (-C(CH₃)₃); 1.64-1.80 (уш. м, 8H, -(CH₂)₄-); 2.17 (с, 3H, -CH₃); 2.86 (с, 2H, -CH₂-); 2.99 (с, 2H, -CH₂-); 3.28 (с, 2H, -CH₂- индена); 6.56 (с, 1H, -CH=); 7.15 (с, 1H); 7.41 (BB', 2H); 7.52 (AA', 2H) {C_{Ar}-H}.



1,1,3,3,6-Пентаметил-4-фенил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацен (3.20). Полученный ранее **3.17** растворили в Et₂O (150 мл), охладили до 0 °С, и прибавили порциями LiAlH₄ (0.48 г, 13 ммоль). Через 2 часа перемешивания прибавили 50 мл 10% HCl, органическую фазу отделили, одну проэкстрагировали Et₂O (2×50 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток растворили в бензоле (200 мл), прибавили TsOH (0.3 г), полученную смесь кипятили 30 минут, охладили, промыли водой, высушили над MgSO₄, растворители удалили при пониженном давлении. Выход 7.5 г (близкий к количественному). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.12 (с, 6H); 1.40 (с, 6H); 1.93 (с, 2H); 2.07 (с, 3H); 2.89 (с, 2H); 7.09 (с, 1H); 7.36 (м, 5H).

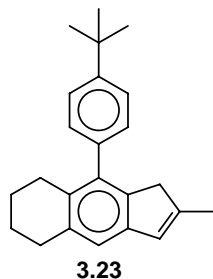


4-Бром-2-метил-2,3,5,6,7,8-гексагидро-1H-циклопента[*b*]нафталин-1-он (3.21). Метакрилоилхлорид (120.9 г, 1.157 моль) прибавили при -10 °С к суспензии AlCl₃ (133.5 г, 2.31 моль) в CH₂Cl₂ (800 мл). Через 20 минут прибавили тетралин (148.5 г, 1.123 моль). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 ч, перенесли в 5% HCl (2 л). Органический слой отделили, водный проэкстрагировали CH₂Cl₂ (3×300 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, аq. NaHCO₃, высушили над MgSO₄ упарили и перегнали в вакууме (130-140 °С / 0.5 мм. рт. ст.), получив смесь кетонов. Через 2 дня закристаллизовался изомерный продукт, целевой кетон был отделен декантацией. После добавления 20 мл пентана закристаллизовалось дополнительное количество изомерного продукта, остаток упарили и высушили в вакууме, получив 50 г (22%) продукта более чем 90% чистоты. Полученный кетон растворили в CH₂Cl₂ (150 мл), прибавили к охлажденной до -20 °С суспензии AlCl₃ (67.8 г, 0.51 ммоль) в CH₂Cl₂ (250 мл). Через 29 минут перемешивания прибавили Br₂ (12.8 мл, 0.25 моль). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, перенесли в 5% HCl (1 л). Органический слой отделили, водный проэкстрагировали CH₂Cl₂ (3×100 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, аq. NaHCO₃, высушили над MgSO₄ упарили и перегнали в вакууме (175-180 °С / 0.5 мм. рт. ст.). Полученный продукт перекристаллизовали из пентана. Выход 42.3 г (60% из расчета на введенный в реакцию кетон).



9-Бром-2-метил-5,6,7,8-тетрагидро-1H-циклопента[*b*]нафталин (3.22). Соединение **3.21** (42.3 г, 0.15 моль) прибавили к суспензии NaBH₄ (1.9 г, 50 ммоль) в EtOH (400 мл). Смесь кипятили 4 часа, перемешивали 16 часов при комнатной температуре, перенесли в 1 л воды. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и высушили, получив 41.6 г продукта восстановления (спирт) с выходом 98%. Затем прибавили бензол (500 мл) и TsOH (1 г), полученную смесь кипятили в

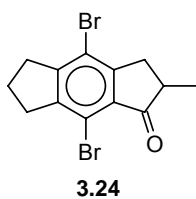
насадкой Дина-Старка в течение 4 ч (контроль ТСХ, бензол/EtOAc 4:1), охладили, промыли водой, высушили над MgSO₄, пропустили через силикагель, упарили и перекристаллизовали из смеси гексан/бензол (4:1), получив 9.86 г (25%) чистого продукта. Упаривание фильтрата и кристаллизация остатка в пентане дали дополнительно 15 г (38%) продукта 90% чистоты. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 1.80 (м, 2H); 1.86 (м, 2H); 2.17 (с, 3H, -CH₃); 2.83 (т, 4H); 3.27 (с, 2H); 6.44 (с, 1H); 6.92 (с, 1H) {-CH=}.



9-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-метил-5,6,7,8-тетрагидро-1H-

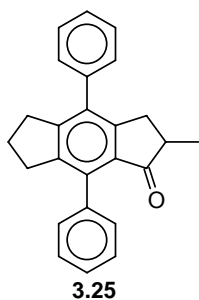
циклопента[*b*]нафталин (3.23). Pd(OAc)₂ (0.042 г, 0.5 моль. %) и P(*o*-Tolyl)₃ (0.114 г, 1 моль. %) прибавили к смеси **3.22** (9.86 г, 37 ммоль), тетра(*tert*-бутилфенил)бората натрия (7.54 г, 11 ммоль) и Na₂CO₃ (7.94 г, 75 ммоль) в DME (72 мл) / H₂O (22 мл). Полученную смесь кипятили при перемешивании 6 часов, охладили, перенесли в воду (700 мл), проэкстрагировали бензолом

(4×100 мл). Органическую фазу высушили над MgSO₄, пропустили через слой силикагеля, упарили и высушили в вакууме. Выход 9.17 г (78%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 7.47 (д, 2H); 7.22 (д, 2H); 7.04 (с, 1H); 6.48 (с, 1H) {-CH=}; 3.06 (с, 2H, -CH₂-); 2.91 (т, 2H); 2.52 (т, 2H); 1.82 (м, 2H); 1.75 (м, 2H) {-(CH₂)₄-}; 2.09 (с, 3H, -CH₃); 1.42 (с, 9H, -C(CH₃)₃).



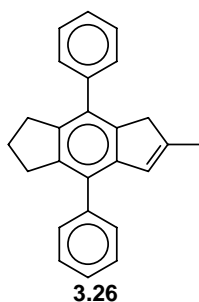
4,8-Дибром-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-он (3.24). К охлажденной до 0 °C суспензии AlCl₃ (73.2 г, 542 ммоль) в CHCl₃ (290 мл) прибавили при перемешивании раствор **3.XI** (45 г, 240 ммоль) в CHCl₃ (150 мл). Через 1 час к смеси в течение 10 минут прибавили Br₂ (24 мл, 480 ммоль) в CHCl₃

(50 мл), смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов. Смесь перенесли в HCl со льдом, проэкстрагировали CH₂Cl₂. Объединенные органические фазы промыли аq. NaHCO₃, высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении, получив 93 г темного масла, которое частично закристаллизовалось. Продукт суспендировали в 100 мл гептана, перемешивали 1 час, образовавшийся осадок отфильтровали, получив 52 г продукта в виде коричневого мелкокристаллического порошка. Выход 63%. Из фильтрата после упаривания выделили дополнительно 10 г продукта, суммарный выход 75%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 1.31 (д, 3H), 2.16 (пент., 2H), 2.53 (дд, 1H), 2.75 (м, 1H), 3.07 (м, 4H), 3.22 (дд, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 16.5, 23.3, 34.7, 34.9, 35.8, 43.3, 115.5, 118.1, 133.9, 147.1, 152.7, 154.6, 205.5. Найдено (%): C, 45.48; H, 3.56; O, 4.70. C₁₃H₁₂Br₂O. Вычислено (%): C, 45.38; H, 3.52; O, 4.65.



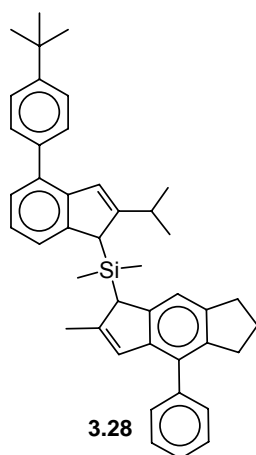
2-Метил-4,8-дифенил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2*H*)-он (3.25). Получено по методике, использованной в синтезе **3.2**. Выход 97%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 1.22 (д, 3H), 2.02 (pent., 2H), 2.53 (дд, 1H), 2.64 (м, 1H), 2.86 (м, 4H), 3.18 (дд, 1H), 7.34-7.50 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 16.4, 25.8, 32.0, 33.1, 33.8, 43.1, 127.3, 127.5, 127.6, 127.8, 127.9, 128.4, 128.6, 128.9, 129.0, 129.1, 132.0, 135.5, 136.0, 137.3, 138.3, 143.8, 150.2, 151.6.

Найдено (%): C, 88.73; H, 6.58; O, 4.69. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}$. Вычислено (%): C, 88.72; H, 6.55; O, 4.73.



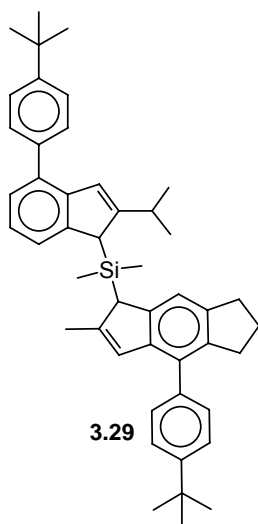
6-Метил-4,8-дифенил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацен (3.26). Получено по методике, использованной в синтезе **3.7**. Выход 94%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 2.00 (т, 2H), 2.04 (с, 3H), 2.84 (т, 2H), 2.90 (т, 2H), 3.24 (с, 2H), 6.44 (с, 1H), 7.35 (м, 2H), 7.44 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 145.7, 143.0, 141.1, 140.6, 140.3, 139.9, 138.5, 133.5, 129.7, 129.5, 128.9, 128.2, 128.1, 126.8, 126.6, 126.3, 42.5, 32.8, 32.5, 31.9, 31.5, 26.1, 16.8. Найдено (%): C

S, 93.18; H, 6.82. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}$. Вычислено (%): C, 93.12; H, 6.88.

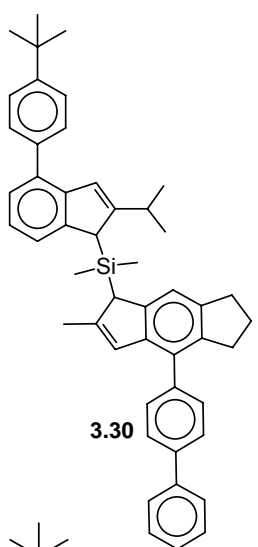


[4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил](диметил)(2-метил-4-фенил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил)силан (3.28). 2.5 М бутиллитий в гексане (18.7 мл, 45 ммоль) прибавили к охлажденному до -70 °C раствору **3.7** (10.0 г, 40.6 ммоль) в Et_2O (400 мл). Раствору дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 ч, охладили до -70 °C, прибавили CuCN (135 мг, 1.5 ммоль) и [4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил](хлоро)диметилсилан (14 г, 42.8 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 ч, пропустили через слой силикагеля, упарили. Остаток очистили хроматографией

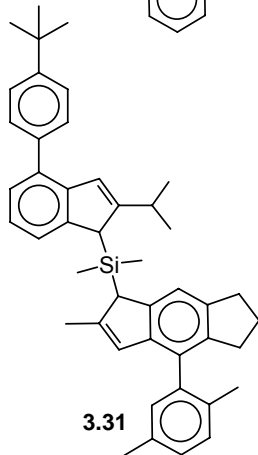
(силикагель 40, гексан / CH_2Cl_2 5:1). Выход 17.8 г (74 %). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): -0.23, -0.16 (с, 6H), 1.10 (м, 3H), 1.25 (м, 3H), 1.39, 1.40 (с, 9H), 2.05 (м, 2H), 2.21 (с, 3H), 2.71 (септ, 1H), 2.86-2.96 (м, 4H), 3.65, 3.69, 3.90, 3.97 (с, 2H), 6.49, 6.53 (с, 1H), 6.81, 6.83 (с, 1H), 7.17-7.51 (м, 13H). MS (direct): $\text{M}^+ = 592$ ($\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{Si}$). Найдено (%): C, 87.38; H, 8.33. $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{Si}$. Вычислено (%): C, 87.28; H, 8.28.



[4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил][4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсилан (3.29). Получен аналогично 3.28. Очищен колоночной хроматографией (силикагель 40, гексан / CHCl_3 5:1). Выход 64%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): -0.23, -0.22, -0.16 (с, 6H), 1.09-1.12 (д, 3H), 1.26-1.28 (д, 3H), 1.38, 1.39, 1.40 (с, 18 H), 2.00-2.06 (м, 2H), 2.11, 2.22 (с, 3H), 2.63-2.75 (м, 1H), 2.85-2.95 (м, 4H), 3.68, 3.89, 4.01 (с, 2H), 6.57, 6.59 (с, 1H), 6.83, 6.85 (с, 1H), 7.15-7.51 (м, 12H). MS (direct): $M^+ = 648$ ($\text{C}_{47}\text{H}_{56}\text{Si}$). Найдено (%): C, 87.20; H, 8.80; $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{Si}$. Вычислено (%): C, 87.15; H, 8.78.

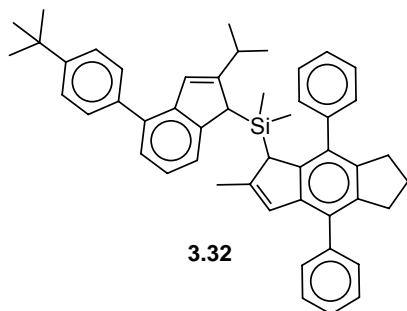


4-{7-[[4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил](диметил)силил]-6-метил-1,2,3,7-тетрагидро-*s*-индацен-4-ил}-1,1'-бифенил (3.30). Получен аналогично 3.28. Очищен колоночной хроматографией (силикагель 40, гексан / CH_2Cl_2 4:1). Выход 82%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): -0.13, -0.08, -0.06 (с, 6H), 1.17 (д, 3H), 1.20 (д, 3H), 1.35 (м, 2H); 1.45, 1.46, 1.48 (с, 9 H), 2.11-2.14 (м, 2H), 2.16, 2.31 (с, 3H), 2.85-2.95 (м, 4H), 3.76, 3.79, 3.99, 4.09 (с, 2H), 6.66, 6.69 (с, 1H), 6.92, 6.93 (с, 1H), 7.23-7.79 (м, 17H). MS (прямой ввод): $M^+ = 641$ ($\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{Si}$).



[4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил][4-(2,5-диметилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсилан (3.31). Получен аналогично 3.28. Очищен колоночной хроматографией (силикагель 40, гексан / CH_2Cl_2 9:1). Выход 84%. Found, %: C, 87.28; H, 8.59; calculated for $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Si}$, %: C, 87.21; H, 8.54. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 0.0-0.4 (м, 6H), 1.21 (м, 3H), 1.5 (м, 3H), 1.82 (с, 9H), 2.71 (с, 3H), 2.8-3.4 (м, 6H), 4.0-4.4 (м, 2H), 6.50 (с, 1H), 7.1-8.0 (м, 13H). EIMS: M/Z (%) 620 (M^+ , 4), 331 (100), 291 (19), 271 (9), 243 (7), 215 (5), 191 (2), 165 (2). Найдено (%): C, 87.28; H, 8.59. $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Si}$. Вы-

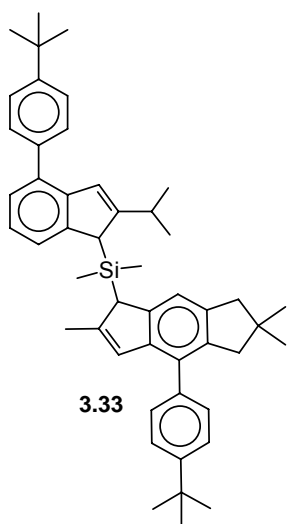
числено (%): C, 87.21; H, 8.54.

[4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил](2-метил-4,8-дифенил-1,5,6,7-


3.32

тетрагидро-*s*-индацен-1-ил)диметилсилан (3.32). Получен аналогично **3.28**. Очищен колоночной хроматографией (силикагель 40, гексан / CHCl_3 4:1). Выход 64%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): -0.69, -0.66, -0.64, -0.51 (с, 6H), 0.99 (д, 3H), 1.10, 1.21 (д, 3H), 1.37, 1.38 (с, 9H), 1.94, 2.09 (м, 2H), 2.06, 2.13 (each с, 3H), 2.35, 2.50, 2.60 (м, 2H), 2.92 (м, 2H), 2.96, 3.05 (с, 1H, allyl), 3.19 (м, 1H), 4.26, 4.34 (с,

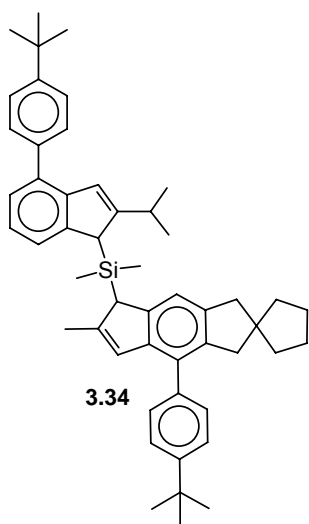
1H, allyl), 6.50, 6.61, 6.64 (с, 2H, vinyl), 7.12-7.62 (м, 17H). MS (прямой ввод): $\text{M}^+ = 669$ ($\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{Si}$). Найдено (%): C, 88.16; H, 8.00. $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{Si}$. Вычислено (%): C, 88.08; H, 7.96.



3.33

[4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил][4-(4-*tert*-бутилфенил)-2,6,6-триметил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-

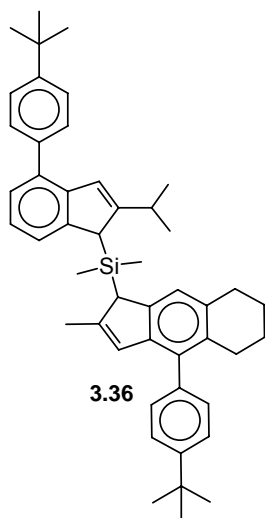
ил]диметилсилан (3.33). Получен аналогично **3.28**. Использован для получения металлоцена без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): -0.15 (с); -0.14 (с); -0.13 (с); -0.10 (с) {6H, Si- CH_3 }; 1.14 - 1.32 {группа сигналов, $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ }; 1.42-1.46 {группа с, 18H, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ }; 2.16 (с); 2.30 (с) { $\text{C}-\text{CH}_3$ }; 2.75-2.90 (м, 5H, - CH_2 - и - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.75 (с); 3.82 (с); 3.95 (с); 4.05 (с) {2H, $>\text{CH}-\text{Si}$ }; 6.65 (уш. с); 6.68 (уш. с); 6.90 (уш. с); 6.92 (уш. с); {2H, - $\text{CH}=\text{}$ }; 7.12-7.61 (группа м, 12H, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$).



3.34

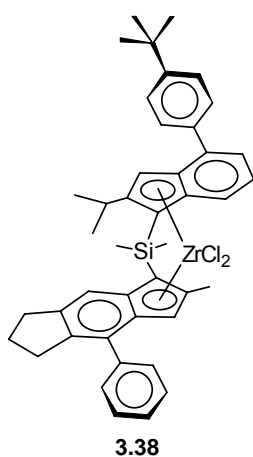
[4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил][спи-ро(циклопентан-6,1'-4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил)]диметилсилан (3.34).

Получен аналогично **3.28**. Использован для получения металлоцена без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): -0.16 (с); -0.15 (с); -0.14 (с); -0.10 (с) {6H, Si- CH_3 }; 1.13 (д); 1.31 (д) { $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ }; 1.43-1.45 {группа с, 18H, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ }; 1.56-1.78 (уш. м, 8H, - $(\text{CH}_2)_4$ -); 2.15 (с); 2.28 (с) { $\text{C}-\text{CH}_3$ }; 2.76 (м, 1H, - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.85-2.95 (м, 4H, - CH_2 -); 3.73 (с); 3.93 (с); 4.03 (с) {2H, $>\text{CH}-\text{Si}$ }; 6.64 (уш. с); 6.66 (уш. с); 6.89 (уш. с); 6.90 (уш. с) {2H, - $\text{CH}=\text{}$ }; 7.16-7.60 (группа м, 12H, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$).



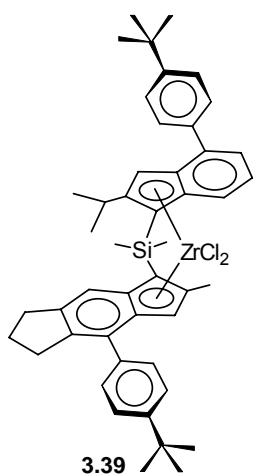
3.36

[4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил][4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-5,6,7,8-тетрагидро-1*H*-циклопента[*b*]нафталин-1-ил]диметилсилан (3.36). Получен аналогично **3.28**. Использован для получения металлоцена без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 7.66-7.22 (группа м, 12H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 6.94 (уш. с); 6.92 (уш. с); 6.41 (уш. с); 6.39 (уш. с) {2H, -CH= }; 4.13 (с); 4.09 (с); 4.02 (с); 3.95 (с) {2H, >CH-Si }; 2.39 (с); 2.29 (с) {3H, >C-CH_3 }; 3.00-2.66 (группа м); 1.95-1.75 (группа м); 1.36-1.14 (группа м) {9H, -CHMe_2 and $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ }; 1.52-1.35 (группа s and д, 24 H, $\text{-CH(CH}_3)_3$ and $\text{-C(CH}_3)_3$); 0.12-0.10 (группа с, 6H, Si-CH_3).



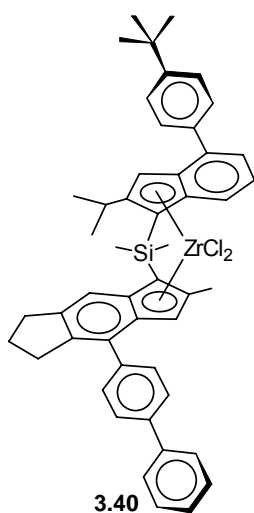
3.38

μ -Диметилсилилен[η^5 -4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил](η^5 -2-метил-4-фенил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил)дихлороцирконий (IV) (3.38). 2.5 М бутиллитий в гексане (14 мл, 35 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **15** (10.4 г, 17.5 ммоль) в 150 мл эфира. Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 ч. Растворители удалили при пониженном давлении, прибавили пентан (200 мл), смесь охладили до -60 °С, и прибавили ZrCl_4 (4.1 г, 17.5 ммоль). Через 1 час перемешивания при -60 °С добавили эфир (5 мл), смеси дали постепенно нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов. Полученный оранжевый осадок отделили фильтрованием, промыли 50 мл пентана и высушили в вакууме, получив 11 г комплекса в виде смеси псевдо-*рац* / псевдо-*мезо* = 1:1, выход ~ 80%). Полученную смесь кипятили в 150 мл DME в течение 16 ч. Полученный раствор отделили декантацией, упарили, остаток перекристаллизовали из смеси толуол-гексан (1:1), получив 3.8 г чистой псевдо-*рац* формы. Выход 29% (оранжевый кристаллический порошок). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 1.07 (д, 3H), 1.10 (д, 3H), 1.32 (с, 6H), 1.37 (с, 9H), 2.00 (м, 2H), 2.20 (с, 3H), 2.82, 2.96 (м, 4H), 3.35 (sept., 1H), 6.65 (с, 1H), 7.01 (с, 1H), 7.06 (дд, 1H), 7.31 (т, 1H), 7.35 (д, 1H), 7.38 (с, 1H), 7.41 (т, 2H), 7.46 (д, 2H), 7.54 (уш., 2H), 7.62 (д, 1H), 7.64 (д, 2H). MS (direct): $\text{M}^+ = 750$ ($\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{SiZr}$). Найдено (%): C, 69.42; H, 6.38. $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{SiZr}$. Вычислено (%): C, 69.66; H, 6.35.

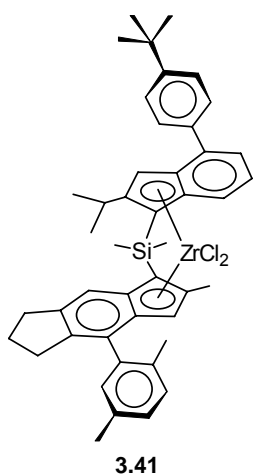


μ -Диметилсилилен[η^5 -4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил][η^5 -4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]дихлороцирконий (IV) (3.39). Получен методом, использованным при синтезе 3.38. Выход 33% (красновато-оранжевый кристаллический порошок). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 1.05 (д, 3H), 1.11 (д, 3H), 1.354, 1.347 (с, 18H), 1.37 (с, 6H), 2.00 (м, 2H), 2.19 (с, 3H), 2.80-2.86 (м, 1H), 2.95-3.00 (м, 3H), 3.36 (sept., 1H), 6.65 (с, 1H), 6.97 (с, 1H), 7.67 (д, 1H), 7.06 (дд, 1H), 7.33 (д, 1H), 7.41 (с, 1H), 7.49-7.47 (м, 6H), 7.62-7.60 (м, 2H). MS (direct): $\text{M}^+ = 809$ ($\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{SiZr}$).

Найдено (%): C, 70.46; H, 6.94. $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{SiZr}$. Вычислено (%): C, 70.72; H, 6.88.



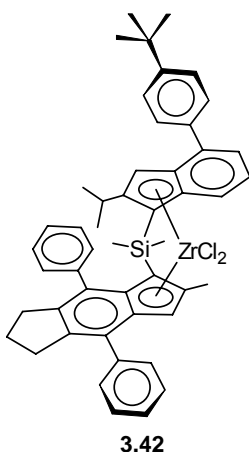
μ -Диметилсилилен[η^5 -4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил][η^5 -4-(4-фенилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]дихлороцирконий (IV) (3.40). Получен методом, использованным при синтезе 3.38. Выход 32% (оранжевый кристаллический порошок). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 1.08 (д, 3H), 1.11 (д, 3H), 1.34 (с, 9H), 1.39 (м, 1H), 2.02 (м, 2H), 2.22 (с, 3H), 2.4 (м, 1H), 2.8 (м, 1H), 3.0 (м, 2H), 3.35 (м, 1H), 6.73 (с, 1H), 7.03 (с, 1H), 7.07 (м, 1H), 7.41-7.68 (м, 14H). MS (direct): $\text{M}^+ = 829$ ($\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{SiZr}$).



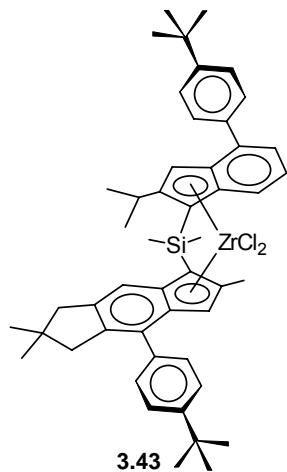
μ -Диметилсилилен[η^5 -4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил][η^5 -4-(2,5-диметилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]дихлороцирконий (IV) (3.41). 2.5 М бутиллитий в гексане (7.4 мл, 18.2 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °C раствору 3.31 (5.5 г, 8.9 ммоль) в 50 мл эфира. Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 4 часа, растворители удалили при пониженном давлении, и прибавили ZrCl_4 (2.07 г, 8.9 ммоль). К полученной смеси прибавили 40 мл пентана, перемешивали 10 минут, охладили до -20 °C и прибавили 40 мл эфира. Смеси дали постепенно нагреться до комнатной температуры, пе-

ремешивали 16 часов. Полученный желто-оранжевый осадок отделили фильтрованием, промыли эфиром, пентаном, высушили в вакууме и перекристаллизовали из толуола, получив 1.5 г (22% выход, >90% псевдо-*раи*-формы). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 1.1 (д, 3H), 1.2-1.4 (с, 9H, с, 3H, с, 3H, д, 3H), 1.9 (с, 3H), 2.0 (м, 2H), 2.2 (с, 3H), 2.3 (с, 3H), 2.4 (м, 1H), 2.8-3.0 (м, 3H), 3.3-3.5 (м, 1H), 6.35 (с, 1H), 7.0-7.2 (м, 3H), 7.3-7.4 (м, 2H), 7.4-7.5 (м, 2H), 7.5-7.7 (м,

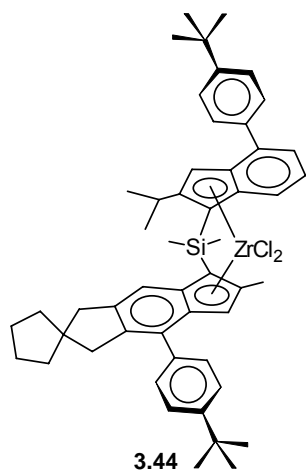
2H). MS (direct): $M^+ = 781$ ($C_{45}H_{50}Cl_2SiZr$). Найдено (%): C, 69.98; H, 6.71. $C_{48}H_{54}Cl_2SiZr$. Вычислено (%): C, 70.21; H, 6.63.



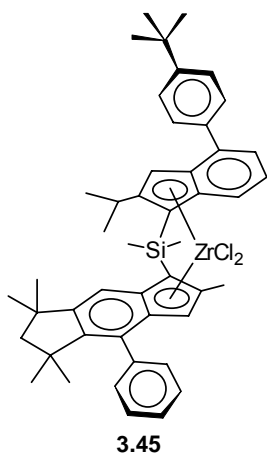
μ -Диметилсилилен[η^5 -4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил](η^5 -2-метил-4,8-дифенил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]дихлороцирконий(IV) (3.42). 2.5 М бутиллитий в гексане (9.1 мл, 22.8 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **3.32** (7.63 г, 11.4 ммоль) в 100 мл эфира. Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до -70 °С, и прибавили $ZrCl_4$ (2.66 г, 11.4 ммоль), суспендированный в 60 мл пентана. Смеси дали медленно нагреться до комнатной температуры, перемешивали 40 часов. Оранжевый осадок отделили фильтрованием, промыли 10 мл пентана, высушили в вакууме, получив 6.7 г продукта (псевдо-*рац* / псевдо-*мезо* = 6:4, выход 67%). Перекристаллизацией из толуола получили 350 мг чистой псевдо-*рац* формы. Спектр ЯМР 1H (CD_2Cl_2 , 20 °С, δ , м. д.): -0.12 (с, 3H), 0.87 (д, 3H), 1.16 (д, 3H), 1.18 (с, 3H), 1.35 (с, 9H), 1.75 (м, 1H), 2.01 (м, 1H), 2.28 (с, 3H), 2.49 (м, 1H), 2.89 (м, 1H), 3.02 (м, 1H), 3.09 (м, 2H), 6.79 (с, 1H), 7.04 (дд, 1H), 7.06 (с, 1H), 7.33 (м, 2H), 7.38-7.55 (м, 12H), 7.65 (м, 2H). MS (direct): $M^+ = 826$ ($C_{49}H_{50}Cl_2SiZr$). Найдено (%): C, 71.57; H, 6.32. $C_{52}H_{54}Cl_2SiZr$. Вычислено (%): C, 71.85; H, 6.26.



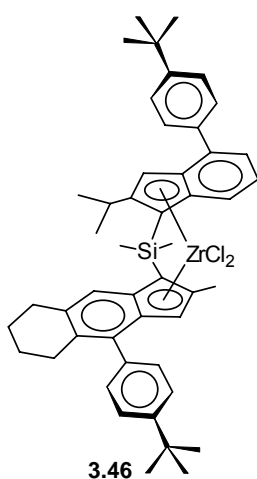
μ -Диметилсилилен{[η^5 -7-[4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил]][η^5 -(4-(4-*tert*-бутилфенил)-2,6,6-триметил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил)]} дихлороцирконий (IV) (3.43). К охлажденному до -40 °С раствору **3.33** (11.7 г, 17.28 ммоль) в эфире (100 мл) прибавили $BuLi$ (1.6М в гексане, 22.7 мл, 36.3 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, растворители удалили при пониженном давлении, остаток суспендировали в пентане (200 мл), охладили до -40 °С и прибавили $ZrCl_4$ (4.23 г, 18.14 ммоль). Через 5 мин прибавили эфир (1 мл). Смеси дали постепенно нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов. Полученный желто-оранжевый осадок отделили фильтрованием, промыли эфиром, пентаном, высушили в вакууме, прибавили DME (150 мл) и $LiCl$ (0.5 г), полученную смесь кипятили при перемешивании в течение 6 ч. Продукт был очищен последовательной перекристаллизацией из DME и CH_2Cl_2/Et_2O . Выход псевдо-*рац* формы 1.97 г (27.2 %). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 20 °С, δ , м. д.): 1.04-1.12 (дд, 6H, $-CH(CH_3)_2$); 1.01 (с, 3H); 1.17 (с, 3H) { $Si-CH_3$ }; 1.32 (с, 3H); 1.34 (уш. с, 18H, $-C(CH_3)_3$); 2.11 (с, 3H); 2.16 (с, 3H, $-CH_3$); 2.57-3.91 (группа д, 4H, $-CH_2-$); 3.34 (м, 1H, $-CHMe_2$); 6.65 (с, 1H); 6.98 (с, 1H) { C_5 кольцо-Н}; 7.02-7.67 (группа м, 12H, C_{Ar} -H).



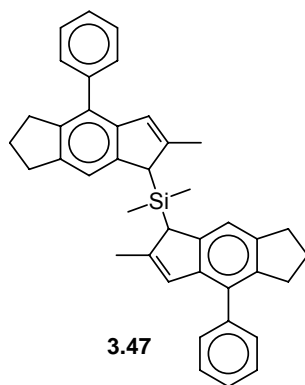
μ -Диметилсилилен[η^5 -7-[4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил]][η^5 -(6,6-спиро(циклопентан-6,1'-4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил)]дихлороцирконий (IV) (3.44). Получен аналогично 3.43. Выход псевдо-*рац* формы 29%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 7.67-7.04 (группа м, 12H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 6.98 (с, 1H); 6.65 (с, 1H) { C_5 ring-H}; 3.33 (м, 1H, $-\text{CHMe}_2$); 3.00-2.68 (группа д, 4H, $-\text{CH}_2-$); 2.16 (с, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.64 (уш., 8H, $-(\text{CH}_2)_4-$); 1.34 (с, 9H); 1.33 (с, 9H) { $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ }; 1.32 (bc, 6H) { Si-CH_3 }; 1.11-1.05 (дд, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).



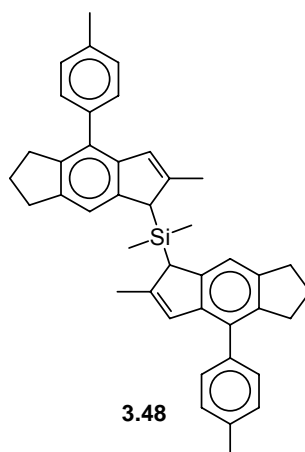
μ -Диметилсилилен[η^5 -7-[4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил]][η^5 -(4-фенил-2,5,5,7,7-пентаметил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил)]дихлороцирконий (IV) (3.45). Получен аналогично 3.43. Выход псевдо-*рац* формы 33%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 1.10 (с, 3H); 1.15-1.19 (дд, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.23 (s, 3H); 1.31 (с, 3H); 1.32 (с, 3H); 1.32 (с, 3H); 1.36 (с, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.37 (с, 3H); 1.88 (с, 2H); 2.15 (с, 3H, $\text{C}_5\text{-CH}_3$); 3.22 (м, 1H, $-\text{CHMe}_2$); 6.20 (с, 1H); 7.04 (с, 1H) { C_5 кольцо-H}; 7.32-7.62 (группа м, 13H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



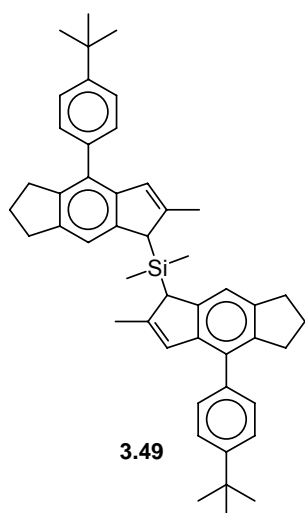
μ -Диметилсилилен[η^5 -7-[4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-изопропил-1*H*-инден-1-ил]][η^5 -(4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-5,6,7,8-тетрагидро-1*H*-циклопента[b]нафт-1-ил)] дихлороцирконий (IV) (3.46). Получен аналогично 3.43. Выход псевдо-*рац* формы 24.4%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 1.10-1.13 (дд, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.33 (с, 3H); 1.34 (с, 3H) { Si-CH_3 }; 1.35 (уш. с 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.18 (с, 3H, C-CH_3); 2.77 (м, 1H, $-\text{CHMe}_2$); 1.12 (м; 4H); 3.48 (м, 4H) {8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ }; 6.47 (с, 1H); 7.03 (с, 1H) { C_5 кольцо-H}; 7.04-7.67 (группа м, 12H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



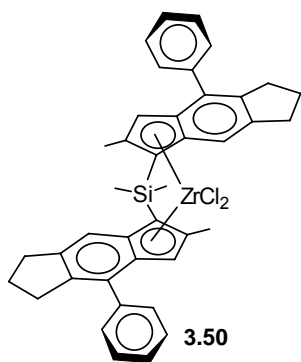
Диметил[бис(2-метил-4-фенил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил)]силан (3.47). К охлажденному до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору **3.7** (16.76 г, 68 ммоль) в Et_2O (200 мл) прибавили $n\text{-BuLi}$ в гексане (1.6М, 43.4 мл, 69.4 ммоль). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа, охладили до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, прибавили CuCN (183 мг, 2.04 ммоль) и, через 15 минут, SiMe_2Cl_2 (4.1 мл, 34 ммоль). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, прибавили H_2O (10 мл) и гексан (400 мл), органическую фазу отделили, высушили над MgSO_4 , пропустили через слой силикагеля, упарили при пониженном давлении и высушили в вакууме. Продукт был использован для синтеза металлоцена без дополнительной очистки, выход практически количественный. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): -0.05 (уш. с, 6H, Si-CH_3), 2.18 (м), 2.90-3.11 (м) {12H, $-\text{CH}_2-$ }, 2.28 (с), 2.34 (с) {6H, C-CH_3 }, 3.87 (с), 3.90 (с) {2H, $>\text{CH-}$ }, 6.68 (уш. с, 2H, $-\text{CH=}$), 7.47 (м, 4H), 7.56 (м, 6H), {Ph}. Найдено (%):C, 87.65; H, 7.44. $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Si}$. Вычислено (%):C, 87.54; H, 7.35.



Диметил[бис(2-метил-4-(4-метилфенил)-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил)]силан (3.48). Получен аналогично **3.47**. К реакционной смеси прибавляли H_2O и бензол, продукт очищали пропусканием органической фазы через слой силикагеля. Выход практически количественный, продукт использовали без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): -0.10 (с), -0.09 (с), -0.08 (с) { Si-CH_3 }, 2.25 (с, 3H), 2.32 (с, 3H), 2.52 (с, 6H) { C-CH_3 }, 2.16 (м), 2.92-3.06 (м) {12H, $-\text{CH}_2-$ }, 3.84 (с), 3.87 (с) {2H, $>\text{CH-}$ }, 6.66 (уш., 2H, $-\text{CH=}$), 7.36 (м, 4H), 7.43 (м, 4H), 7.45 (уш. с, 2H) { $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ }. Найдено (%):C, 87.49; H, 7.80. $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Si}$. Вычислено (%): C, 87.40; H, 7.69.



Диметил[бис(2-метил-4-(4-*tert*-бутилфенил)-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил)]силан (3.49). Получен аналогично **3.47**. Выход практически количественный, продукт использовали без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м. д.): -0.10 (уш. с, 6H, Si-CH_3), 1.50 (с, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.14 (м), 2.89-3.12 (м) {12H, $-\text{CH}_2-$ }, 2.27 (с), 2.33 (с) {6H, C-CH_3 }, 3.86 (с), 3.87 (с) {2H, $>\text{CH-}$ }, 6.72 (уш. с, 2H, $-\text{CH=}$), 7.30-7.60 {м, 10H, Aryl}. Найдено (%):C, 87.26; H, 8.64. $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Si}$. Вычислено (%):C, 87.21; H, 8.54.



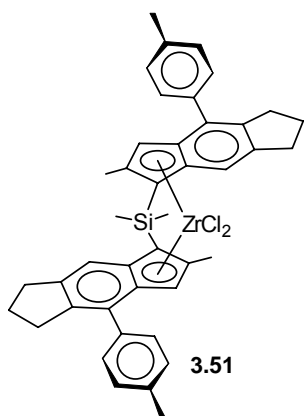
μ -{Бис-[η^5 -2-метил-4-фенил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил] диметилсиландиил}дихлороцирконий (IV). Метод А ($\text{LLi}_2 + \text{ZrCl}_4$).

Раствор $n\text{-BuLi}$ (1.6 М в гексане, 23.8 мл, 38 ммоль) прибавили к охлажденному до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ раствору **3.47** (10.12 г, 18.44 ммоль) в Et_2O (80 мл).

Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, растворители удалили. Полученный оранжево-желтый порошок суспендировали в пентане (150 мл), охладили до $-60\text{ }^\circ\text{C}$, и прибавили

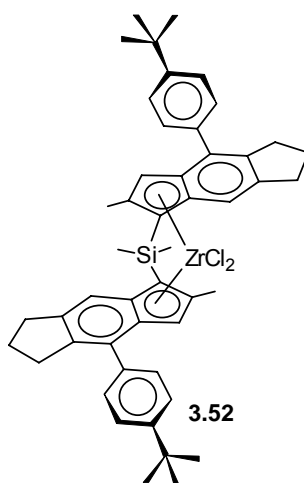
ZrCl_4 (4.43 г, 19 ммоль). Через 5 минут прибавили Et_2O (1 мл), полученной смеси дали медленно нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, отфильтровали. Желто-оранжевый осадок высушили в вакууме, прибавили DME (150 мл) и LiCl (0.5 г), полученную смесь кипятили 6 часов при перемешивании. Растворитель удалили, остаток перекристаллизовали из смеси Et_2O /гексан, выделив 0.3 г (~5%) мезо-формы. Метод Б ($\text{LLi}_2 + \text{ZrCl}_3(\text{THF})_2\text{NH-}t\text{рет-Bu}$). Раствор $n\text{-BuLi}$ (1.6 М в гексане, 15 мл, 24 ммоль) прибавили к охлажденному до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ р-ру *трет*-бутиламина (2.4 мл, 22.9 ммоль) и THF (1.85 мл, 23 ммоль) в толуоле (25 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа, перенесли в капельную воронку с обводом. $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (8.7 г, 23 ммоль) суспендировали в толуоле (20 мл), охладили до $0\text{ }^\circ\text{C}$, и прибавили при перемешивании полученный ранее раствор *трет*-бутиламида лития. Смесь дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа. Параллельно соединение **3.47** (12.53 г, 22.8 ммоль) растворили в толуоле (40 мл), прибавили THF (3.78 мл, 46.6 ммоль), охладили до $-40\text{ }^\circ\text{C}$, и затем добавили $n\text{-BuLi}$ (1.6 М в гексане, 29.1 мл, 46.6 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до $-20\text{ }^\circ\text{C}$, и прибавили к ней смесь, содержащую свежеполученный *трет*-бутиламид трихлороциркония (в течение 20 минут). Полученный оранжевый раствор перемешивали 16 часов, профильтровали, растворители удалили. К остатку прибавили гексан (100 мл), при этом закристаллизовался *трет*-бутиламид продукта. Осадок отфильтровали, промыли пентаном, растворили в CH_2Cl_2 (50 мл), к полученному темно-красному раствору прибавили триметилхлорсилан (12.7 мл, 100 ммоль). Смесь перемешивали в течение часа, прибавили гексан (100 мл), большую часть растворителя удалили при пониженном давлении (до остаточного объема 40 мл). Образовавшийся оранжевый осадок отфильтровали, промыли пентаном и высушили в вакууме, получив 8.9 г (55%) продукта 95% чистоты. Чистый кристаллический продукт может быть получен перекристаллизацией в смеси пентан- CH_2Cl_2 (4:1). ^1H ЯМР (CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) δ : 1.33 (с, 6H, Si-CH_3), 1.95-2.05, 2.77-3.05 (м, 12H, $-\text{CH}_2-$), 2.26 (с, 6H, C-CH_3), 6.67 (с, 2H, $-\text{CH=}$), 7.35 (т, 2H), 7.44 (т, 4H), 7.46 (с, 2H), 7.56 (д, 4H) $\{\text{C}_{\text{Ar-H}}\}$. ^{13}C NMR (CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) δ : 2.8, 18.4, 26.5, 32.0,

33.2 (алиф. C), 118.2, 121.4, 127.2, 128.2, 129.1 (-CH=), 126.7, 132.2, 132.9, 134.4, 138.5, 143.3, 144.5 (=C<). Найдено (%): C, 67.64; H, 5.43. C₄₀H₃₈Cl₂SiZr. Вычислено (%): C, 67.77; H, 5.40.



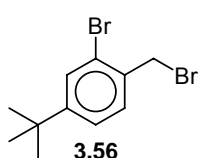
μ -{Бис-[η^5 -2-метил-4-(4-метилфенил)-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсиландиил}дихлороцирконий (IV). Получено аналогично **3.50** (метод Б). Полученный после обработки Me₃SiCl и добавления гексана осадок содержал заметную примесь полимерных побочных продуктов. Для очистки использовали промывку на фильтре смесью пентан-CH₂Cl₂ (4:1), для перекристаллизации была использована смесь с увеличенной долей CH₂Cl₂ (до 30%). Выход чистого продукта составил 11%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ , м. д.): 1.32 (с, 6H, Si-CH₃), 1.99-2.04, 2.83-3.01 (м, 12H, -CH₂-), 2.23 (с, 6H), 2.40 (с, 6H) {C-CH₃},

6.67 (с, 2H, -CH=), 7.24 (д, 4H), 7.43 (с, 2H), 7.45 (д, 4H), {C_{Ar}-H}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °C, δ , м. д.): 2.7, 18.2, 21.2, 26.4, 31.9, 33.1 (алиф. C), 117.9, 121.4, 126.6, 128.8, 128.9, 132.1, 132.9, 134.2, 135.5, 136.7, 143.0, 144.4 (=C< и -CH=). Найдено %: C, 68.31; H, 5.80. C₄₂H₄₂Cl₂SiZr. Вычислено (%): C, 68.45; H, 5.74.

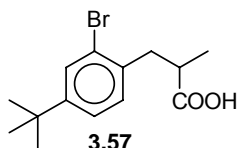


μ -{Бис-[η^5 -2-метил-4-(4-*tert*-бутилфенил)-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсиландиил} дихлороцирконий (IV). Метод А. *n*-BuLi (1.6M в гексане, 9.23 мл, 14.8 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °C раствору **3.49** (4.65 г, 7.03 ммоль) в эфире (40 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, растворители полностью удалили в вакууме. Твердый оранжево-желтый остаток суспендировали в пентане (100 мл), охладили при перемешивании до -60 °C, и прибавили ZrCl₄ (1.73 г, 7.39 ммоль). Через 5 минут прибавили 1 мл эфира. Полученной смеси дали постепенно нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, образовавшийся

осадок отфильтровали и высушили в вакууме. Прибавили DME (90 мл) и LiCl (0.2 г), полученную смесь кипятили 6 часов, растворители удалили, остаток перекристаллизовали из эфира, получив 0.84 г (29%) *рац*-формы комплекса. При использовании метода Б выход составил 67%. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 20 °C, δ , м. д.): 1.30 (с, 6H, Si-CH₃), 1.34 (с, 18H, -C(CH₃)₃), 1.91-2.00, 2.70-2.98 (м, 12H, -CH₂-), 2.19 (с, 6H, C-CH₃), 6.62 (с, 2H, -CH=), 7.44 (уш., 10H, C_{Ar}-H). Найдено (%): C, 70.01; H, 6.66. C₄₈H₅₄Cl₂SiZr. Вычислено (%): C, 70.21; H, 6.63.

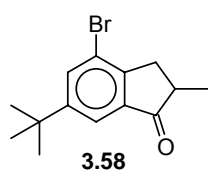


2-Бром-1-бромметил-4-*tert*-бутилбензол (3.56). *N*-Бромсукцинимид (98 г, 0.55 моль) и бензоилпероксид (0.5 г) прибавили к раствору 2-бром-4-*tert*-бутил-1-метилбензола (113.5 г, 0.5 моль) в CCl₄ (500 мл). Полученную

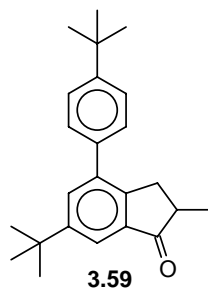


смесь кипятили 6 ч, охладили до 20 °С, отфильтровали, растворитель удалили при пониженном давлении. Остаток использовали без очистки.

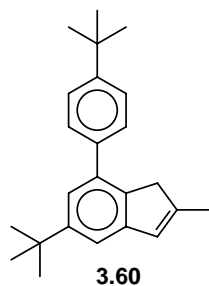
3-(2-Бром-4-трет-бутилфенил)-2-метилпропионовая кислота (3.57). Раствор диэтил метилмалоната натрия, приготовленный из диэтил метилмалоната (104.5 г, 0.6 моль) и этилата натрия (40.8 г) в 500 мл абс. EtOH, обработали **3.56** (0.5 моль). Полученную смесь кипятили 4 ч, обработали раствором NaOH (50 г, 1.25 моль) в воде (60 мл), кипятили 2 ч, перенесли в воду (1 л), промыли толуолом (2×100 мл). Водную фазу обработали 130 мл 35% HCl. Смесь проэкстрагировали CHCl₃ (4×250 мл), органическую фазу высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток нагрели до 160-170 °С (15 минут), получив после охлаждения продукт (92 г, выход 60%).



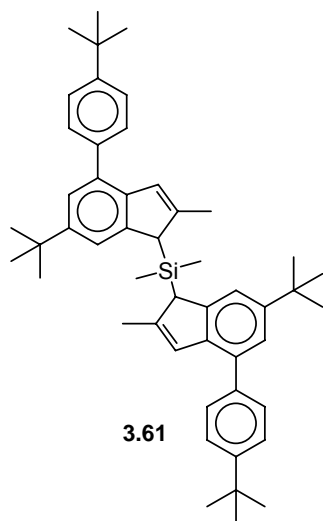
4-Бром-6-трет-бутил-2-метил-1-инданон (3.58). Смесь **3.57** (46 г, 150 ммоль) и SOCl₂ (18 мл, 220 ммоль) перемешивали 1 ч при 40 °С. Избыток SOCl₂ удалили в вакууме, остаток растворили в CH₂Cl₂ (50 мл) и прибавили к охлажденной до 0 °С суспензии 20 г AlCl₃ в CH₂Cl₂ (200 мл). Полученную смесь перемешивали 16 ч при комнатной температуре, перенесли в воду со льдом (500 г), содержащую 50 мл конц. HCl. Органическую фазу отделили, промыли водой, высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток перегнали (125-130 °С, 10.мм. рт. ст.), получив 32 г (76%) продукта. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.35 (д, 3H); 1.36 (с, 9H); 2.64 (дд, 1H); 2.77 (м, 1H); 3.32 (к, 1H); 7.75 (д, 1H); 7.83 (д, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 16.2; 31.1; 34.9; 35.4; 42.3; 119.4; 121.7; 135.1; 138.0; 150.3; 153.3; 208.8.



6-трет-Бутил-4-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-1-инданон (3.59). Pd(OAc)₂ (0.3 г, 3 мол. %) и PPh₃ (0.7 г, 6 mol %) прибавили к смеси **3.58** (12.65 г, 45 ммоль), трет-бутилфенилборной кислоты (11.2 г, 63 ммоль) и Na₂CO₃ (13.4 г, 126 ммоль) в DME (170 мл) / H₂O (56 мл). Полученную смесь кипятили при перемешивании 6 ч, охладили, перенесли в воду. Прибавили CHCl₃ (300 мл), органическую фазу отделили, промыли водой, высушили над MgSO₄, упарили. Остаток очистили градиентной колоночной хроматографией (гексан/CHCl₃ от 4:1 до 1:1). Выход 10.84 г (72 %). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.35 (д, 3H); 1.42 (с, 9H); 1.43 (с, 9H); 2.79 (м, 2H); 3.43 (к, 1H); 7.46 (д, 2H); 7.55 (д, 2H); 7.71 (д, 1H); 7.83 (д, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 16.2; 31.2; 31.3; 34.4; 34.5; 34.8; 42.4; 119.0; 125.4; 128.1; 132.6; 136.6; 139.4; 148.3; 150.4; 151.4; 209.8.

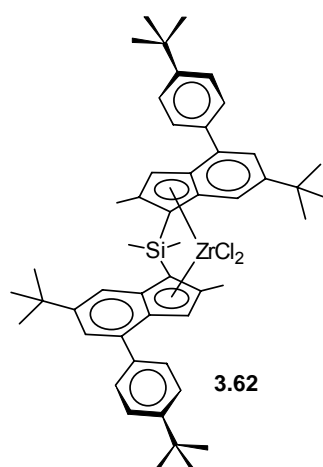

5-*tert*-Бутил-2-метил-7-*tert*-бутилфенил-1H-инден (3.60).

3.59 (10.37 г, 31ммоль) в Et₂O (150 мл) прибавили при 0 °С к LiAlH₄ (0.6 г, 16 ммоль) в Et₂O (100 мл). После 1 ч перемешивания прибавили 5% HCl (50 мл), органическую фазу отделили, водную проэкстрагировали Et₂O (2×50 мл), Объединенные органические фазы промыли водным р-ром Na₂CO₃, высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток растворили в бензоле (500 мл), прибавили 1 г TsOH, полученную смесь кипятили 10 мин, охладили, промыли водой, высушили над MgSO₄, упарили и высушили в вакууме, получив 9.9 г продукта (~100%) в виде желтого масла. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 1.51 (с, 18H); 2.24 (д, 3H); 3.48 (с, 2H); 7.64 (к, 1H); 7.32 (д, 1H); 7.43 (д, 1H); 7.61 (м, 4H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 16.7; 31.3; 31.6; 34.4; 34.6; 42.4; 115.8; 121.5; 125.2; 127.2; 128.0; 136.5; 137.9; 138.8; 146.2; 146.3; 149.6; 150.0.


Бис(6-*tert*-бутил-2-метил-4-*tert*-бутилфенил-1H-инден-1-

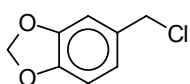
ил)(диметил)силан (3.61). К охлажденному до -40 °С раствору **3.60** (5.0 г, 15.7 ммоль) в Et₂O (70 мл) прибавили раствор n-BuLi в гексане (1.6М, 9.81 мл, 15.7 ммоль). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 ч, охладили до -60 °С, прибавили CuCN (42 мг, 0.47 ммоль) и SiMe₂Cl₂ (0.95 мл, 7.85 ммоль) в Et₂O (20 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 ч, прибавили H₂O (20 мл), бензол (150 мл). Органическую фазу отделили, высушили над MgSO₄, пропустили через слой силикагеля и упарили. Остаток высушили в вакууме и использовали далее без до-

полнительной очистки. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): -0.06 (уш. с.); -0.10 (уш. с.); -0.11 (уш. с.) {6H, Si-CH₃}; 1.45 (с); 1.46 (с); 1.47 (с); 1.49 (с) 36H, -C(CH₃)₃}; 2.25 (уш. с); 2.31 (уш. с); {6H, -C-CH₃}; 3.82 (с); 3.86 (с) {2H, >CH-}; 6.88 (уш. с); 6.91 (уш. с) {2H, -CH=}; 7.40-7.62 (group of m, 12H, C_{Ar}-H).


рац-Диметилсилиленбис(η⁵-2-метил-4(4-*tert*-бутилфенил)-6-

***tert*-бутилинден-1-ил)дихлороцирконий (IV) (3.62).** n-BuLi (1.6М в гексане, 10.4 мл, 16.7 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **3.61** в Et₂O (80 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 ч, упарили. Полученный желто-коричневый осадок суспендировали в пентане (200 мл), охладили до -60 °С, и прибавили ZrCl₄ (1.94 г, 8.33 ммоль). Через 5 мин. прибавили 1 мл Et₂O. Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 ч, осадок отфильтровали. Осадок экстрагировали сме-

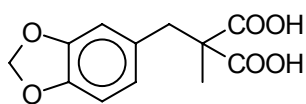
сью пентан/ CH_2Cl_2 (2:1) получив после упаривания смесь изомеров (1.12 г, 16.7%). Перекристаллизацией из смеси пентан/ CH_2Cl_2 (5:1) получили чистую *рац*-форму (0.11 г, 3.3%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 1.32 (с, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.33 (с, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.35 (с, 6H, $\text{Si}-\text{CH}_3$); 2.25 (с, 6H, $\text{C}-\text{CH}_3$); 6.87 (с, 2H, H C_5 кольца); 7.46 (уш. с., 2H); 7.47 (д, 4H); 7.56 (д, 4H); 7.57 (уш. с., 2H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}\}$.



3.64

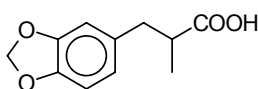
5-(Хлорметил)-1,3-бензодиоксол (3.64). Пиперониловый спирт (45.64 г, 300 ммоль) растворили в 340 мл сухого бензола, при перемешивании постепенно прибавили SOCl_2 (37 мл), полученный раствор нагрели до кипения, кипятили в

течение часа, охладили, растворители далили при пониженном давлении (температура бани не выше 50 °C). Полученный темно-зеленый остаток использовали далее без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 4.54 (с, 2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$); 5.98 (с, 2H, $-\text{OCH}_2\text{O}-$); 6.79 (д, 1H); 6.87 (д, 1H); 6.90 (с, 1H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}\}$.



3.65

2-(1,3-Бензодиоксол-5-илметил)-2-метилмалоновая кислота (3.65) и **3-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-2-метилпропионая кислота (3.66)**.

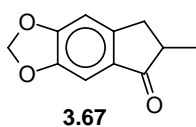


3.66

Диэтил-2-метилмалонат (57.5 г, 330 ммоль) прибавили к горячему раствору EtONa (приготовленному из 7.58 г, 330 ммоль Na и 250 мл этанола), полученную смесь перемешивали 30 минут. Затем прибавили **3.64** (300 ммоль) в EtOH (40 мл), полученную смесь кипятили 6 часов, перемешивали 16 часов при комнатной температуре. Затем прибавили раствор KOH (51 г) в во-

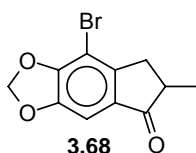
де (85 мл), смесь кипятили 4 часа. Большую часть растворителя отогнали при пониженном давлении (500 мл), остаток проэкстрагировали гексаном (2×100 мл), водный слой подкислили (HCl) до $\text{pH} \sim 1$. Образовавшийся кристаллический осадок кислоты отфильтровали, промыли холодной водой, высушили в вакууме. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 20 °C, δ , м. д.): 13.0-12.5 (уш., $-\text{COOH}$); 6.77 (д, 1H); 6.69 (с, 1H); 6.62 (д, 1H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}\}$; 5.94 (с, 2H, $-\text{OCH}_2\text{O}-$); 2.99 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$) 1.15 (с, 3H, $-\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$, 20 °C, δ , м. д.): 173.4 ($-\text{COOH}$); 147.2; 146.3; 130.6 ($>\text{C}=\text{}$); 123.0; 110.0; 107.6 ($-\text{CH}=\text{}$); 100.6 ($-\text{OCH}_2\text{O}-$); 53.8; 20.1; 18.8 ($-\text{CH}_2-$, $>\text{C}<$ и $-\text{CH}_3$).

Полученную дикарбоновую кислоту нагревали до 170-180 °C в течение 10 минут, получив 47.58 г продукта (76.2% из расчета на пиперониловый спирт). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 11.5-11.0 (уш., $-\text{COOH}$); 6.75 (д, 1H); 6.70 (с, 1H); 6.66 (д, 1H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}\}$; 5.95 (с, 2H, $-\text{OCH}_2\text{O}-$); 3.00 (м, 1H); 2.72 (м, 1H); 2.61 (м, 1H) $\{>\text{CHCH}_2-\}$; 1.19 (д, 3H, $-\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 182.5 ($-\text{COOH}$); 147.6; 146.0; 132.7 ($>\text{C}=\text{}$); 121.9; 109.3; 108.1 ($-\text{CH}=\text{}$); 100.8 ($-\text{OCH}_2\text{O}-$); 41.5 ($>\text{CH}-$); 39.0 ($-\text{CH}_2-$); 16.4 ($-\text{CH}_3$).



3.67

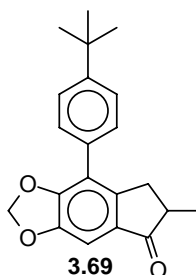
6-Метил-6,7-дигидро-5H-индено[5,6-d][1,3]диоксол-5-он (3.67). SOCl_2 (56 мл) прибавили к раствору кислоты **3.66** (47.58 г, 228.5 ммоль) в бензоле (450 мл). Полученную смесь перемешивали 30 минут при комнатной температуре, кипятили 3 часа, упарили при пониженном давлении. Остаток растворили в CH_2Cl_2 (470 мл), охладили до 0 °С, прибавили SnCl_4 (34 мл, 290 ммоль) в CH_2Cl_2 (180 мл). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 30 минут, вылили в лед /HCl (300 мл), органический слой отделили, водный проэкстрагировали CH_2Cl_2 (6×100 мл). Объединенные органические фракции высушили над MgSO_4 , пропустили через SiO_2 и упарили, получив твердый продукт. Выход 43.4 г (100%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 7.08 (с, 1H); 6.81 (с, 1H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\}$; 6.07 (с, 2H, $-\text{OCH}_2\text{O}-$); 3.28 (м, 1H); 2.70 (м, 1H); 2.61 (м, 1H) $\{>\text{CHCH}_2-\}$; 1.29 (д, 3H, $-\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 207.6 ($>\text{C}=\text{O}$); 154.4; 151.1; 148.4; 130.9 ($>\text{C}=\text{}$); 105.8; 102.6 ($-\text{CH}=\text{}$); 102.3 ($-\text{OCH}_2\text{O}-$); 42.6 ($>\text{CH}-$); 35.1 ($-\text{CH}_2-$); 16.8 ($-\text{CH}_3$).



3.68

8-Бром-6-метил-6,7-дигидро-5H-индено[5,6-d][1,3]диоксол-5-он (3.68).

Br_2 (11.42 мл, 221.4 ммоль) постепенно прибавили при 0 °С к смеси растворов **3.67** (40.01 г, 210.4 ммоль) в CH_2Cl_2 (93 мл) и NaOAc (35.32 г, 430.6 ммоль) в воде (62 мл), содержащей 0.5 г тетрабутиламмоний бромида. Через 20 ч перемешивания при комнатной температуре, прибавили дополнительно 11.5 г AcONa и 3.42 мл Br_2 (30% от исходного количества). Через 24 ч процедуру повторили, перемешивание продолжали еще 48 ч. Затем прибавили CH_2Cl_2 (200 мл), органический слой отделили, промыли водой (350 мл), высушили над MgSO_4 и упарили. Остаток перекристаллизовали из смеси гексан-бензол (3:1), получив 32.83 г (58%) бледно-желтого кристаллического продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 7.07 (с, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 6.16 (с, 2H, $-\text{OCH}_2\text{O}-$); 3.26 (м, 1H); 2.75 (м, 1H); 2.57 (м, 1H) $\{>\text{CHCH}_2-\}$; 1.33 (д, 3H, $-\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 204.5 ($>\text{C}=\text{O}$); 152.0; 150.1; 148.5; 132.2; 99.5 ($>\text{C}=\text{}$); 102.6; ($-\text{CH}=\text{}$); 101.8 ($-\text{OCH}_2\text{O}-$); 42.3 ($>\text{CH}-$); 35.2 ($-\text{CH}_2-$); 16.4 ($-\text{CH}_3$).

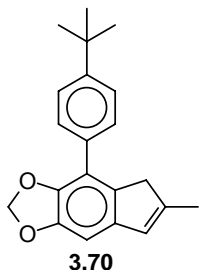


3.69

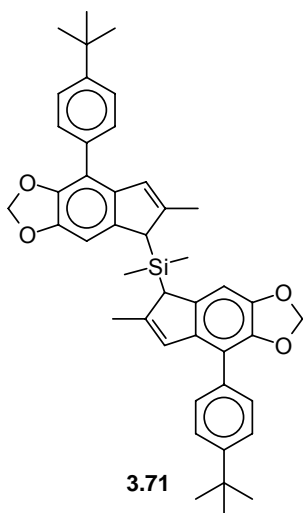
8-(4-tert-Бутилфенил)-6-метил-6,7-дигидро-5H-индено[5,6-

d][1,3]диоксол-5-он (3.69). $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.82 г, 3.66 ммоль) и PPh_3 (1.92 г, 7.32 ммоль) прибавили к смеси **3.68** (32.83 г, 122 ммоль), *tert*-бутилфенилборной кислоты (28.34 г, 158.6 ммоль), Na_2CO_3 (33.62 г, 317.2 ммоль), DME (375 мл) и воды (125 мл). Смесь кипятили при перемешивании 8 часов, охладили, вылили в воду, проэкстрагировали CH_2Cl_2 (5×150 мл). Объединенные органические фракции промыли водой, высушили над MgSO_4 , упарили и очистили флэш-хроматографией (элюент - бензол, затем эфир), продукт высушили в вакууме. Выход 30.63 г (77.9%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 7.56 (д, 2H); 7.49 (д, 2H); 7.18 (с, 1H) $\{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\}$; 6.10 (с, 1H); 6.09

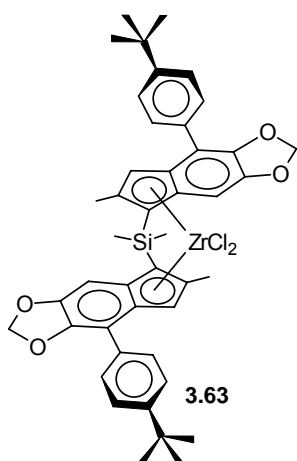
(с, 1H) {-OCH₂O-}; 3.33 (м, 1H); 2.73 (м, 1H); 2.65 (м, 1H) {>CHCH₂-}; 1.44 (с, 9H, -C(CH₃)₃); 1.33 (д, 3H, -CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 207.4 (>C=O); 151.1; 148.9; 148.4; 131.3; 130.0; 120.8; 97.7 (>C=); 128.7; 128.2; 125.4 (-CH=); 101.9 (-OCH₂O-); 42.4 (>CH-); 34.6; 34.5 (-CH₂- и >C<); 31.2; 16.4 (-CH₃).



4-(4-*tert*-Бутилфенил)-6-метил-5H-индено[5,6-*d*][1,3]диоксол (3.70). Раствор **3.69** (30.63 г, 95 ммоль) в Et₂O (200 мл) прибавили к охлажденной до -40 °С суспензии LiAlH₄ (1.08 г, 28.5 ммоль) в Et₂O (60 мл). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 1.5 часа, затем прибавили 2% HCl (100 мл), полученную смесь проэкстрагировали CH₂Cl₂ (4×100 мл). Объединенные органические фракции промыли водой, высушили над MgSO₄, упарили, растворили в 300 мл бензола и перенесли в заполненную аргоном колбу. К полученному раствору прибавили 0.2 г TsOH, раствор кипятили с насадкой Дина-Старка (контроль ТСХ, бензол) в течение 2 часов, охладили, промыли водой, водным р-ром KHCO₃, высушили над MgSO₄, пропустили через слой силикагеля, упарили. Остаток перекристаллизовали из смеси гексан - Et₂O (с.а. 10:1), получив 19.7 г (67.7%) бесцветного кристаллического продукта. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.57 (д, 2H); 7.52 (д, 2H); 6.80 (с, 1H) {C_{Ar}-H}; 6.45 (с, 1H, =CH-); 5.98 (с, 2H, -OCH₂O-); 3.33 (с, 2H, -CH₂-); 2.14 (с, 3H, -CH₃); 1.41 (с, 9H, -C(CH₃)₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 150.3; 146.6; 145.0; 139.9; 134.9; 132.2; 120.4; 97.1 (>C=); 128.5; 126.7; 125.3; 100.2 (-CH=); 100.7 (-OCH₂O-); 42.4 (-CH₂-); 34.6 (>C<); 31.3; 16.7 (-CH₃).

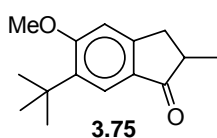


Бис[8-(4-*tert*-бутилфенил)-6-метил-5H-индено[5,6-*d*][1,3]диоксол-5-ил](диметил)силан (3.71). n-BuLi в гексане (1.6M, 12.9 мл, 20.6 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **3.70** (6.13 г, 20 ммоль) в Et₂O (60 мл). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до -60 °С, прибавили CuCN (54 мг, 0.6 ммоль) и затем (через 15 минут) SiMe₂Cl₂ (1.23 мл, 10.2 ммоль). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, прибавили воду (10 мл) и бензол (200 мл), органическую фазу отделили, высушили над MgSO₄, пропустили через силикагель и упарили. Остаток (бледно-желтое твердое вещество) высушили в вакууме. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.56 (м, 6H); 7.69-7.54 (группа д, 8H); 7.00 (с); 6.99 (с) (2H) {C_{Ar}-H}; 6.82 (уш. с); 6.81 (уш. с) {2H, -CH=}; 6.04 (м, 4H, -OCH₂O-); 3.78 (с); 3.76 (с) {2H, >CH-}; 2.30 (уш. с); 2.28 (уш. с) {6H, -C-CH₃}; 1.49 (с); 1.48 (с) {18H, -C(CH₃)₃}; -0.07 (с); -0.10 (с) {6H, Si-CH₃}.



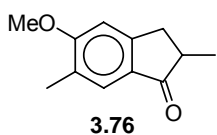
μ -{Бис-[η^5 -8-(4-*tert*-бутилфенил)-6-метил-5*H*-индено][5,6-*d*][1,3]диоксол-5-ил]диметилсиландиил}дихлороцирконий (IV) (3.63).

n-BuLi (1.6М в гексане, 6.6 мл, 10.5 ммоль) прибавили к охлажденному до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ раствору **3.71** (3.35 г, 5 ммоль) в Et₂O (40 мл), полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, растворители удалили в вакууме. Полученный желтый порошок суспендировали в пентане (80 мл), охладили до $-60\text{ }^\circ\text{C}$, прибавили ZrCl₄ (1.28 г, 5.5 ммоль). Через 5 минут прибавили Et₂O (0.5 мл). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, образовавшийся осадок отфильтровали. Продукт был получен перекристаллизацией из DME, и затем - из смеси Et₂O/CH₂Cl₂ (3:1). Выход полученной таким образом чистой *рац*-формы составил 0.28 г (13.5%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ , м. д.): 7.69 (д, 4H); 7.51 (д, 4H); 6.94 (с, 2H); 6.90 (с, 2H) {C_{Ar}-H}; 6.06 (д, 2H); 5.98 (д, 2H) {-OCH₂O-}; 2.27 (с, 6H, C-CH₃); 1.38 (с, 18H, -C(CH₃)₃); 1.28 (с, 6H, Si-CH₃).



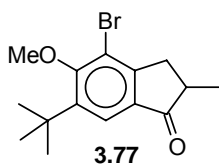
6-*tert*-Бутил-5-метокси-2-метил-1-инданон (3.75). Mixture of 1-*tert*-бутил-2-метоксибензола (32.8 г, 0.2 моль) и метакриловой кислоты (21.5 г, 0.25 моль) прибавили при интенсивном перемешивании к нагретому до

$60\text{ }^\circ\text{C}$ реагенту Итона (приготовлен из 55 г P₂O₅ и 280 мл метансульфо кислоты). Через 1 ч перемешивания реакционную смесь охладили, вылили в ледяную воду, проэкстрагировали бензолом (3×200 мл). Объединенные органические фракции промыли водным раствором NaHCO₃, высушили над MgSO₄, упарили, остаток перегнали в вакууме (т. кип. $145\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ / 0.7 мм. рт. ст.). Выход 20 г (43%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ , м. д.): 7.69 (с, 1H); 6.88 (с, 1H); 3.93 (с, 3H); 3.31 (к, $J=7.8$ Гц, 1H); 2.67 (м, 2H); 1.38 (с, 9H); 1.29 (д, $J=7.3$ Гц, 3H). Спектр ЯМР ¹³C (20 °C, CDCl₃, δ , м. д.): 208.2; 164.6; 154.4; 138.8; 128.7; 122.1; 107.8; 55.2; 42.1; 35.0; 34.6; 29.6; 16.6. Найдено (%): C, 577.44; H, 8.96; O, 13.60. C₁₅H₂₀O₂. Вычислено (%): C, 77.55; H, 8.68; O, 13.77.

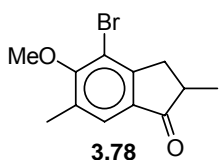


5-Метокси-2,6-диметил-1-инданон (3.76). Mixture of 1-метокси-2-метилбензола (30 г, 0.25 моль) и метакриловой кислоты (27 г, 0.31 моль) прибавили при интенсивном перемешивании к нагретому до $60\text{ }^\circ\text{C}$ реагенту Итона (приготовлен из 69 г P₂O₅ и 350 мл метансульфо кислоты). Через 30 минут перемешивания реакционную смесь охладили, вылили в ледяную воду, образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси. гексан-бензол (10:1). Выход 22 г (46%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ , м. д.): 7.51 (с, 1H); 6.81 (с, 1H); 3.91 (с, 3H); 3.31 (к, $J=8.0$ Гц, 1H); 2.67 (м, 2H); 2.22 (с, 3H); 1.29 (д, $J=7.4$ Гц, 3H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °C, δ , м. д.): 207.9; 163.7;

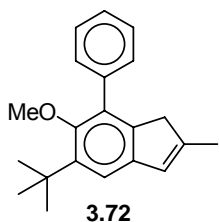
154.5; 128.7; 127.1; 125.3; 106.2; 55.5; 41.9; 34.9; 16.5; 16.3. CDCl_3 , δ): 207.9; 163.7; 154.5; 128.7; 127.1; 125.3; 106.2; 55.5; 41.9; 34.9; 16.5; 16.3. Найдено (%): 75.60; Н, 7.59; О, 16.81. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено (%): С, 75.76; Н, 7.42; О, 16.82.



4-Бром-6-*tert*-бутил-5-метокси-2-метил-1-инданон (3.77). Бром (4.4 мл, 86 ммоль) прибавили при 0 °С к смеси **3.75** (20 г, 86 ммоль), NaOAc (20.4 г) и тетрабутиламмоний бромид (0.5 г) в системе CH_2Cl_2 (50 мл) - H_2O (150 мл). Через 16 часов прибавили дополнительно 2.5 мл Br_2 и 12 г NaOAc . Через сутки перемешивания органический слой отделили, промыли водой, 10% водн. Na_2SO_3 , водн. NaHCO_3 , высушили над MgSO_4 и упарили. Продукт использовали без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 7.70 (с, 1H); 4.02 (с, 3H); 3.31 (к, $J=17.6$ Гц, 7.9 Гц, 1H); 2.72 (м, 1H); 2.61 (дд, $J=17.6$ и 3.7 Гц, 1H); 1.41 (с, 9H); 1.32 (д, $J=7.5$ Гц, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 208.0; 162.7; 153.9; 145.4; 132.6; 121.4; 116.6; 61.6; 42.1; 36.0; 35.6; 30.5; 16.3. Найдено (%): С, 57.71; Н, 6.24; О, 10.19. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$. Вычислено (%): С, 7.89; Н, 6.15; О, 10.28; Br, 25.67.

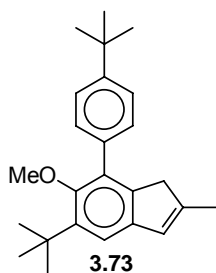


4-Бром-5-метокси-2,6-диметил-1-инданон (3.78). Получен аналогично **3.77**, очищен перекристаллизацией из гексана. Выход 78.4%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 7.51 (с, 1H); 3.87 (с, 3H); 3.29 (дд, $J=17.6$ и 7.9 Гц, 1H); 2.72 (м, 1H); 2.59 (дд, $J=17.6$ и 3.8 Гц, 1H); 2.36 (с, 3H); 1.30 (д, $J=7.5$ Гц, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °С, δ , м. д.): 207.8; 161.0; 153.2; 133.5; 133.1; 124.9; 116.2; 60.1; 42.1; 35.9; 16.7; 16.2. Найдено (%): С, 53.44; Н, 8.68; О, 5.49. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Вычислено (%): С, 53.55; Н, 4.87; О, 11.89.



5-*tert*-Бутил-6-метокси-2-метил-7-фенил-1H-инден (3.72). $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.2 г, 3 моль %) и PPh_3 (0.47 г, 6 моль %) прибавили к хорошо перемешиваемой смеси **3.77** (9.33 г, 30 ммоль), фенилборной кислоты (5.1 г, 42 ммоль), K_2CO_3 (11.6 г, 83 ммоль), DME (115 мл) и воды (38 мл). Спесь кипятили при перемешивании 5 часов, охладили, вылили в воду, проэкстрагировали CH_2Cl_2 (3×100 мл). Объединенные органические фракции промыли водой, высушили над MgSO_4 , упарили, продукт выделили экстракцией горячим гексаном (3×100 мл). Остаток после удаления гексана использовали без дополнительной очистки: растворили в Et_2O (30 мл) и постепенно прибавили при 0 °С к LiAlH_4 (0.57 г, 15 ммоль) в Et_2O (100 мл). Через 1 час перемешивания, прибавили 5% HCl (50 мл), органическую фазу отделили, промыли водн. NaHCO_3 , высушили над MgSO_4 и упарили. Остаток растворили в бензоле (150 мл), прибавили TsOH (0.5 г), полученную смесь кипятили 10 минут, охладили, промыли водой, высушили над MgSO_4 , упарили и перегнали в вакууме, получив 4.5 г (50%) продукта в виде бесцветного масла. Спектр ЯМР ^1H

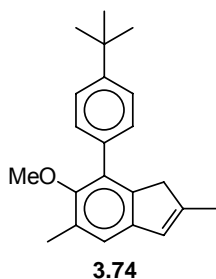
(CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.67-7.54 (м, 5H), 7.39 (с, 1H), 6.60 (с, 1H), 3.38 (с, 3H), 3.28 (с, 2H), 2.21 (с, 3H), 1.61 (с, 9H). ¹³C NMR (20°C, C₆D₆, δ): 135.8; 124.5; 123.9; 100.9; 77.87; 26.5. Найдено (%): С, 86.10; Н, 8.59; О, 5.31. C₂₁H₂₄O. Вычислено (%): С, 86.26; Н, 8.27; О, 5.47.



5-*tert*-Бутил-6-метокси-2-метил-7-*tert*-бутилфенил-1*H*-инден (3.73).

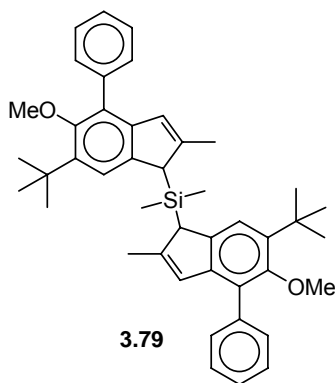
Реакцию Сузуки проводили по методике, описанной для **3.72**, получив **6-*tert*-бутил-4-(4-*tert*-бутилфенил)-5-метокси-2-метил-1-инданон** с выходом 60%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.76 (с, 1H), 7.50 (д, 2H), 7.35 (д, 2H), 3.29 (с, 3H), 3.17 (дд, 1H), 2.64 (м, 1H), 2.51(дд, 1H), 1.44 (с, 9H), 1,40 (с, 9H), 1.27 (д, 3H). Найдено (%): С, С, 86.10; Н, 9.35; О, 4.55. C₂₅H₃₂O.

Вычислено (%): С, 86.16; Н, 9.25; О, 4.59. Восстановление и дегидратацию проводили аналогично, получив продукт с выходом 85% (бесцветные кристаллы). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.46 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H); 7.42 (д, *J* = 8.5, м, 2H); 7.23 (с, 1H; 6.46 с, 1H); 3.23 (с, 3H); 3.17 (с, 2H); 2.08 (с, 3H); 1.46 (с, 9H); 1.40 (с, 9H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 154.7; 150.0; 145.6; 142.1; 141.2; 141.1; 135.6; 131.9; 129.4; 127.2; 125.5; 117.3; 60.9; 43.1; 35.5; 34.9; 31.8; 31.3; 17.0. Найдено (%): С, С, 86.10; Н, 9.35; О, 4.55. C₂₅H₃₂O. Вычислено (%): С, 86.16; Н, 9.25; О, 4.59.



7-(4-*tert*-Бутилфенил)-6-метокси-2,5-диметил-1*H*-инден (3.74). Получен по методике, использованной в синтезе **3.72**. Выход 77% (бледно-желтое масло, медленно кристаллизуется). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.50 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H); 7.44 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H); 7.10 (с, 1H); 6.46 (с, 1H); 3.40 (с, 3H); 3.20 (с, 2H); 2.40 (с, 3H); 2.11 (с, 3H); 1.44 (с, 9H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 152.7; 149.5; 145.7; 141.4; 141.3; 134.3; 131.1; 129.0;

128.9; 126.5; 124.9; 120.8; 60.2; 42.7; 34.5; 31.4; 16.7; 16.5. Найдено (%): С, 86.10; Н, 8.67; О, 5.23. C₂₂H₂₆O. Вычислено (%): С, 86.23; Н, 8.55; О, 5.22.

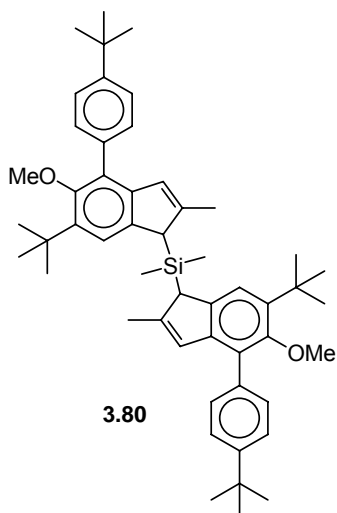


Бис(6-*tert*-бутил-5-метокси-2-метил-4-фенил-1*H*-инден-1-

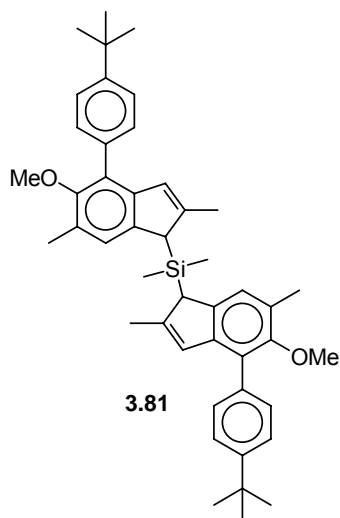
ил)диметилсилан (3.79). *n*-BuLi (1.6М в гексане, 3.59 мл, 5.74 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **3.72** (1.63 г, 5.57 ммоль) в Et₂O (25 мл). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до -60 °С, прибавили CuCN (15 мг, 0.17 ммоль). Через 15 минут прибавили SiMe₂Cl₂ (0.34 мл, 2.84 ммоль) в Et₂O (5 мл). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, затем

прибавили H₂O (5 мл) и бензол (100 мл), органическую фазу отделили, высушили над MgSO₄, пропустили через силикагель, упарили и высушили в вакууме. Остаток (бледно-желтое твердое

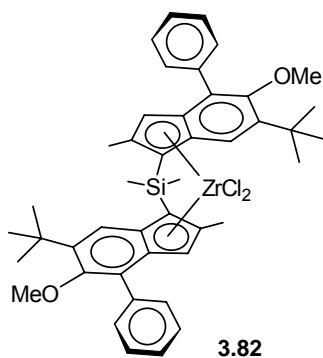
вещество) использовали для получения цирконоцена без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 7.56-7.47 (группа м, 10H); 7.40 (с); 7.38 (с) (2H; $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 6.49 (уш. с); 6.40 (уш. с) (2H, $-\text{CH}=\text{}$); 3.63 (с); 3.61 (с) (2H, $>\text{CH}-$); 3.27 (с, 6H, $-\text{OCH}_3$); 2.17 (уш. с); 2.02 (уш. с) (6H, $-\text{C}-\text{CH}_3$); 1.48 (с); 1.47 (с) (18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); -0.04 (с); -0.12 (с); -0.13 (с) (6H, Si- CH_3). Найдено (%): C, 82.30; H, 8.26; O, 4.86. $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено (%): C, 82.45; H, 8.18; O, 4.99.



Бис(6-*tert*-бутил-5-метокси-2-метил-4-*tert*-бутилфенил-1H-инден-1-ил)диметилсилан (3.80). Получено аналогично **3.79**, использовано далее без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 7.51-7.38 (группа м, 10H); 6.54 (уш. с), 6.52 (уш. с) {2H}; 3.67 (с), 3.64 (с) {2H}; 3.26 (с, 6H); 2.18 (уш. с); 2.10 (уш. с) {6H}; 1.47 (с), 1.46 (с) {36H}; -0.12 (уш. с), -0.13 (уш. с) {6H}. Найдено (%): C, 82.78; H, 9.19; O, 4.20. $\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено (%): C, 82.92; H, 9.10; O, 4.25.



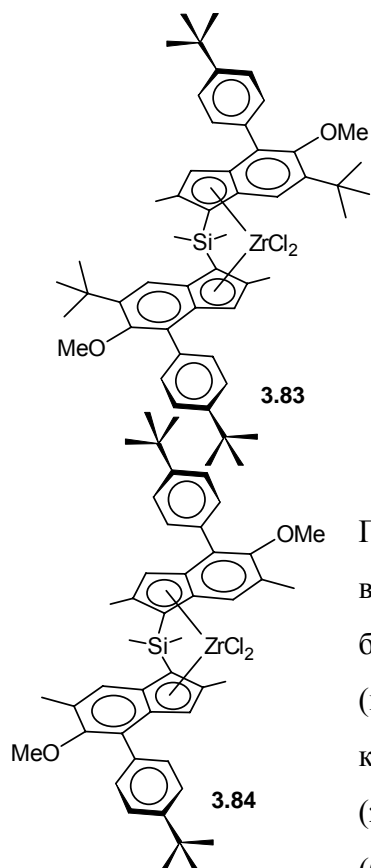
Бис(6-(4-*tert*-бутилфенил)-5-метокси-2,4-диметил-1H-инден-1-ил)диметилсилан (3.81). Получено аналогично **3.79**, использовано далее без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 7.62-7.50 (группа м), 7.31 (с), 7.24 (с) {10H}; 6.60 (уш. с, 2H) 3.77 (с), 3.75 (с) {2H}; 3.45 (с), 3.44 (с) {6H}; 2.43 (с), 2.42 (с), 2.26 (с), 2.21 (с) {12H}; 1.47 (с), 1.43 (с) {18H}; -0.14 (с, 6H). Найдено (%): C, 82.40; H, 8.60; O, 4.74. $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено (%): C, 82.58; H, 8.44; O, 4.78.



μ -(Бис- $[\eta^5$ -6-*tert*-бутил-5-метокси-2-метил-4-фенил-1H-инден-1-ил]диметилсиландиил) дихлороцирконий (IV) (3.82). $n\text{-BuLi}$ (1.6M in hexane, 3.4 мл, 5.44 ммоль) прибавили при -40 °C к раствору **3.79** (1.66 г, 2.59 ммоль) в Et_2O (20 мл). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, растворители удалили в вакууме. Полученный желтый опорошок суспендировали в пентане (50 мл), охладили до -60 °C, прибавили ZrCl_4 (0.66 г, 2.85 ммоль) и через 5 минут Et_2O (0.3 мл). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной темпе-

ратуры, перемешивали 16 часов, образовавшийся осадок отфильтровали, высушили и перекристаллизовали из смеси пентан/ CH_2Cl_2 (5:1), получив рацемический продукт (0.23 г, 22%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 7.64 (уш., 4H); 7.54 (с, 2H); 7.45 (м, 4H); 7.35 (м, 2H) ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 6.61 (с, 2H, H C_5 кольца); 3.42 (с, 6H, $-\text{OCH}_3$); 2.18 (с, 6H, C-CH_3); 1.40 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.31 (с, 6H, Si-CH_3). Найдено (%): C, 65.44; H, 6.34; O, 3.88. $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{SiZr}$. Вычислено (%): C, 65.97; H, 6.29; O, 3.99.



μ -(Бис- $[\eta^5$ -6-*трет*-бутил-5-метокси-2-метил-4-*трет*-бутилфенил-1*H*-инден-1-ил]диметилсиландиил) дихлороцирконий (IV) (3.83). Получено аналогично 3.82, выход рац-формы 29.2%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 7.65 уш., 4H; 7.56 с, 2H; 7.51 м, 4H; 6.69 с, 2H; 3.45 с, 6H; 2.23 с, 6H; 1.44 с, 18H; 1.40 с, 18H; 1.35 с, 6H. Найдено (%): C, 68.02; H, 7.32; O, 3.40.

$\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{SiZr}$. Вычислено (%): C, 68.39; H, 7.28; O, 3.50.

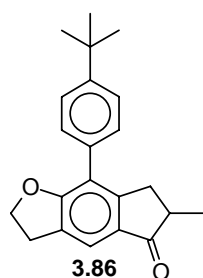
μ -(Бис- $[\eta^5$ -4-(4-*трет*-бутилфенил)-5-метокси-2,6-диметил-1*H*-инден-1-ил]диметилсиландиил) дихлороцирконий (IV) (3.84).

Получено аналогично 3.82, для разделения диастереомеров использована дробная кристаллизация: перекристаллизация из метил-*трет*-бутилового эфира позволила отделить основную массу *мезо*-формы (менее растворима, красные кристаллы), упаренный маточник перекристаллизовали из смеси пентан/ CH_2Cl_2 (5:1), получив *рац*-форму (желтый кристаллический порошок) с выходом 5%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): *rac*-form: 7.61 д, $J=8.3$, 4H; 7.46 д, $J=8.3$, 4H; 7.28 с, 2H; 6.70 с, 2H; 3.46 с, 6H; 2.31 с, 6H; 2.20 с, 6H; 1.36 с, 18H;

1.31 с, 6H. *meso*-form: 7.57 д, $J=8.0$, 4H; 7.45 д, $J=8.0$, 4H; 7.42 с, 2H; 6.58 с, 2H; 3.28 с, 6H; 2.38 с, 6H; 2.23 с, 6H; 1.36 с, 18H; 1.45 с, 3H; 1.22 с, 3H. Найдено (%): C, 66.11; H, 6.70; O, 3.78.

$\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{SiZr}$. Вычислено (%): C, 66.64; H, 6.56; O, 3.86.

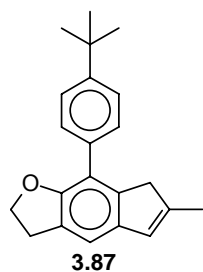
8-(4-*трет*-Бутилфенил)-6-метил-2,3,6,7-тетрагидро-5*H*-индено[5,6-*b*]фуран-5-он (3.86). Смесь 2,3-дигидро-1-бензофурана (18.5 г, 0.15 моль) и метакрило-



вой кислоты (16 г, 0.19 моль) прибавили к нагретому до 60 °C реагенту Итона (приготовлен из 42 г P_2O_5 и 200 мл метансульфо кислоты). Через 30 минут перемешивания реакционную смесь охладили до комнатной температуры, вылили в ледяную воду, проэкстрагировали CHCl_3 (3×100 мл). Объединенные органические фракции промыли водой, водн. NaHCO_3 , высушили над MgSO_4 , упарили. Остаток растворили в CH_2Cl_2 (200 мл), прибавили раствор NaOAc (27 г) и тетрабутилам-

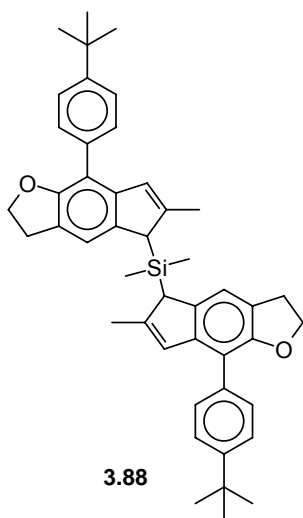
моний бромида (1 г) в воде (70 мл). Полученную смесь охладили до 0 °С и при интенсивном перемешивании прибавили бром (7.1 мл, 0.14 моль). Затем смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, органическую фазу отделили, промыли водн. Na₂SO₃, водн. NaHCO₃, высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток растворили в DME (500 мл), прибавили воду (180 мл), у полученной смеси прибавили *трет*-бутилфенилборную кислоту (37 г, 0.21 моль), K₂CO₃ (58 г, 0.42 моль), Pd(OAc)₂ (1 г, 3 моль %) и PPh₃ (2.4 г, 6 моль %). Реакционную смесь кипятили при перемешивании 5 часов, охладили, вылили в воду, проэкстрагировали бензолом (3×100 мл). Объединенные органические фракции промыли водой, высушили над MgSO₄, упарили, продукт очистили колоночной хроматографией (силикагель 60, гексан-CH₂Cl₂ 4:1). Выход составил 20.2 г (42%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.62 (с, 1H), 7.53 (д, 2H), 7.43 (д, 2H), 4.40 (т, 2H), 3.67 (м, 3H), 2.69 (м, 2H), 1.41 (с, 9H), 1.27 (д, 3H).

8-(4-*трет*-Бутилфенил)-6-метил-3,7-дигидро-2H-индено[5,6-*b*]фуран (3.87).



К охлажденному до 0 °С раствору **3.86** (20.2 г, 63 ммоль) в Et₂O (250 мл) небольшими порциями прибавили LiAlH₄ (0.8 г, 21 ммоль). Смеси перемешивали 3 часа, прибавили 10% HCl (50 мл) органическую фазу отделили, водную проэкстрагировали эфиром (2×50 мл), объединенные органические фазы промыли водн. Na₂CO₃, высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток растворили в бензоле

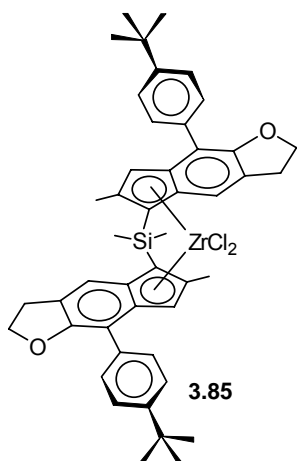
(200 мл), прибавили TsOH (0.3 г) полученную смесь кипятили 20 минут, охладили, промыли водой, высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовали из гексана, получив 8.5 г (44.3 %) продукта (бесцветный кристаллический порошок). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.52 (м, 4H), 7.10 (с, 1H), 6.48 (q, 1H), 4.62 (т, 2H), 3.32 (м, 4H), 2.14 (с, 3H), 1.43 (с, 9H).



Бис[8-(4-*трет*-бутилфенил)-6-метил-3,5-дигидро-2H-индено[5,6-*b*]-5-фурил](диметил)силан (3.88). *n*-BuLi (1.6 М в гексане, 6.6 мл, 10.5 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **3.87** (3.04 г, 10 ммоль) в Et₂O (50 мл). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до -60 °С, прибавили CuCN (27 мг, 0.3 ммоль) и SiMe₂Cl₂ (0.63 мл, 5.2 ммоль) в Et₂O (10 мл). После 16 часов перемешивания при комнатной температуре прибавили воду (10 мл) и бензол (100 мл), органическую фазу отделили, высушили над MgSO₄, пропустили через силикагель, кпарили и высушили в вакууме. Продукт (бесцветное твердое вещество) использовали далее

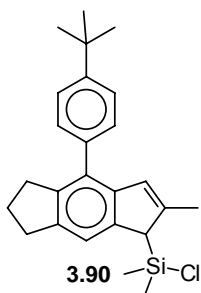
без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.61-7.50 (группа м); 7.29 (с); 7.23 (с) {10H, C_{Ar}-H}; 6.78 (уш. с); 6.67 (уш. с) {2H, -CH=}; 4.68-4.60 (группа м, 4H, -OCH₂-

); 3.77 (с); 3.75 (с) {2H, >CH-}; 3.34-3.38 (г 4H, -OCH₂CH₂-); 2.30 (с); 2.25 (с) {6H, -C-CH₃}; 1.44 (с); 1.43 (с) {18H, -C(CH₃)₃}; -0.14 (с); -0.15 (уш. с) {6H, Si-CH₃}.



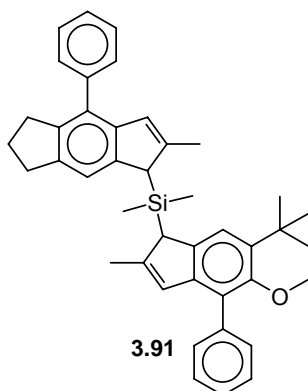
μ-{Бис-[8-(4-*tert*-бутилфенил)-6-метил-3,5-дигидро-2H-индено[5,6-*b*]-5-фурил]диметилсиландиил} дихлороцирконий (IV) (3.85). *n*-BuLi (1.6M в гексане, 6.86 мл, 11 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **3.88** (5 ммоль) в Et₂O (40 мл). Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, растворители удалили в вакууме. Полученный порошок суспендировали в пентане (100 мл), охладили до -60 °С, прибавили ZrCl₄ (1.34 г, 5.76 ммоль) и затем, через 5 минут, эфир (0.5 мл). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, отфильтровали.

Полученный осадок частично растворим в системе CH₂Cl₂-pentane (4:1), упаривание раствора с последующей перекристаллизацией позволило получить *мезо*-форму продукта. Менее растворимая *рац*-форма была получена перекристаллизацией остатка из смеси CH₂Cl₂-пентан (1:1); выход 0.18 г (13%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): *рац*-форма: 7.63 (д, 4H); 7.47 (д, 4H); 7.38 (с, 2H) {C_{Ar}-H}; 6.81 (с, 2H, H of C₅ кольцо); 4.58 (м, 4H); 3.27 (м, 4H) {-CH₂CH₂-}; 2.22 (с, 6H, C-CH₃); 1.34 (с, 18H, -C(CH₃)₃); 1.29 (с, 6H, Si-CH₃). *мезо*-форма: 7.57 (д, 4H); 7.45 (д, 4H); 7.28 (с, 2H) {C_{Ar}-H}; 6.67 (с, 2H, H of C₅ ring); 4.49 (м, 4H); 3.24 (м, 2H); 2.97 (м, 2H) {-CH₂CH₂-}; 2.40 (с, 6H, C-CH₃); 1.33 (с, 18H, -C(CH₃)₃); 1.41 (с, 3H); 1.23 (с, 3H) {Si-CH₃}.



[4-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил](хлор)диметилсилан (3.90). *n*-BuLi (2.5 M в гексане, 6.6 мл, 16.5 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору 4-(4-*tert*-бутилфенил)-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацена (4.54 г, 15 ммоль) в Et₂O (80 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до -60 °С, и прибавили SiMe₂Cl₂ (2.35 мл, 19.5 ммоль) в Et₂O (20 мл). Полученную смесь перемешивали 16 часов при комнатной температуре, профильтровали, фильтрат упарили при пониженном давлении, остаток высушили в вакууме.

Выход практически количественный. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.54 (д, 2H); 7.43 (с, 1H); 7.40 (д, 2H) {C_{Ar}-H}; 6.68 (уш. с, 1H, -CH=); 3.66 (с, 1H, >CH-); 3.11 (м, 2H); 2.96 (м, 2H); 2.12 (м, 2H) {-CH₂-}; 2.31 (с, 3H, -CH₃); 1.48 (с, 9H, -C(CH₃)₃); 0.54 (с, 3H); 0.28 (с, 3H) {Si-CH₃}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 149.2; 144.4; 142.1; 141.4; 139.9; 139.8; 136.8; 130.2 (>C=); 129.1; 126.9; 124.8; 118.7 (-CH=); 49.7 (>CH-); 24.5; 33.3; 32.3; 26.0 (-CH₂- и >C<); 31.4; 17.6 (-CH₃); 1.17; 0.63 (Si-CH₃). Соединение **3.89** получено аналогично исходя из 4-фенил-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацена, использовалось без очистки.

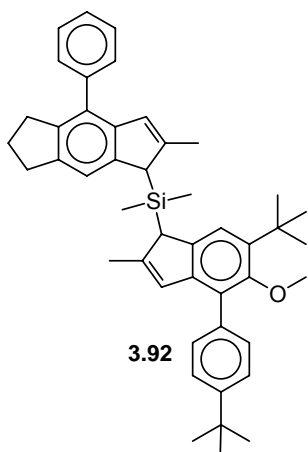


3.91

[6-*tert*-Бутил-5-метокси-2-метил-4-фенил-1*H*-инден-1-ил][4-2-метил-4-фенил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсилан

(**3.91**). *n*-BuLi (2.5 М в гексане, 7.2 мл, 18 ммоль) прибавили к охлажденному до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору 5-*tert*-бутил-6-метокси-2-метил-4-фенил-1*H*-индена (5.1 г, 17.4 ммоль) в Et₂O (50 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, прибавили CuCN (50 мг, 0.52 ммоль) и **3.89** (17.5 ммоль) в Et₂O (20 мл). Полученную смесь перемешивали 16 часов при комнатной

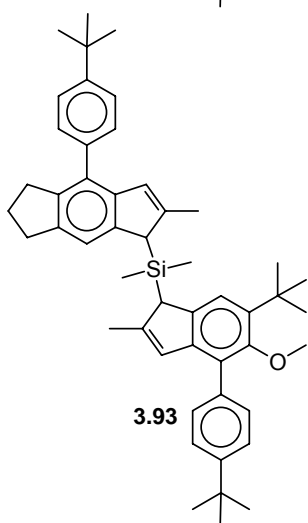
температуре, прибавили воду (3 мл), бензол (100 мл) и Na₂SO₄ (10 г), органическую фазу отделили, пропустили через слой силикагеля и упарили. Остаток высушили в вакууме. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 7.59-7.25 (группа сигналов, 12H, C_{Ar}-H); 6.58 (уш. с); 6.55 (уш. с); 6.52 (уш. с); 6.50 (уш. с) {2H, -CH=}; 3.77 (с); 3.73 (с); 3.69 (с) {2H, >CH-}; 3.30 (с); 3.29 (с) {3H, -OCH₃}; 3.05-2.90 (м); 2.10 (м) {6H, -CH₂-}; 2.26 (с); 2.21 (с); 2.16 (с) {6H, -C-CH₃}; 1.50 (с); 1.48 (с) {9H, -C(CH₃)₃}; -0.08 (с); -0.12 (с) {6H, Si-CH₃}.



3.92

[6-*tert*-Бутил-4-(4-*tert*-бутилфенил)-5-метокси-2-метил-1*H*-инден-1-ил][2-метил-4-фенил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсилан

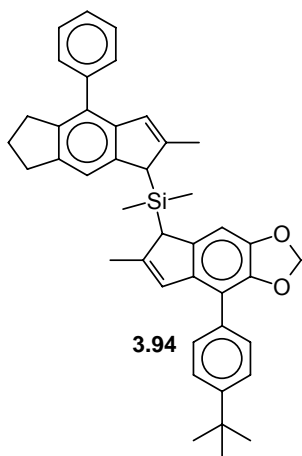
(**3.92**). Получено аналогично **3.91**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 7.57-7.36 (группа сигналов, 11H, C_{Ar}-H); 6.64 (уш. с, 1H); 6.62 (уш. с, 1H) {-CH=}; 3.83 (с); 3.80 (с); 3.78 (с); 3.75 (с) {2H, >CH-}; 3.35 (с); 3.34 (с) {3H, -OCH₃}; 3.07-2.96 (м); 2.16 (м) {6H, -CH₂-}; 2.32 (с); 2.26 (с); 2.21 (с) {6H, -C-CH₃}; 1.56 (с); 1.54 (с); 1.50 (с); 1.49 (с) {18H, -C(CH₃)₃}; -0.01 (с); -0.06 (с); -0.07 (с) {6H, Si-CH₃}.



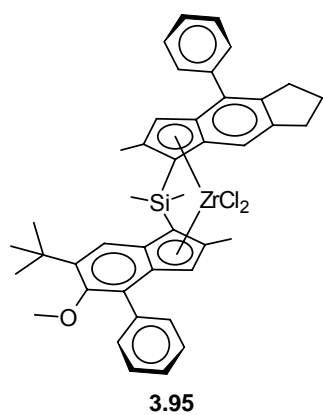
3.93

[6-*tert*-Бутил-4-(4-*tert*-бутилфенил)-5-метокси-2-метил-1*H*-инден-1-ил][4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсилан

(**3.93**). Получено аналогично **3.91**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ, м. д.): 7.62-7.27 (группа сигналов, 10H, C_{Ar}-H); 6.68 (уш. с, 1H); 6.61 (уш. с, 1H) {-CH=}; 3.82 (с); 3.80 (с); 3.78 (с); 3.76 (с) {2H, >CH-}; 3.33 (с); 3.32 (с) {3H, -OCH₃}; 3.07-2.96 (м); 2.13 (м) {6H, -CH₂-}; 2.30 (с); 2.26 (с); 2.23 (с); 2.22 (с) {6H, -C-CH₃}; 1.54 (с); 1.52 (с); 1.49 (с) {27H, -C(CH₃)₃}; -0.08 (с); -0.09 (с); -0.10 (с); -0.12 (с) {6H, Si-CH₃}.



(с) {6H, Si-CH₃}.



3.95

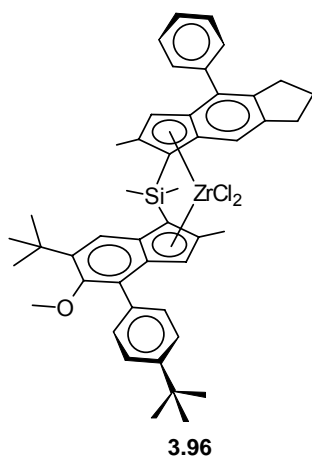
[4-(4-*tert*-Бутилфенил)-6-метил-7*H*-индено[5,6-*d*][1,3]диоксол-7-ил][4-2-метил-4-фенил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсилан (3.94). Получено аналогично **3.91** исходя из 4-(4-*tert*-бутилфенил)-6-метил-5*H*-индено[5,6-*d*][1,3]диоксола. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.67-7.37 (группа сигналов, 11H, C_{Ar}-H); 7.06 (уш. с); 6.97 (уш. с); 6.82 (уш. с); 6.63 (уш. с) {2H, -CH=}; 6.03 (уш. с); 6.02 (уш. с) {2H, -OCH₂O-}; 3.83 (уш. с); 3.80 (с) {2H, >CH-}; 3.08-2.90 (м); 2.15 (м) {6H, -CH₂-}; 2.27 (с); 2.26 (уш. с); 2.24 (с) {6H, -C-CH₃}; 1.48 (с); 1.47 (с) {9H, -C(CH₃)₃}; -0.08 (с); -0.085 (с); -0.09

μ-[[η⁵-6-*tert*-Бутил-4-(4-*tert*-бутилфенил)-5-метокси-2-метил-1*H*-инден-1-ил][η⁵-4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсиландийл} дихлороцирконий (IV) (3.95). *n*-BuLi (2.5M в гексане, 7.1 мл, 17.7 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору *tert*-бутиламина (1.86 мл, 17.7 ммоль) и THF (1.44 мл, 17.7 ммоль) в толуоле (22 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа, перенесли в капельную воронку.

ZrCl₄×2THF (6.7 г, 17.7 ммоль) суспендировали в толуоле (9 мл), смесь охладили до 0 °С, и в течение 10 минут прибавили суспензию *tert*-бутиламида лития. Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа. Параллельно *n*-BuLi (2.5 M в гексане, 14.2 мл, 35.5 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **3.91** (17.4 ммоль) в толуоле (40 мл), содержащем THF (2.88 мл, 35.5 ммоль), смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до -20 °С и прибавили к ней суспензию *tert*-бутиламида циркония (в течение 10 минут). Полученной оранжевой смеси дали медленно нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов. Раствор отделили фильтрованием, растворители удалили при пониженном давлении, прибавили пентан (70 мл), образовавшийся осадок отделили фильтрованием, промыли пентаном, растворили в CH₂Cl₂ (50 мл), и прибавили Me₃SiCl (6.4 мл, 50 ммоль). Цвет суспензии изменился от желтого до оранжевого. Через 1 час прибавили гептан (15 мл), смесь упарили при пониженном давлении до остаточного объема 15 мл, прибавили пентан (40 мл), охладили смесь при перемешивании до -20 °С, образовавшийся осадок отфильтровали и высушили в вакууме, получив 1.35 г (10%) чистой псевдо-*рац*-формы. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.6 (м, 4H); 7.53 (с, 1H); 7.44 (м, 5H); 7.33 (м, 2H) {C_{Ar}-H}; 6.70 (с, 1H);

6.58 (с, 1H) {H of C₅ rings}; 3.39 (с, 3H, -OCH₃); 3.01-2.85 (группа м, 4H); 2.03 (м, 2H) {-CH₂-}; 2.21 (с, 3H); 2.20 (с, 3H) {6H, C-CH₃}; 1.40 (с, 9H, -C(CH₃)₃); 1.32 (с, 3H); 1.31 (с, 3H) {Si-CH₃}.

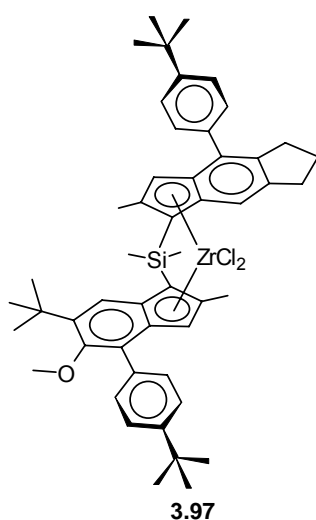
μ -{[η^5 -6-*tert*-Бутил-4-(4-*tert*-бутилфенил)-5-метокси-2-метил-1*H*-инден-1-ил][η^5 -2-



метил-4-фенил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-

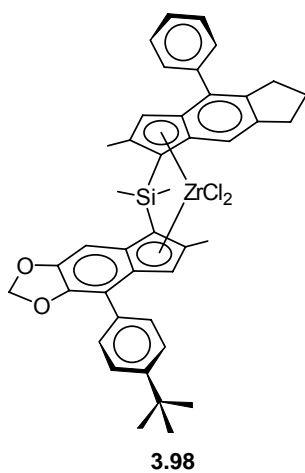
ил]диметилсиландиил} дихлороцирконий (IV) (3.96). Получено с использованием *tert*-бутиламида циркония, аналогично **3.95**. После добавления амида к раствору дилитиевого производного, смесь перемешивали 16 часов, прибавили равный объем пентана, образовавшийся осадок анса-амида отделили фильтрованием, суспендировали в CH₂Cl₂ и прибавили Me₃SiCl. От LiCl отделялись фильтрованием, после удаления CH₂Cl₂ продукт получали кристаллизацией из пентана. Выход *рац*-формы 12% (желтый мелкокристаллический порошок).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ , м. д.): 7.6 (м, 4H); 7.45 (м, 2H); 7.26 (с, 1H) {C_{Ar}-H}; 6.75 (с, 1H); 6.62 (с, 1H) {H of C₅ rings}; 3.37 (с, 3H, -OCH₃); 3.07-2.85 (группа м, 4H); 2.05 (м, 2H) {-CH₂-}; 2.20 (уш. с, 6H, C-CH₃); 1.38 (с, 9H); 1.34 (с, 18H) {-C(CH₃)₃}; 1.31 (с, 3H); 1.30 (с, 3H) {Si-CH₃}.



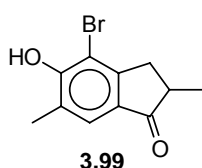
μ -{[η^5 -6-*tert*-Бутил-4-(4-*tert*-бутилфенил)-5-метокси-2-метил-1*H*-инден-1-ил][η^5 -4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсиландиил} дихлороцирконий (IV) (3.97).

Синтез комплекса проведен по методике, использованной для получения **3.95**. Реакция протекала с низкой селективностью, была выделена смесь *рац*- и *мезо*-форм (3:2). Чистую *рац*-форму удалось выделить проведением трех последовательных перекристаллизаций из смеси пентан-CH₂Cl₂ (4:1) с выходом 6%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °C, δ , м. д.): 7.62 (м, 4H); 7.47 (м, 2H); 7.28 (с, 1H) {C_{Ar}-H}; 6.77 (с, 1H); 6.64 (с, 1H) {H of C₅ rings}; 3.40 (с, 3H, -OCH₃); 3.07-2.85 (группа м, 4H); 2.05 (м, 2H) {-CH₂-}; 2.22 (уш. с, 6H, C-CH₃); 1.41 (с, 9H); 1.37 (с, 18H) {-C(CH₃)₃}; 1.33 (с, 3H); 1.32 (с, 3H) {Si-CH₃}.



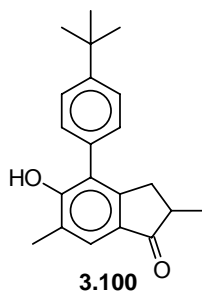
3.98

3Н) {Si-CH₃}.



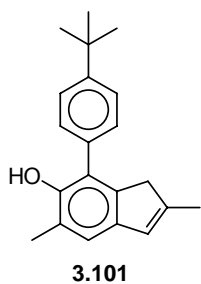
3.99

4-Бром-5-гидрокси-2,6-диметилиндан-1-он (3.99). 4-Бром-5-метокси-2,6-диметил-1-инданон (11.06 г, 41.1 ммоль) прибавили при 0 °С к суспензии AlCl₃ (19.2 г, 144 ммоль) в CH₂Cl₂ (50 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 40 часов, вылили в 5% HCl (200 мл), проэкстрагировали CH₂Cl₂ (5×50 мл), объединенные органические фракции промыли водой, высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток промыли на фильтре пентаном, получив 9.4 г продукта (90%, бежевый порошок). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.50 (с, 1Н, -CH=); 6.37 (с, 1Н, -ОН); 3.25 (м, 1Н); 2.72 (м, 1Н); 2.61 (м, 1Н) {>CHCH₂-}; 2.33 (с, 3Н); 1.31 (д, 3Н) {-CH₃}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С) δ: 207.4; 156.4; 152.7; 130.4; 126.2; 125.3; 108.1; 42.0; 35.8; 16.8; 16.5.

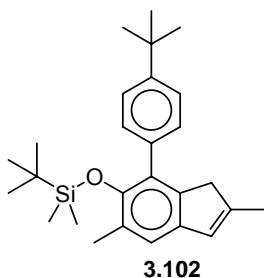


3.100

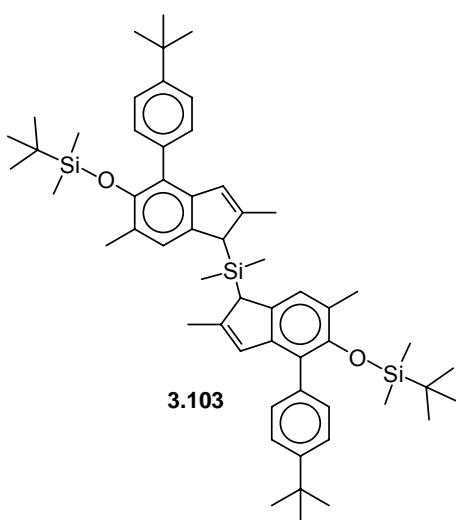
4-(4-*tert*-Бутилфенил)-5-гидрокси-2,6-диметилиндан-1-он (3.100). Pd(OAc)₂ (0.26 г, 3 моль %) и P(*o*-Tol)₃ (0.67 г, 6 моль %) прибавили к смеси 3.99 (9.4 г, 36.9 ммоль), трет-бутилфенилборной кислоты (9.84 г, 55.3 ммоль), Na₂CO₃ (11.72 г, 110 ммоль), DME (100 мл) и H₂O (33 мл). Полученную смесь кипятили при перемешивании 30 часов, охладили, вылили в 2% HCl (200 мл) и проэкстрагировали CH₂Cl₂ (5×50 мл). Объединенные органические фракции промыли водой, высушили над MgSO₄, упарили. Остаток перекристаллизовали (гексан-эфир), получив 5.4 г продукта (47%, бледно-серый порошок). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.58 (с, 1Н); 7.56 (д, 2Н); 7.30 (д, 2Н) {-CH=}; 5.87 (с, 1Н, -ОН); 3.08 (м, 1Н); 2.63 (м, 1Н); 2.44 (м, 1Н) {>CHCH₂-}; 2.33 (с, 3Н); 1.39 (с, 9Н, -C(CH₃)₃); 1.25 (д, 3Н) {-CH₃}. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 208.4; 157.1; 152.2; 151.7; 130.0; 129.3; 128.7; 126.6; 125.3; 124.4; 114.8; 42.0; 34.7; 34.2; 31.5; 31.2; 16.5; 16.4.



7-(4-*tert*-Бутилфенил)-2,5-диметил-1*H*-инден-6-ол (3.101). **3.100** (5.4 г, 17.5 ммоль) прибавили к охлажденной до 0 °С суспензии LiAlH₄ (0.53 г, 14 ммоль) в Et₂O (50 мл). Полученную смесь перемешивали 3 часа, прибавили 1 мл воды, вылили в 5% HCl (100 мл), проэкстрагировали CH₂Cl₂ (5×50 мл). Объединенные органические фракции промыли водой, высушили над MgSO₄, упарили. К остатку прибавили бензол (100 мл) и TsOH (0.2 г), полученную смесь нагрели до кипения, охладили, пропустили через силикагель и упарили, получив 5.06 г продукта (99%, бледно-желтое твердое вещество). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.56 (д, 2H); 7.40 (с, 1H); 7.38 (д, 2H); 7.06 (с, 1H) 6.44 (с, 1H) {-CH=, -OH } 3.12 (уш. с, 2H, -CH₂-); 2.35 (с, 3H, -CH₃); 2.09 (с, 3H, -CH₃); 1.43 (с, 9H, -C(CH₃)₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 150.8; 147.7; 143.6; 140.8; 138.0; 132.4; 129.2; 126.5; 126.3; 124.0; 122.0; 121.1; 42.3; 34.7; 31.3; 16.6; 16.5.



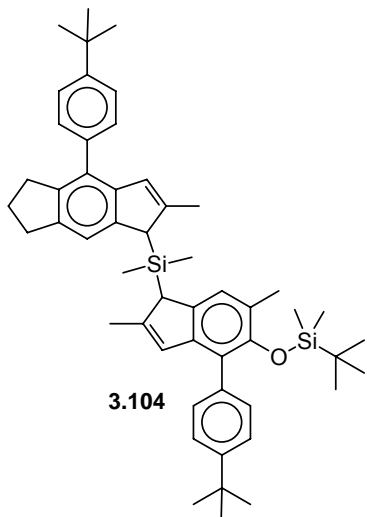
***tert*-Бутил{[7-(4-*tert*-бутилфенил)-2,5-диметил-1*H*-инден-6-ил]окси}диметилсилан (3.102).** Ацетонитрил (60 мл) прибавили к смеси **3.101** (5.06 г, 17.3 ммоль), имидазола (2.94 г, 43.3 ммоль) и *tert*-бутилхлородиметилсилана (3.13 г, 20.8 ммоль). Через 16 часов перемешивания, смесь вылили в 5% HCl (100 мл), проэкстрагировали пентаном (5×50 мл). Объединенные органические фракции промыли водой, высушили над MgSO₄, упарили. Выход 6.38 г (91%, коричневатое масло, медленно кристаллизуется). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.44 (м, 4H); 7.08 (с, 1H); 6.44 (с, 1H) {-CH=}; 3.25 (уш. с, 2H, -CH₂-); 2.38 (с, 3H, -CH₃); 2.12 (с, 3H, -CH₃); 1.44 (с, 9H, C-C(CH₃)₃); 0.93 (с, 9H, Si-C(CH₃)₃); -0.29 (с, 6H, -Si(CH₃)₂-).



((Диметилсиландиил)бис{[4-(4-*tert*-бутилфенил)-2,6-диметил-1*H*-инден-1,5-диил]окси})бис[*tert*-бутил(диметил)силан] (3.103). *n*-BuLi (1.6 М в гексане, 6.7 мл, 10.7 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **3.102** (4.15 г, 10.2 ммоль) в Et₂O (50 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до -60 °С, прибавили CuCN (27 мг, 0.31 ммоль) и SiMe₂Cl₂ (0.63 мл, 5.2 ммоль, в 10 мл Et₂O). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, добавили H₂O (2 мл), бензол (50 мл) и Na₂SO₄ (5 г), органическую фазу отделили, пропустили через слой силикагеля, упарили. Остаток высушили в вакууме (бесцветное твердое вещество). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.46-7.15

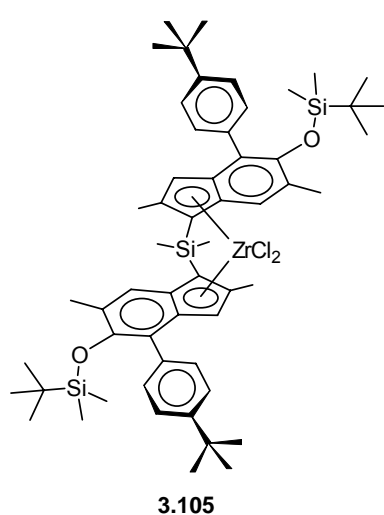
(groups, 10H); 6.57 (уш. с, 2H) {-CH=}; 3.69 (уш. с, 2H, ->CH-); 2.35 (с); 2.33(с); 2.19 (с); 2.10 (с) {12H, -CH₃}; 1.41 (с, 18H, C-C(CH₃)₃); 0.90 (с, 18H, Si-C(CH₃)₃); -0.18 (с); -0.20 (с); -0.21 (с) {6H, bridged -Si(CH₃)₂-}; -0.31 (с); -0.35 (с); -0.37 (с); -0.38 (с) {12H, -OSi(CH₃)₂-}.

[5-{*трет*-Бутил(диметил)силил]окси}-4-(4-*трет*-бутилфенил)-2,6-диметил-1*H*-инден-1-ил][4-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсилан (3.104).



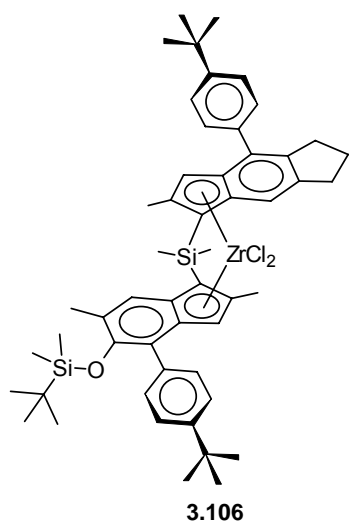
индацен-1-ил]диметилсилан (3.104). *n*-BuLi (1.6 М в гексане, 3.1 мл, 5 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **3.103** (2.03 г, 5 ммоль) в Et₂O (30 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до -60 °С, прибавили CuCN (13 мг, 0.15 ммоль) и [4-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил](хлоро)диметилсилан **3.90** (5 ммоль) в Et₂O (5 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, добавили H₂O (2 мл), бензол (50 мл) и Na₂SO₄ (5 г), органическую фазу отделили, пропустили через слой силикагеля, упарили. Остаток высушили в вакууме (бесцветное твердое вещество). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.49-7.15 (groups, 10H); 6.64-6.59 (группа уш. с, 2H, -CH=); 3.75 (уш. с); 3.72 (уш. с) {2H, ->CH-}; 3.05-2.92 (м, 4H); 2.11 (м, 2H) {-CH₂-}; 2.34 (с); 2.32 (с); 2.26 (с); 2.19 (с); 2.16 (с) {9H, -CH₃}; 1.44 (с); 1.42 (с) {18H, C-C(CH₃)₃}; 0.91 (с, 9H, Si-C(CH₃)₃); -0.14 (с); -0.17 (с); -0.22 (с); -0.29 (с); -0.32 (с); -0.33 (с); -0.36 (с) {12H, -OSi(CH₃)₂-}.

ме (бесцветное твердое вещество). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.49-7.15 (groups, 10H); 6.64-6.59 (группа уш. с, 2H, -CH=); 3.75 (уш. с); 3.72 (уш. с) {2H, ->CH-}; 3.05-2.92 (м, 4H); 2.11 (м, 2H) {-CH₂-}; 2.34 (с); 2.32 (с); 2.26 (с); 2.19 (с); 2.16 (с) {9H, -CH₃}; 1.44 (с); 1.42 (с) {18H, C-C(CH₃)₃}; 0.91 (с, 9H, Si-C(CH₃)₃); -0.14 (с); -0.17 (с); -0.22 (с); -0.29 (с); -0.32 (с); -0.33 (с); -0.36 (с) {12H, -OSi(CH₃)₂-}.

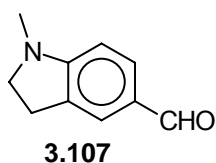


μ-{Бис{[η⁵-4-(4-*трет*-бутилфенил)-2,6-диметил-1*H*-инден-1,5-диyl]окси})бис[*трет*-бутил(диметил)силан]диметилсиландиил} дихлороцирконий (IV) (3.105). Синтез комплекса проведен по методике, использованной для получения **3.95**. Продукт был получен в виде смеси диастереомерных форм низкотемпературной кристаллизацией из пентана. Разделение форм из-за высокой растворимости не представляется возможным. Выход 10%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): *рац*-форма: 7.60-7.38 (group, 10H, C_{Ar}-H); 6.72 (с, 2H, H of C₅ rings); 2.26 (с, 6H); 2.14 (с, 6H) {C-CH₃}; 1.33 (с, 18H, C-C(CH₃)₃); 1.25 (с, 6H, bridged -Si(CH₃)₂-); 0.92 (с, 18H, Si-C(CH₃)₃); 0.00 (с, 6H); -0.70 (с, 6H) {-OSi(CH₃)₂-}. *мезо*-форма: 7.60-7.38 (group, 10H, C_{Ar}-H); 6.51 (с, 2H, H of C₅ rings); 2.33 (с, 6H); 2.18 (с, 6H) {C-CH₃}; 1.32 (с, 18H, C-C(CH₃)₃); 1.27 (с, 3H); 1.25 (с, 3H) {bridged -Si(CH₃)₂-}; 0.85 (с, 18H, Si-C(CH₃)₃); -0.32 (с, 6H); -0.61 (с, 6H) {-OSi(CH₃)₂-}.

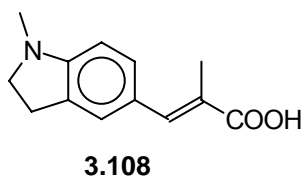
μ-{Бис{[η⁵-4-(4-*трет*-бутилфенил)-2,6-диметил-1*H*-инден-1,5-диyl]окси})бис[*трет*-бутил(диметил)силан]диметилсиландиил} дихлороцирконий (IV) (3.105). Синтез комплекса проведен по методике, использованной для получения **3.95**. Продукт был получен в виде смеси диастереомерных форм низкотемпературной кристаллизацией из пентана. Разделение форм из-за высокой растворимости не представляется возможным. Выход 10%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): *рац*-форма: 7.60-7.38 (group, 10H, C_{Ar}-H); 6.72 (с, 2H, H of C₅ rings); 2.26 (с, 6H); 2.14 (с, 6H) {C-CH₃}; 1.33 (с, 18H, C-C(CH₃)₃); 1.25 (с, 6H, bridged -Si(CH₃)₂-); 0.92 (с, 18H, Si-C(CH₃)₃); 0.00 (с, 6H); -0.70 (с, 6H) {-OSi(CH₃)₂-}. *мезо*-форма: 7.60-7.38 (group, 10H, C_{Ar}-H); 6.51 (с, 2H, H of C₅ rings); 2.33 (с, 6H); 2.18 (с, 6H) {C-CH₃}; 1.32 (с, 18H, C-C(CH₃)₃); 1.27 (с, 3H); 1.25 (с, 3H) {bridged -Si(CH₃)₂-}; 0.85 (с, 18H, Si-C(CH₃)₃); -0.32 (с, 6H); -0.61 (с, 6H) {-OSi(CH₃)₂-}.



μ -{[η^5 -*трет*-Бутил(диметил)силил]окси}-4-(4-*трет*-бутилфенил)-2,6-диметил-1*H*-инден-1-ил][η^5 -4-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсиландиил} дихлороцирконий (IV) (3.106). Синтез комплекса проведен по методике, использованной для получения 3.95. Выход *рац*-формы 24%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 7.60-7.38 (group, 10H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 6.75 (с, 1H); 6.69 (с, 1H) {H of C_5 rings}; 3.03-2.80 (группа м, 4H); 2.0 (м, 2H) {- CH_2 -}; 2.26 (с, 3H); 2.19 (с, 3H); 2.18 (с, 3H) { C-CH_3 }; 1.36 (с, 9H); 1.33 (с, 9H) { $\text{C-C(CH}_3)_3$ }; 1.30 (с, 3H); 1.29 (с, 3H) {bridged - $\text{Si(CH}_3)_2$ -}; 0.93 (с, 9H, $\text{Si-C(CH}_3)_3$); 0.00 (с, 3H); -0.73 (с, 3H) {- $\text{OSi(CH}_3)_2$ -}.

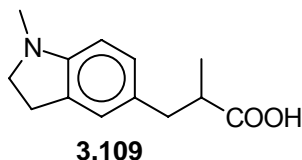


1-Метилиндолин-5-карбальдегид (3.107). POCl_3 (36.7 мл) прибавили при 0 °C к хорошо перемешиваемому раствору 1-метилиндолина (53.3 г, 0.4 моль) в DMF (100 мл). По окончании прибавления смест нагрели до 80 °C, перемешивали при этой температуре 3 часа, охладили, обработали водой, нейтрализовали NaOH и проэкстрагировали CHCl_3 (4×100 мл). Объединенные органические фракции высушили над MgSO_4 , упарили при пониженном давлении, остаток перегнали в вакууме (т. кип. 128-130 °C / 0.8 мм. рт. ст.). Выход 49.6 г (77%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 9.65 (с, 1H, -CHO); 7.54 (д, 1H); 7.51 (с, 1H); 6.35 (д, 1H) { $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ }; 3.52 (т, 2H); 2.98 (т, 2H) {- CH_2 -}; 2.85 (с, 3H, - CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 189.4; 157.6; 130.0; 127.1; 126.1; 125.6; 123.8; 54.3; 33.4; 26.9.



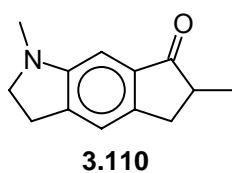
3-Метил-4-(1-метил-2,3-дигидро-1*H*-индол-5-ил)-3-бутеновая кислота (3.108). Раствор этилового эфира 2-(диэтоксифосфанил)пропионовой кислоты (101.8 г, 0.43 моль) в THF (50 мл) прибавили при интенсивном перемешивании к суспензии NaN (18 г, 60% в масле, 0.45 моль) в THF (180 мл). Полученную смесь перемешивали 5 часов, охладили до 0 °C, и прибавили 3.107 (64.4 г, 0.4 моль). Через 16 часов перемешивания к смеси прибавили 10% водн. NH_4Cl (200 мл), полученную смесь проэкстрагировали бензолом (4×100 мл), объединенные органические фракции промыли водой и упарили. Остаток растворили в этаноле (250 мл), прибавили раствор NaOH (40 г, в минимальном объеме воды), полученную смесь кипятили 4 часа, охладили, обработали водой (700 мл), промыли бензолом (2×100 мл). Затем к водной фазе прибавили уксусную кислоту до pH 5, образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и высушили. Выход 60 г (69%). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , 20 °C, δ , м. д.): 7.48 (с, 1H); 7.20 (с, 1H); 7.17 (д, 1H); 6.49 (д, 1H) {- CH= }; 3.32 (т, 2H); 2.89 (т, 2H) {- CH_2 -}; 2.73 (с,

3H); 2.02 (с, 3H) {-CH₃}.



3-Метил-4-(1-метил-2,3-дигидро-1H-индол-5-ил)бутановая кислота (3.109). Никель Ренея (1 г) прибавили к раствору **3.108** (60 г, 0.28 моль) в 10% водн. NaOH (250 мл). Смесь нагрели до 90 °С, прибавили гидразин гидрат (25 г). Через 4 часа перемешивания смесь охладил, про-

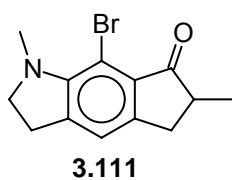
фильтровали, прибавили HCl (до pH 6), проэкстрагировали CH₂Cl₂ (4×100 мл). Объединенные органические фазы высушили над MgSO₄, упарили. Выход 51 г (84%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 6.92 (с, 1H); 6.90 (д, 1H); 6.44 (с, 1H) {C_{Ar}-H}; 3.28 (т, 2H); 2.91 (т, 2H) {-CH₂-}; 3.00 (м, 1H); 2.70 (м, 1H); 2.57 (м, 1H) {>CHCH₂-}; 2.74 (с, 3H, N-CH₃); 1.16 (д, 3H, C-CH₃).



1,6-Диметил-2,3,5,6-тетрагидроциклопента[f]индол-7(1H)-он (3.110).

3.109 (50 г, 0.23 моль) растворили при перемешивании в нагретой до 180-190 °С смеси NaCl (180 г) и AlCl₃ (360 г) melt. Через 2 часа перемешивания смесь охладил, перенес в 1 л HCl со льдом, обработали NaOH (до pH 10-

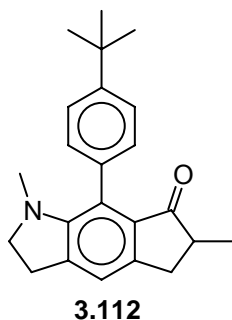
11) и проэкстрагировали CH₂Cl₂ (4×100 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO₄, упарили. Выход 14 г (31%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.11 (с, 1H); 6.72 (с, 1H) {C_{Ar}-H}; 3.38 (т, 2H); 3.01 (т, 2H) {-CH₂-}; 3.27 (м, 1H); 2.73 (м, 1H); 2.61 (м, 1H) {>CHCH₂-}; 2.79 (с, 3H, N-CH₃); 1.30 (д, 3H, C-CH₃).



8-Бром-1,6-диметил-2,3,5,6-тетрагидроциклопента[f]индол-7(1H)-он

(3.111). Бром (3.57 г) прибавили к смеси **3.110** (14 г, 70 ммоль), NaOAc (11.4 г), CH₂Cl₂ (50 мл) и H₂O (40 мл). Через 16 часов перемешивания органический слой отделили, водный проэкстрагировали CH₂Cl₂ (2×20 мл). Объеди-

ненные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO₄, упарили. Выход 15 г (77%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.02 (с, 1H) {C_{Ar}-H}; 3.44 (м, 2H); 2.99 (т, 2H) {-CH₂-}; 3.18 (с, 3H, N-CH₃); 3.14 (м, 1H); 2.68 (м, 1H); 2.50 (м, 1H) {>CHCH₂-}; 1.28 (д, 3H, C-CH₃).

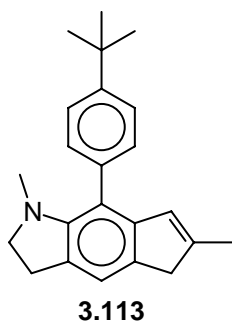


8-(4-*tert*-Бутилфенил)-1,6-диметил-2,3,5,6-

тетрагидроциклопента[f]индол-7(1H)-он (3.112). Смесь **3.111** (15 г, 54 ммоль), Na[B(*tert*-BuC₆H₄)₄] (10.3 г, 20 ммоль), K₂CO₃ (15 г, 108 ммоль), Pd(OAc)₂ (0.2 г), P(*o*-Tol)₃ (0.4 г), DME (200 мл) и воды (50 мл) кипятили 4 часа. Затем прибавили дополнительно Pd(OAc)₂ (0.1 г), P(*o*-Tol)₃ (0.2 г), смесь кипятили еще 4 часа, охладил, добавили воду (700 мл), проэкстраги-

ровали бензолом (4×100 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, высушили над MgSO₄, упарили. Остаток очистили колоночной хроматографией (силикагель 60, гексан - этилацетат 5:1), получив 9.5 г (53%) продукта в виде медленно кристаллизующегося желтого масла. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.41 (м, 2H), 7.24 (м,

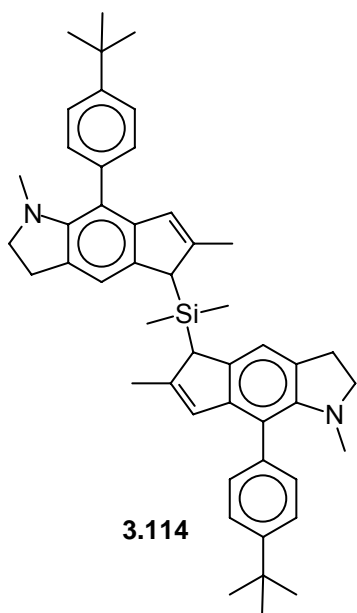
2H), 7.15 (с, 1H), 3.33 (м, 2H), 3.25 (м, 1H), 3.03 (т, 2H), 2.60 (м, 2H), 2.18 (с, 3H), 1.38 (с, 9H), 1.23 (д, 3H).



8-(4-*tert*-Бутилфенил)-1,6-диметил-1,2,3,5-

тетрагидроциклопента[fl]индол (3.113). Смесь **3.112** (9.5 г, 28.5 ммоль) и NaBH₄ (0.55 г, 14 ммоль) в EtOH (60 мл) кипятили 2 часа. После охлаждения прибавили воду (200 мл) и AcOH (4 мл), образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и высушили. Прибавили бензол (100 мл) и TsOH (5 г), кипятити 2 часа, охладили, промыли водн. NaHCO₃, высушили над MgSO₄, пропустили через слой силикагеля и упарили. Выход 5.08 г

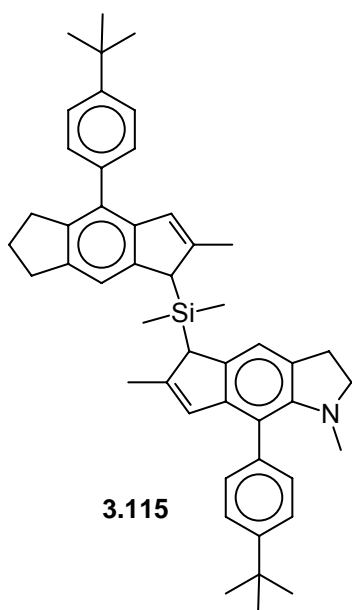
(57%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.46 (м, 2H), 7.39 (м, 2H), 7.17 (с, 1H), 6.28 (с, 1H), 3.40 (т, 2H), 3.31 (с, 2H), 3.06 (т, 2H), 2.33 (с, 3H), 2.09 (с, 3H), 1.41 (с, 9H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 149.7, 145.7, 145.1, 129.6, 128.5, 128.3, 127.8, 126.3, 126.3, 124.9, 124.9, 118.9, 58.1, 42.5, 40.9, 34.5, 31.4, 28.5, 16.8.



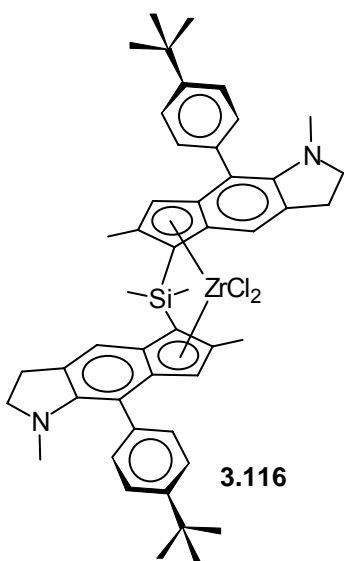
8-(4-*tert*-Бутилфенил)-5-[[8-(4-*tert*-бутилфенил)-1,6-диметил-1,2,3,5-тетрагидроциклопента[fl]индол-5-ил](диметилсилил)-1,6-диметил-1,2,3,5-

тетрагидроциклопента[fl]индол (3.114). n-BuLi (2.5 M, 10 мл, 25 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **3.113** (7.72 г, 24.3 ммоль) в Et₂O (100 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до -60 °С, прибавили CuCN (65 мг, 0.73 ммоль) и SiMe₂Cl₂ (1.5 мл, 2.4 ммоль, в 50 мл Et₂O). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, прибавили воду (3 мл), бензол (100 мл) и Na₂SO₄ (5 г), органическую фазу отделили, пропустили через слой силикагеля, упарили, остаток высушили в вакууме. Спектр ЯМР ¹H

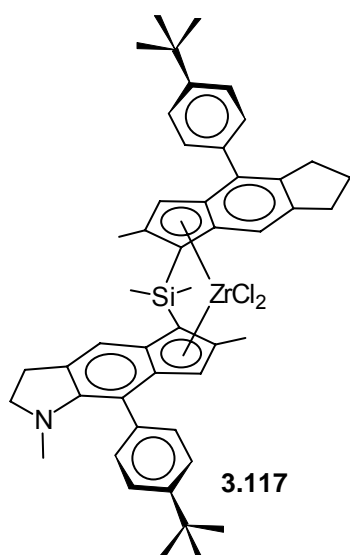
(CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.47-7.17 (группа сигналов, 10H, C_{Ar}-H); 6.44 (уш. с); 6.40 (уш. с) {2H, -CH=}; 3.73 (с); 3.72 (с) {2H, >CH-}; 3.32 (м, 4H); 3.04 (м, 4H) {-CH₂-}; 2.32 (с); 2.31 (с) {12H, -C-CH₃}; 1.44 (с, 18H, -C(CH₃)₃); -0.16 (с); -0.18 (с) {6H, Si-CH₃}.



8-(4-*tert*-Бутилфенил)-5-[[4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил](диметил)силил]-1,6-диметил-1,2,3,5-тетрагидроциклопента[*f*]индол (3.115). *n*-BuLi (2.5 М, 4.5 мл, 11.4 ммоль) прибавили к охлажденному до -40 °С раствору **3.113** (3.5 г, 11 ммоль) в Et₂O (50 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 3 часа, охладили до -60 °С, прибавили CuCN (30 мг, 0.33 ммоль) и [4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил](хлоро)диметилсилан (11 ммоль) в Et₂O (10 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 16 часов, прибавили воду (3 мл), бензол (100 мл) и Na₂SO₄ (5 г), органическую фазу отделили, пропустили через слой силикагеля, упарили, остаток высушили в вакууме. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.51-7.35 (группа сигналов, 10H, C_{Ar}-H); 6.64 (уш. с); 6.61 (уш. с); 6.59 (уш. с) {2H, -CH=}; 3.75 (уш. с); 3.73 (уш. с) {2H, >CH-}; 3.05-2.80 (м); 2.10 (м) {10H, -CH₂-}; 2.34 (с); 2.32 (с); 2.26 (с); 2.19 (с) {9H, -C-CH₃}; 1.44 (с); 1.42 (с); 0.91 (с) {18H, -C(CH₃)₃}; -0.17 (с); -0.22 (с); -0.32 (с); -0.33 (с) {6H, Si-CH₃}.



μ-Бис{[η⁵-8-(4-*tert*-бутилфенил)-1,6-диметил-1,2,3,5-тетрагидроциклопента[*f*]индол-5-ил] диметилсиландиил} ди-хлороцирконий (IV) (3.116). Синтез комплекса проведен по методике, использованной для получения **3.95**. Продукт (красный порошок) получен кристаллизацией из пентана. Выход 10%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20 °С, δ, м. д.): 7.55-7.35 (broad and м, 8H); 7.18 (уш. с, 2H) {C_{Ar}-H}; 6.39 (с, 2H, C₅ rings); 3.49 (м, 4H); 3.06 (м, 4H); {-CH₂-}; 2.36 (уш. с, 6H); 2.10 (с, 6H) {C-CH₃}; 1.34 (с, 18H, -C(CH₃)₃); 1.22 (с, 3H, Si-CH₃).



μ -{[η^5 -8-(4-*tert*-Бутилфенил)-1,6-диметил-1,2,3,5-тетрагидроциклопента[*f*]индол-5-ил][η^5 -4-(4-*tert*-бутилфенил)-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1-ил]диметилсиландиил} дихлороцирконий (IV) (3.117). Синтез комплекса проведен по методике, использованной для получения 3.95. Выход 13%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20 °C, δ , м. д.): 7.55-7.35 (м, 9H); 7.16 (уш. с, 1H); 6.75 (с, 1H); 6.33 (с, 1H) { $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ }; 3.10-2.80 (группа м, 8H); 1.97 (м, 2H) {- CH_2 -}; 2.34 (уш. с, 3H); 2.15 (уш. с, 3H) { C-CH_3 }; 1.34 (с, 9H); 1.31 (с, 9H) {- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ }; 1.28 (с, 3H); 1.23 (с, 3H) { Si-CH_3 }.

2. Исследование каталитических свойств металоценов.

Эксперименты по полимеризации и исследования полимеров были выполнены в исследовательских центрах компании Basell Polyolefins в Ферраре (Италия) и Франкфурте (Германия).

Металоцены с одночленными углеродными мостиками.

Эксперименты по полимеризации проводили в 1 л автоклаве, изготовленном из нержавеющей стали и снабженном термостатом и механической мешалкой (трехлопастной пропеллер, частота перемешивания 800 об/мин). Перед проведением реакций автоклав обрабатывали раствором триэтилалюминия. В автоклав помещали 400 мл жидкого пропилена, охлаждали до 2-5 °C, и добавляли раствор катализатора (приготовлен добавлением металоцена и MAO к 10 мл толуола и перемешиванием в течение 10 минут). Затем автоклав быстро нагревали до температуры проведения полимеризации (1-5 минут), реакцию останавливали добавлением CO через 1 час. Полимер получали удалением мономера и высушиванием остатка при 60 °C.

Спектры ЯМР полимеров регистрировали с использованием спектрометра Bruker DPX-400 при 120 °C (растворы 50-100 мг полимеров в 1,2-дихлорбензоле- d_4). ^1H ЯМР: 45° импульс с задержкой 5 секунд, 256 или 512 проходов. ^{13}C ЯМР: 90° импульс, с задержкой 12 секунд, 3000 проходов. анализ микроструктуры проводили в соответствии с опубликованной методикой [65].

Дополнительные данные по полимеризации с использованием бис-инденильных комплексов 1.63 и 1.64 приведены в таблицах Э1 и Э2.

Таблица Э1. Полимеризация пропилена в присутствии 1.63/MAO в жидком мономере при различных температурах

Zr	T_p (°C)	Активность	M_v	Т. пл.	<i>mmmm</i>
----	------------	------------	-------	--------	-------------

(μmol)		(г РР/ммоль Zr · ч)		(°C)	(%)
0.18	70	110 000	25 300	142	91.25
0.37	60	160 600	65 400	148	93.06
0.18	50	124 600	89 400	152	94.80
0.37	40	112 400	130 800	156	95.52
0.37	30	68 800	210 100	157	96.78
0.37	20	32 000	410 400	158	96.89

Al/Zr 8000. M_v вычислено из экспериментально определенной характеристической вязкости (η_{THN} , 135 °C) с использованием $[\eta] = K(M_v)^\alpha$ где $K = 1.93 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0.74$.

Таблица Э2. Полимеризация пропилена в присутствии **1.64/MAO**в жидком мономере при различных температурах

Zr (μmol)	T_p (°C)	Активность (г РР/ммоль Zr · ч)	M_v	Т. пл. (°C)	<i>mmmm</i> (%)
0.52	70	43 600	44 300	127	80.68
0.52	60	59 400	65 800	130	83.37
0.87	50	73 600	70 900	135	85.91
6.93	40	14 200	73 500	139	86.32
0.87	30	39 000	121 900	145	88.16
6.93	20	9 600	120 400	146	89.52

Al/Zr 3000. M_v вычислено из экспериментально определенной характеристической вязкости (η_{THN} , 135 °C) с использованием $[\eta] = K(M_v)^\alpha$ где $K = 1.93 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0.74$.

Бензиденильные комплексы 2.115 и 2.116.

Катализатор готовили растворением определенного количества металлоцена в 5 мл толуола, содержащего рассчитанное количество MAO. Соотношение Al/Zr = 500. Перед внесением в автоклав смесь перемешивали 10 минут при комнатной температуре. Для полимеризации использовани 2.4 л стальной реактор, в который помещали 2 ммоль раствора ТИБА в гексане и 700 г пропилена. Автоклав термостатировали при 70 °C и быстро вводили раствор катализатора. Через 1 час полимеризацию прекращали введением CO.

C₁-симметричные инденил-тетрагидроиндаценильные комплексы 3.38, 3.39, 3.41, и 3.42.

Катализаторы готовили прибавлением 0.206 ммоль цирконоцена к 43.3 ммоль раствора MAO в толуоле, полученные смеси перемешивали 16 часов при комнатной температуре, при-

бавляли 10.9 мл толуола. Полученный раствор при интенсивном перемешивании прибавляли к 10 г силикагеля (Sylopol 948, производитель Grace-Davison), предварительно высушенного в течение 6 часов при 600 °С. Через 10 минут растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток сушили в вакууме (0.01 мм. рт. ст.).

Гомополимеризация пропилена в присутствии суппортированных катализаторов. Эксперимент проводили в предварительно продутом азотом стальном реакторе объемом 10 литров. В реактор поместили 3.5 кг жидкого пропилена и 8 мл 20% раствора триэтилалюминия, смесь перемешивали в течение 15 минут при 30 °С. При проведении полимеризации в присутствии водорода, последний вводили в количестве 0.5 л на 1 л жидкого мономера. Полимеризацию останавливали, открывая сообщение реактора с воздухом. Полимеры сушили 16 часов под уменьшенным давлением.

Суспензию катализатора в 20 мл растворителя Eххsol быстро ввели в реактор при интенсивном перемешивании (температура 30 °С), затем реактор быстро нагрели до 65 °С и продолжали перемешивание при этой температуре в течение 60 минут.

Сополимеризация пропилена и этилена в присутствии суппортированных катализаторов. Эксперимент проводили аналогично, сразу после введения катализатора прибавляли этилен (160 г), и затем нагревали до 65 °С и продолжали перемешивание при этой температуре в течение 60 минут, поддерживая постоянное давление 32 атм добавлением этилена.

Гомогенная полимеризация пропилена в присутствии 3.42. Эксперимент проводили в стальном реакторе объемом 1 л, снабженном масляной циркуляционной рубашкой с термостатом. Реактор предварительно продували током сухого азота при 110 °С в течение 1 часа, охлаждали до 25 °С, добавляли 2-4 мл 1М раствора триизобутилалюминия и 250 г жидкого пропилена. Полученную смесь нагревали до температуры полимеризации при перемешивании, на этой стадии при необходимости вводили водород. При достижении температуры полимеризации, к смеси прибавляли раствор катализатора в толуоле (приготовлен предварительно, за 10 минут, растворением металлоцена в MAO) и 50 г жидкого пропилена. Полимеризацию останавливали, открывая сообщение реактора с воздухом.

Анализ полимеров. Определение температуры плавления. Т. пл. определяли методом ДСК в соответствии с ISO 3146 (первая фаза нагрева: скорость 20 °С / мин, нагрев до 200 °С; динамическая кристаллизация скорость 20 °С / мин, охлаждение до 25 °С; вторая фаза нагрева: скорость 20 °С / мин, нагрев до 200 °С). В качестве температуры плавления выбирали температуру, соответствующую максимуму кривой энтальпия - температура для второй фазы нагрева. **Гель-проникающая хроматография:** анализ проводили на приборе Waters 150С при 145 °С с использованием 1,2,4-трихлорбензола в качестве элюента. Для калибровки колонны использо-

вали полистирольный стандарт ($100 - 10^7$ г/моль). **Определение характеристической вязкости (I.V.):** использовали прибор Ubbelohde PVS 1 (S 5, 135 °С, декалин). Образцы готовили растворением 20 мг полимера в 20 мл декалина при 135 °С в течение 2 часов. *Анализ микро-структуры с использованием спектроскопии ЯМР ^{13}C .* ^{13}C -ЯМР спектры полимеров регистрировали на приборе DPX-400 (100.61 МГц) при 120 °С. В качестве стандарта использовали пик mmmm пентад (21.8 м.д.). Образцы готовили растворением в 1,1,2,2-тетрахлорэтано- d_2 при 120 °С (концентрация 8%). Импульс 90°, задержка между импульсами 12 секунд, число прохождений - 2500. Отнесение сигналов в спектре проводили в соответствии с [396]. Содержание 2,1[E] и 3,1 [H] ошибок определяли из: $[E] = 100 (E9 / S[\text{CH}_2])$, $[H] = 100 (0.5 \text{H}2 / S[\text{CH}_2])$, где E9 - пик при 42.14 м. д., H2 - пик при 30.82 м. д. и S[CH₂] - сумма пиков, соответствующих -CH₂-группам. Содержание этилена в сополимере определяли, анализируя спектры ИК фурье тонких пленок, сопоставляя с набором стандартов с содержанием этиленовых фрагментов 1-6%.

C₂-симметричный бис-тетрагидроиндаценильный комплекс 3.52.

Гомополимеризация пропилена. 3.52 (0.206 ммоль) прибавили при комнатной температуре к 4.33 ммоль MAO (30% раствор в толуоле). Раствор выдержали 16 часов при комнатной температуре, разбавили толуолом (10.9 мл). Полученный раствор аккуратно прибавили к силикагелю (Sylorol 948, предварительно высушен при 600 °С), обращая особое внимание на равномерность смешивания. Через 10 минут растворитель удалили при пониженном давлении, остаток высушили в вакууме. Полимеризацию проводили по методике, использованной для **3.38, 3.39, 3.41 и 3.42.**

Полимеризацию в присутствии водорода проводили по аналогичной методике.

Сравнительная двухстадийная полимеризация в присутствии 3.52 и 3.LXIII. а) Подготовка катализатора. Толуол (30 мл) и SiO₂ (6.3 г) поместили в круглодонную колбу, снабженную эффективной мешалкой. Раствор MAO (15.1 мл) медленно прибавили при охлаждении до 0 °С, смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа. Осадок отфильтровали, суспендировали в 20 мл толуола, перемешивали 15 минут, отфильтровали. Затем снова суспендировали в 20 мл толуола, нагрели при перемешивании до 80 °С, отфильтровали через 30 минут, вновь суспендировали в толуоле (20 мл), охладили до 15 °С и прибавили раствор 0.25 ммоль металлоцена (40 μмоль/г суппорта) в 2 мл MAO и 2 мл толуола. Полученную смесь перемешивали 1 час при 15 °С, нагрели до 40 °С, перемешивали 2 часа. Полученный осадок отфильтровали, промыли 3 порциями (по 20 мл) нагретого до 60 °С толуола, отфильтровали и высушили в вакууме до постоянного веса. б) *Полимеризация, стадия А.* Автоклав емкостью 2.5 л, предварительно выдержанный в течение 16 часов в атмосфере азота, обработали 2 ммоль триэтилалюминий (10% раствор в гексане) и заполнили пропиленом (до избыточного

давления 0.5 атм). В реактор ввели пропилен (252 г), охладили до 0 °С, внесли катализатор. Преполимеризацию проводили в течение 5 минут при 30 °С, затем подняли температуру до 70 °С (в течение 10 минут), параллельно добавив 59 мл (2.63 ммоль) водорода. Полимеризацию проводили под давлением 30 атм до полного поглощения пропилена (падение давления в реакторе). По окончании стадии, давление в системе сбросили до избыточного 0.1 атм, охладили до 30 °С. *в) Сополимеризация, стадия Б.* Смесь этилена и пропилена (30% мол. этилена) ввели в реактор до давления 21 атм, затем нагрели до 60 °С, и поддерживали давление постоянным до поглощения 232 г смеси мономеров. Реактор открыли, охладили до комнатной температуры. Полученный полимер высушили под уменьшенным давлением и температуре 60 °С, проэкстрагировали ксилолом при 25 °С, разделив таким образом полипропилен и сополимер.

Сополимеризация этилена и пропилена в присутствии 3.52 при различном соотношении мономеров. *а) Стадия А.* В автоклав объемом 11.7 л, заполненный азотом, поместили 8 мл раствора триизобутилалюминия (20%), ввели 550 г пропилена и 70 мг водорода. Затем внесли катализатор и дополнительно 150 г пропилена. Температуру увеличили до 40 °С в течение 2-3 минут, вели полимеризацию в течение 5 минут. *б) Стадия Б.* По окончании стадии преполимеризации, мономер полностью удалили, и заполнили реактор смесью этилена и пропилена, затем подняли температуру до 60 °С в течение 10 минут, достигнув давления 21 атм. *Стадия В.* Смесь пропилена и этилена продолжали подавать, поддерживая постоянным давление 21 атм, в течение 60 минут. Затем реактор открыли и охладили до комнатной температуры, полимер высушили под уменьшенным давлением и температуре 60 °С. Полученный полимер проэкстрагировали ксилолом, выделив этилен-пропиленовый сополимер.

Анализ полимеров. *Определение характеристической вязкости* - см. стр 342. Для этилен-пропиленовых сополимеров характеристическую вязкость определяли для растворов в тетрагидронафталине, приготовленных при 135 °С. *Определение ксил-растворимой фракции:* 2.5 г полимера растворяли в 250 мл ксилола в течение 30 минут при температуре 135 °С, затем раствор охладили до 25 °С, перемешивали 30 минут, отфильтровали образовавшийся полимер. Маточный раствор упарили в токе азота, остаток высушили в вакууме. *Температура плавления.* Калориметрические измерения проводили, используя дифференциальный сканирующий калориметр DSC Mettler, откалиброванный по In и Sn. Выполнение эксперимента аналогично описанному на стр. 342. При анализе методом *гель-проникающей хроматографии* использовали полипропиленовые стандарты.

Бис-метоксиинденильный комплекс 3.63, сравнение с бис-инденильными комплексами Шпалека 3.I и 3.LXIII.

Приготовление катализаторов. Все растворы катализаторов приготовлены в соответствии с: Al/Zr мольное соотношение = 600 - 800, MAO/TIBA = 2, общая концентрация цирконоцена ~0.5-1 г/л. *Катализатор 3.I.* 39.1 мл раствора TIBA в изододекане (90 г/л) смешали с 7.4 мл MAO в толуоле (30% 35.5 ммоль). Раствор перемешивали 1 час при комнатной температуре и перенесли в 50 мл сосуд Шленка, содержащий **3.I** (55.8 мг, 40.2 мкмоль). Полученную смесь разбавили 9.8 мл изододекана, получив оранжевый раствор. Концентрация металлоцена составила 0.99 г/л. *Каталитическая система 3.63а.* Приготовлена с использованием 32.2 мл раствора TIBA в изододекане, 6.1 мл раствора MAO в толуоле (29 ммоль), и **3.63** (58.5 мг, 73 мкмоль). Полученный раствор разбавили 8.2 мл изододекана, получив раствор с концентрацией 1.26 г/л. От небольшого количества осадка раствор отделили декантацией. *Каталитическая система 3.63б.* Приготовлена с использованием 13.7 мл раствора TIBA в циклогексане, 3.3 мл MAO в толуоле (15.6 ммоль), и **3.63** (46.9 мг, 58.5 мкмоль). Полученный раствор разбавили 18.7 мл циклогексана, получив оранжевый раствор с финальной концентрацией металлоцена 1.313 г/л. *Каталитическая система 3.63в.* Приготовлена с использованием 14.5 мл раствора TIBA в изододекане (110 г/л), 3.4 мл MAO в толуоле (16.1 mmol), и **3.63** (24.2 мг, 30 мкмоль). Полученную смесь разбавили 18.6 мл изододекана, получив светло-оранжевый раствор с концентрацией 0.663 г/л. *Каталитическая система 3.LXIII.* Приготовлена с использованием 13.5 мл раствора TIBA в циклогексане, 3.2 мл MAO в толуоле (15.3 mmol), и **3.LXIII** (28.4 мг, 38.3 мкмоль). Полученный раствор разбавили 7.7 мл циклогексана, получив темно-красный раствор с финальной концентрацией металлоцена 1.165 г/л.

Проведение полимеризации. *Полимеризация пропилена. Каталитическая система 3.I.* Стальной автоклав объемом 4.4 л, снабженный механической мешалкой и соединенный с термостатом, промыли раствором TIBA в гексане и высушили при 50 °С в токе азота. В автоклав помеатили 6 ммоль TIBA (100 г/л раствор в гексане), 629 г циклогексана и 732 г пропилена. Автоклав термостатировали при 100 °С (давление 30.5 атм), и прибавили 5 мл каталитической системы **3.I** с использованием 4 мл циклогексана. Пропилен подавали в автоклав в течение 30 минут, поддерживая давление постоянным (введено 44 г). Затем давление снизили до 20 атм, и открыли нижний вентиль автоклава, сообщающийся с баком, содержащим нагретую до 70 °С воду. Нагревание отключили, пропустили ток азота, охладили до комнатной температуры. Полимер собрали и высушили под уменьшенным давлением при 70 °С.

Аналогичный эксперимент был проведен с 693 г циклогексана и 677 г пропилена при 120 °С и 36 атм. Дополнительно было поглощено 19.6 г пропилена.

Полимеризация пропилена. Каталитическая система 3.63а. Эксперимент проводили аналогично, с загрузкой 732 г циклогексана и 820 г пропилена, давление при 100 °С составило 32

атм. 4 мл каталитической системы **3.63а** ввели с использованием 4 мл циклогексана. Пропилен подавали в автоклав в течение 30 минут, поддерживая давление постоянным (введено 14 г). Процедура по выделению аналогична описанной выше.

Аналогичный эксперимент был проведен с 693 г циклогексана и 677 г пропилена при 120 °С и 36 атм. Ввели 2.5 мл каталитической системы **3.63а** (1.26 мг металлоцена/мл) с использованием 4 мл циклогексана. Пропилен подавали в автоклав в течение 30 минут, поддерживая давление постоянным (введено 16 г). Процедура по выделению аналогична описанной выше.

Этилен/пропиленовая сополимеризация. Каталитическая система 3.63б. В автоклав загрузили 945 г циклогексана, 118 г этилена и 172 г пропилена при 100 °С (31 атм), с добавлением 300 мл (н. у.) водорода, затем прибавили 0.8 мл каталитической системы **3.63б**, разбавленной 5 мл циклогексана. В ходе полимеризации прибавляли смесь этилена и пропилена (70/30 % по весу) в течение 30 минут, поддерживая давление 31 атм, суммарно прибавили 65.5 г этилена и 28 г пропилена.

Этилен/пропиленовая сополимеризация. Каталитическая система 3.63в. Загрузили 716 г циклогексана, 61 г этилена и 631 г пропилена, полученную смесь нагрели до 100 °С (36 атм), прибавили 2 мл каталитической системы **3.63в** с использованием 4 мл циклогексана. В процессе реакции прибавляли смесь этилена и пропилена (17/83 % по массе), поддерживая давление постоянным. Через 30 минут процесс прекратили (поглощено 26 г этилена и 126 г пропилена).

Этилен/пропиленовая сополимеризация. Каталитическая система 3.LXIII. Загрузили 1000 г циклогексана, 142.5 г этилена и 137 г пропилена, полученную смесь нагрели до 100 °С (33 атм), прибавили 3 мл каталитической системы **3.LXIII** с использованием 5 мл циклогексана. В ходе полимеризации прибавляли смесь этилена и пропилена (70/30 % по весу) в течение 30 минут, поддерживая давление 31 атм, суммарно прибавили 48 г этилена и 20.9 г пропилена.

Анализ полимеров. . *Определение характеристической вязкости и температуры плавления* - см. стр 342. *Гель-проникающая хроматография:* анализ проводили на приборе Waters 150С при 135 °С с использованием 1,2,4-трихлорбензола в качестве элюента. *¹³С ЯМР спектроскопия.* Образцы готовили растворением в 1,1,2,2-тетрахлорэтано-d₂ при 120 °С (концентрация 8%). Спектры регистрировали при 120 °С на приборе Bruker DPX400 (100.61 МГц). В случае изотактического полипропилена, в качестве внутреннего стандарта использовали *ttttt* пик при 21.8 и. д., распределение пентад и количество региодефектов анализировали в соответствии с [38]. Для этилен-пропиленовых сополимеров, использовали импульс 90°, задержку между импульсами 12 секунд, число проходов - 1500. Отнесение пиков - в соответствии с работами [483, 484], распределение триад и композиционный состав анализировали в соответствии с [485].

Список литературы.

1. **Chum, P. S.** Olefin polymer technologies - History and recent progress at The Dow Chemical Company [текст] / P. S. Chum, K. W. Swogger // Progress Polym. Sci. - 2008. - V. 33. - P. 797-819.
2. **Alt, H. G.** Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization.[текст] / H. G. Alt, A. Koppl // Chem. Rev. - 2000 - V. 100. - № 4. - p. 1205-1221.
3. **Пат. США US2924593**, МПК C08F10/001960. Polymerization of ethylene using as a catalyst the product formed by mixing a bis(cyclopentadienyl) zirconium salt with an alkyl metallic compound [текст] / Breslow, D. S. (США); заявитель HERCULES POWDER CO LTD; заявл. 23.08.1956 ; опубл. 09.02.1960. - 2 с. : илл.
4. **Long, W. P.** Der Einfluß von Wasser auf die katalytische Aktivität von Bis(π -cyclopentadienyl)titanidchlorid-Dimethylaluminiumchlorid zur Polymerisation von Äthylen [текст] / W. P. Long, D. S. Breslow // Liebigs Ann. Chem. - 1975. - № 3. - S. 463-469.
5. **Sinn, H.** Ziegler-Natta Catalysis[текст] / H. Sinn, W. Kaminsky // Adv. Organomet. Chem. - 1980. - V. 18. - P. 99-149.
6. **Schnutenhaus, H.** 1,1'-Trimethylen-bis(η^5 -3-tert-butylcyclopentadienyl)titan (IV) chlorid, ein chirales ansa-titanocen derivat [текст] / H. Schnutenhaus, H. H. Brintzinger // Angew. Chem. - 1979. - B. 91. - № 10. - S. 837-838.
7. **Wild, F. R. W. P.** ansa-Metallocene derivatives. 4. Synthesis and molecular structure of a chiral ansa-titanocene derivatives with bridged tetrahydroindenyl ligands[текст] / F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger // J. Organomet. Chem. - 1982. - V. 232. - № 2. - P. 233-247.
8. **Collins, S.** X-ray structures of ethylenebis(tetrahydroindenyl)-titanium and -zirconium dichlorides: a revision [текст] / S. Collins, B. A. Kunz, N. J. Taylor, D. G. Ward // J. Organomet. Chem. - 1988. - V. 342 - № 1. - P. 21-29.
9. **Wild, F. R. W. P.** ansa-Metallocene derivatives. 7. Synthesis and crystal structure of a chiral ansa-zirconocene derivative with ethylene-bridged tetrahydroindenyl ligands [текст] / F. R. W. P. Wild, M. Wasiusonek, G. Huttner, H. H. Brintzinger // J. Organomet. Chem. - 1985. - V. 288 - № 1 - P. 63-67.
10. **Ewen, J. A.** Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerization with soluble group 4B metallocene/methylalumoxane catalysts [текст] / J. A. Ewen // J. Am. Chem. Soc. - 1984. - V. 106 - № 21 - P. 6355-6364.
11. **Пат. США US4522982**, МПК C08F110/06 (IPC1-7):C08F110/06; C08F4/64. Isotactic-stereoblock polymers of alpha-olefins and process for producing the same[текст] / Ewen, J. A.

(США); заявитель EXXON RESEARCH ENGINEERING CO; заявл. 06.06.1983 ; опубл.

11.06.1985. - 9 с. : илл.

12. **Ewen, J. A.** Crystal structure and stereospecific propylene polymerization with chiral hafnium metallocene catalysts [текст] / J. A. Ewen, L. Haspeslach, J. L. Atwood, H. Zhang // J. Am. Chem. Soc. - 1987. - V. 109 - № 21 - P. 6544-6545.
13. **Kaminsky, W.** Polymerization of propene and butene with a chiral zirconocene and methylalumoxane as cocatalyst [текст] / W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild // Angew. Chem. Int. Ed. - 1985. - V. 24. - № 6. - P. 507-508.
14. **Herrmann, W. A.** The first example of an ethylene-selective soluble Ziegler catalyst of the zirconocene class [текст] / W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter // Angew. Chem. Int. Ed. - 1989. - V. 28 - № 11. - P. 1511-1512.
15. **Spaleck, W.** Stereorigid metallocenes: correlations between structure and behaviour in homopolymerizations of propylene [текст] / W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter // New J. Chem. - 1990. - V. 14 - № 6-7. - P. 499-503.
16. **Yamazaki, H.** Excellent stereoregular isotactic polymerizations of propylene with C₂-symmetric silylene-bridged metallocene catalysts [текст] / H. Yamazaki, T. Mise, S. Miya // Chem. Lett. - 1989. - P. 1853-1856.
17. **Roll, W.** Stereo- und regioselektivitat von chiralen, alkylsubstituierten ansa-zirconocen-katalysatoren bei der methylalumoxan-aktivierten propen-polymerization [текст] / W. Roll, H. H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk // Angew. Chem. - 1990 - Bd. 102 - № 3. - S. 339-341.
18. **Ewen, J. A.** Syndiospecific propylene polymerization with group 4 metallocenes [текст] / J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara // J. Am. Chem. Soc. - 1988. - V. 110. - № 18 - P. 6255-6256.
19. **Ewen, J. A.** Symmetry rules and reaction mechanisms of Ziegler-Matta catalysts [текст] / J. A. Ewen // J. Mol. Catal., A: Chem. - 1998. - V. 128 - № 1-3 - P. 103-109.
20. **Bochmann, M.** The Chemistry of Catalyst Activation: The Case of Group 4 Polymerization Catalysts [текст] / M. Bochmann // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 21. - P. 4711-4740.
21. **Babushkin, D. E.** Mechanism of dimethylzirconocene activation with methylaluminoxane: NMR monitoring of intermediates at high Al/Zr ratios [текст] / D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi // Macromol. Chem. Phys. - 2000. - V. 201. - № 5. - P. 558-567.
22. **Tritto, I.** Dimethylzirconocene-Methylaluminoxane Catalyst for Olefin Polymerization: NMR Study of Reaction Equilibria [текст] / I. Tritto, R. Donetti, M. C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni // Macromolecules. - 1997. - V. 30. - № 5. - P. 1247-1252.

23. **Kaminsky, W.** New polymers by metallocene catalysis [текст] / W. Kaminsky // *Macromol. Chem. Phys.* - 1996. - V. 19. - № 12. - P. 3907-3945.
24. **Siedle, A. R.** Mechanism of olefin polymerization by a soluble zirconium catalyst [текст] / A. R. Siedle, W. M. Lamanna, R. A. Newmark, J. N. Schroepfer // *J. Mol. Catal. A: Chem.* - 1998. - V. 128 - № 1-3. - P. 257-271.
25. **Zakharov, V. A.** A DFT Quantum-Chemical Study of Ion-Pair Formation for the Catalyst $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$ [текст] / V. A. Zakharov, I. I. Zakharov // *Macromol. Theory Simul.* - 2002. - V. 11 - №. 3. - P. 352-358.
26. **Bryliakov, K. P.** ^1H -, ^{13}C -NMR and ethylene polymerization studies of zirconocene/MAO catalysts: effect of the ligand structure on the formation of active intermediates and polymerization kinetics [текст] / K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, D. V. Yudaev, V. A. Zakharov, H. H. Brintzinger, M. Ystenes, E. Rytter, E. P. Talsi // *J. Organomet. Chem.* - 2003. - V. 683. - № 1. - P. 92-102.
27. **Bryliakov, K. P.** Formation and Structures of Hafnocene Complexes in MAO- and $\text{Al-Bu}^i_3/\text{CPh}_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Activated Systems [текст] / K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, A. Z. Voskoboynikov, S. J. Lancaster, M. Bochmann // *Organometallics.* - 2008. - V. 27. - № 23. - P. 6333-6342.
28. **Chen, E. Y.-X.** "Double Activation" of Constrained Geometry and ansa-Metallocene Group 4 Metal Dialkyls: Synthesis, Structure, and Olefin Polymerization Study of Mono- and Dicationic Aluminate Complexes [текст] / E. Y.-X. Chen, W. J. Kruper, G. Roof, D. R. Wilson // *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - V. 123. - № 4. - P. 745-746.
29. **Cossee, P.** Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts [текст] / P. Cossee // *J. Catal.* - 1964. - V. 3. - № 1. - P. 80-88.
30. **Arlman, E. J.** Ziegler-Natta catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ [текст] / E. J. Arlman, P. Cossee // *J. Catal.* - 1964. - V. 3. - № 1. - P. 99-104.
31. **Green, M. L. H.** Some organic chemistry of molybdenum and related topics [текст] / M. L. H. Green // *Pure Appl. Chem.* - 1972. - V. 30. - № 3-4. - P. 373-388.
32. **Ivin, K. J.** Mechanism for the stereospecific polymerization of olefins by Ziegler-Natta catalysts [текст] / K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* - 1978. - № 14. - P. 604-605.
33. **Brookhart, M.** Carbon-hydrogen-transition metal bonds [текст] / M. Brookhart, M. L. H. Green // *J. Organomet. Chem.* - 1983. - V. 250. - № 1. - P. 395-408.
34. **Lohrenz, J. C. W.** A density functional study on the insertion mechanism and chain termination in Kaminsky-type catalysts; comparison of frontside and backside attack [текст] / J. C. W. Lohrenz, T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler // *J. Organomet. Chem.* - 1995. - V. 497. - № 1-2. - P. 91-104.

35. **Lohrenz, J. C. W.** A Density Functional Study on the origin of the propagation barrier in the homogeneous ethylene polymerization with Kaminsky-type catalysts [текст] / J. C. W. Lohrenz, T. K. Woo, T. Ziegler // *J. Am. Chem. Soc.* - 1995. - V. 117. - № 51. - P. 12793-12800.
36. **Rowley, C. N.** Counteranion Effects on the Zirconocene Polymerization Catalyst Olefin Complex from QM/MM Molecular Dynamics Simulations [текст] / C. N. Rowley, T. K. Woo // *Organometallics* - 2011. - V. 30. - № 8. - P. 2071-2074.
37. **Yoshida, T.** A combined ab initio MO-MM study on isotacticity control in propylene polymerization with silylene-bridged group 4 metallocenes. C₂ symmetrical and asymmetrical catalysis [текст] / T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma // *Organometallics*. - 1996. - V. 15. - № 2. - P. 766-777.
38. **Resconi, L.** Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts [текст] / L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi // *Chem. Rev.* - 2000. - V. 100. - № 4. - P. 1253-1346.
39. **Cossee, P.** On the reaction mechanism of the ethylene polymerization with heterogeneous ziegler-natta catalysts [текст] / P. Cossee // *Tetrahedron Lett.* - 1960. - V. 1. - № 38. - P. 12-16.
40. **Cossee, P.** The formation of isotactic polypropylene under the influence of ziegler-natta catalysts [текст] / P. Cossee // *Tetrahedron Lett.* - 1960. - V. 1. - № 38. - P. 17-21.
41. **Lee, J. W.** Chemical structure–stereospecificity relationship of internal donor in heterogeneous Ziegler–Natta catalyst for propylene polymerization by DFT and MM calculations [текст] / J. W. Lee, W. H. Jo // *J. Organomet. Chem.* - 2009. - V. 694. - № 19. - P. 3076-3083.
42. **Pino, P.** Asymmetric hydroooligomerization of propylene [текст] / P. Pino, P. Cioni, J. Wei // *J. Am. Chem. Soc.* - 1987. - V. 109. - № 20. - P. 6189-6191.
43. **Burger, B. J.** Ethylene Insertion and β -Hydrogen Elimination for Permethylscandocene Alkyl Complexes. A Study of the Chain Propagation and Termination Steps in Ziegler-Natta Polymerization of Ethylene [текст] / B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw // *J. Am. Chem. Soc.* - 1990. - V. 112. - № 4. - P. 1566-1577.
44. **Hajela, S.,** Competitive Chain Transfer by β -Hydrogen and β -Methyl Elimination for the Model Ziegler-Natta Olefin Polymerization System [$\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Sc}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)\}$] [текст] / S. Hajela, J. E. Bercaw // *Organometallics*. - 1994. - V. 13. - № 4. - P. 1147-1154.
45. **Alelyunas, Y. W.** Structures and reactivity of $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{CH}_3\text{CN})_n^+$ complexes. Competition between insertion and β -H elimination [текст] / Y. W. Alelyunas, Z. Guo, R. E. LaPointe, R. F. Jordan // *Organometallics*. - 1993. - V. 12. - № 2. - P. 544-553.
46. **Guo, Z.** Cationic Zirconium and Hafnium Isobutyl Complexes as Models for Intermediates in Metallocene-Catalyzed Propylene Polymerizations. Detection of an α -Agostic Interaction in $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)(\text{PMe}_3)^+$ [текст] / Z. Guo, D. C. Swenson, R. F. Jordan // *Organometallics*. - 1994. - V. 13. - № 4. - P. 1424-1432.

47. **Zakharov, V. A.** On the mechanism of olefin polymerization by Ziegler-Natta catalysts [текст] / V. A. Zakharov, G. D. Bukatov, Y. I. Yermakov // Adv. Polym.Sci. - 1983. - V. 51. - P. 61-100.
48. **Kashiva, N.** Kinetic study on propylene polymerization by a high activity catalyst system: MgCl₂/TiCl₄/PhCO₂Et-AlEt₃/PhCO₂Et [текст] / N. Kashiva, J. Yoshitake // Polym. Bull. - 1984. - V. 11. - № 5. - P. 479-484.
49. **Pino, P.** The role of some bases in the stereospecific polymerization of propylene with titanium catalysts supported on magnesium chloride [текст] / P. Pino, B. Rotzinger, E. von Achenbach // Makromol. Chem. - 1985. - B. 13. - S. 105-122.
50. **Cavallo, L.** Mechanisms of Propagation and Termination Reactions in Classical Heterogeneous Ziegler-Natta Catalytic Systems: A Nonlocal Density Functional Study [текст] / L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini // J. Am. Chem. Soc. - 1998. - V. 120. - № 10. - P. 2428-2436.
51. **Tsutsui, T.** The microstructure of propylene homo- and copolymers obtained with a Cp₂ZrCl₂ and methylaluminoxane catalyst system [текст] / T. Tsutsui, A. Mizuno, N. Kashiwa // Polymer. - 1989. - V. 30. - № 3. - P. 428-231.
52. **Rappe, A. K.** Modeling Metal-Catalyzed Olefin Polymerization [текст] / A. K. Rappe, W. M. Skiff, C. J. Casewit // Chem. Rev. - 2000. - V. 100. - № 4. - P. 1435-1456.
53. **Woo, T. K.** A Density Functional Study of Chain Growing and Chain Terminating Steps in Olefin Polymerization by Metallocene and Constrained Geometry Catalysts [текст] / T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler // Organometallics. - 1994. - V. 13. - № 6. - P. 2252-2261.
54. **Cavallo, L.** A Density Functional and Molecular Mechanics Study Of β -Hydrogen Transfer in Homogeneous Ziegler-Natta Catalysis [текст] / L. Cavallo, G. Guerra // Macromolucules. - 1996. - V. 29. - № 8. - P. 2729-2737.
55. **Thorshaug, K.** Termination, Isomerization, and Propagation Reactions during Ethene Polymerization Catalyzed by Cp₂ZrR⁺ and Cp*₂ZrR⁺. An Experimental and Theoretical Investigation [текст] / K. Thorshaug, J. A. Støvneng, E. Rytter, M. Ystenes // Macromolecules. - 1998. - V. 31. - № 21. - P. 7149-7165.
56. **Prosenc, M.-H.** Zirconium-Alkyl Isomerizations in Zirconocene-Catalyzed Olefin Polymerization: A Density Functional Study [текст] / M.-H. Prosenc, H.-H. Brintzinger // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 18. - P. 3889-3894.
57. **Yoshida, T.** Ab Initio Theoretical Study on Ethylene Polymerization with Homogeneous Silylene-Bridged Group 4 Metallocene Catalysts. Ethylene Insertion and β -Elimination [текст] / T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma // Organometallics. - 1995. - V. 14. - № 2. - P. 746-758.
58. **Pilme, J.** A possible 2,1 - 3,1 isomerization mechanism in zirconocene-catalyzed propene polymerization: An application of the density functional theory and combined ONIOM approach [текст] / J.

- Pilme, V. Busico, M. Cossi, G. Talarico // *J. Organomet. Chem.* - 2007. - V. 692. - № 20. - P. 4227-4236.
59. **Wondimagegn, T.** In Silico Design of C_1 - and C_s -Symmetric Fluorenyl-Based Metallocene Catalysts for the Synthesis of High-Molecular-Weight Polymers from Ethylene/Propylene Copolymerization [текст] / T. Wondimagegn, D. Wang, A. Razavi, T. Ziegler // *Organometallics.* - 2009. - V. 28. - № 5. - P. 1383-1390.
60. **Rowley, C. N.** Reaction Dynamics of β -Hydrogen Transfer in the Zirconocene Olefin Polymerization Catalyst: A DFT Path Sampling Study [текст] / C. N. Rowley, T. K. Woo // *Organometallics.* - 2008. - V. 27. - № 24. - P. 6405-6407.
61. **Talarico, G.** Variability of Chain Transfer to Monomer Step in Olefin Polymerization [текст] / G. Talarico, P. H. M. Budzelaar // *Organometallics.* - 2008. - V. 27. - № 16. - P. 4098-4107.
62. **Jensen, V. R.** Thiel W. DFT Investigation of the Single-Center, Two-State Model for the Broken Rate Order of Transition Metal Catalyzed Olefin Polymerization [текст] / V. R. Jensen, D. Koley, M. N. Jagadeesh, W. Thiel // *Macromolecules.* - 2005. - V. 38. - № 24. - P. 10266-10278.
63. **Talarico, G.** A Second Transition State for Chain Transfer to Monomer in Olefin Polymerization Promoted by Group 4 Metal Catalysts [текст] / G. Talarico, P. H. M. Budzelaar // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - V. 128. - № 14. - P. 4524-4525.
64. **Resconi, L.** Diastereoselective Synthesis, Molecular Structure, and Solution Dynamics of meso- and rac-[Ethylenebis(4,7-dimethyl- η^5 -1-indenyl)]zirconium Dichloride Isomers and Chain Transfer Reactions in Propene [текст] / L. Resconi, F. Piemontesi, I. Gamurati, D. Balboni, A. Sironi, M. Moret, H. Rychlicki, R. Zeigler // *Organometallics.* - 1996. - V. 15. - № 23. - P. 5046-5059.
65. **Resconi, L.** Effect of Monomer concentration on Propene Polymerization with the rac-[Ethylenebis(1-indenyl)]zirconium Dichloride/Methylalumoxane Catalyst [текст] / L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonesi, H. Rychlicki, R. Zeigler // *Macromolecules.* - 1995. - V. 28. - № 19. - P. 6667-6676.
66. **Jungling, S.** Propene polymerization using homogeneous MAO-activated metallocene catalysts: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Benz}[e]\text{Indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ vs. $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Benz}[e]\text{Indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ [текст] / S. Jungling, R. Mulhaupt, U. Stehling, H. H. Brintzinger, D. Fischer, F. Langhauser // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* - 1995. - V. 33. - № 8. - P. 1305-1317.
67. **Schneider, M. J.** Influence of indenyl ligand substitution pattern on metallocene-catalyzed propene copolymerization with 1-octene [текст] / M. J. Schneider, R. Mulhaupt Influence of indenyl ligand substitution pattern on metallocene-catalyzed propene copolymerization with 1-octene. // *Macromol. Chem. Phys.* - 1997. - V. 198. - № 4. - P. 1121-1129.

68. **Resconi, L.** Chain transfer reactions in propylene polymerization with zirconocene catalysts [текст] / L. Resconi, I. Camurati, O. Sudmeijer // *Top. Catal.* - 1999. - V. 7. - № 1-4. - P. 145-163.
69. **Jeske, G.** Highly reactive organolanthanides. Synthesis, chemistry, and structures of 4f hydrocarbyls and hydrides with chelating bis(polymethylcyclopentadienyl) ligands [текст] / G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.* - 1985. - V. 107. - № 26. - P. 8103-1810.
70. **Yang, X.** Carbon-carbon activation at electrophilic d^0/f^n centers. Facile, regioselective β -alkyl shift-based ring-opening polymerization reactions of methylenecyclobutane [текст] / X. Yang, L. Jia, T. J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.* - 1993. - V. 115. - № 8. - P. 3392-3393.
71. **Yang, X.** *exo*-Methylene-Functionalized Polyethylenes via Ring-Opening Ziegler Polymerization. Product Control in Organolanthanide-Catalyzed Methylenecyclopropane Polymerization/Copolymerization [текст] / X. Yang, A. M. Seyam, P.-F. Fu, T. J. Marks // *Macromolecules.* - 1994. - V. 27. - № 16. - P. 4625-4626.
72. **Bunel, E.** Carbon-carbon bond activation via β -alkyl elimination. Reversible branching of 1,4-pentadienes catalyzed by scandocene hydride derivatives [текст] / E. Bunel, B. J. Burger, J. E. Bercaw // *J. Am. Chem. Soc.* - 1988. - V. 110. - № 3. - P. 976-978.
73. **Watson, P. L.** β -Alkyl transfer in a lanthanide model for chain termination [текст] / P. L. Watson, D. C. Roe // *J. Am. Chem. Soc.* - 1982. - V. 104. - № 23. - P. 6471-6473.
74. **Eshuis, J. J. W.** Catalytic olefin oligomerization and polymerization with cationic group IV metal complexes $[\text{Cp}^*_2\text{MMe}(\text{THT})]^+[\text{BPh}_4]^-$, M = Ti, Zr and Hf [текст] / J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, J. H. Teuben, J. Renkema // *J. Mol. Catal.* - 1990. - V. 62. - № 3. - P. 277-287.
75. **Eshuis, J. J. W.** Kinetic and mechanistic aspects of propene oligomerization with ionic organozirconium and -hafnium compounds: crystal structures of $[\text{Cp}^*_2\text{MMe}(\text{THT})]^+[\text{BPh}_4]^-$ (M = zirconium, hafnium) [текст] / J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, A. Meetsma, J. H. Teuben, J. Renkema, G. G. Evens // *Organometallics.* - 1992. - V. 11. - № 1. - P. 362-369.
76. **Resconi, L.** Olefin polymerization at bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium and -hafnium centers: chain-transfer mechanisms [текст] / L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani // *J. Am. Chem. Soc.* - 1992. - V. 114. - № 3. - P. 1025-1032.
77. **Yang, X.** Cationic Zirconocene Olefin Polymerization Catalysts Based on the Organo-Lewis Acid Tris(pentafluorophenyl)borane. A Synthetic, Structural, Solution Dynamic, and Polymerization Catalytic Study [текст] / X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.* - 1994. - V. 116. - № 22. - P. 10015-10031.

78. **Resconi, L.** High-Molecular-Weight Atactic Polypropylene from Metallocene Catalysts. 1. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{9-Flu})_2\text{ZrX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$) [текст] / L. Resconi, R. L. Jones, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap // *Organometallics*. - 1996. - V. 15. - № 3. - P. 998-1005.
79. **Yang, X.** Cationic Metallocene Polymerization Catalysts. Synthesis and Properties of the First Base-Free Zirconocene Hydride [текст] / X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1992. - V. 31. - № 10. - P. 1375-1388.
80. **Sini, G.** Why Is β -Me Elimination Only Observed in d^0 Early-Transition-Metal Complexes? An Organometallic Hyperconjugation Effect with Consequences for the Termination Step in Ziegler-Natta Catalysis [текст] / G. Sini, S. A. Macgregor, O. Eisenstein, J. H. Teuben // *Organometallics*. - 1994. - V. 13. - № 4. - P. 1049-1051.
81. **Moscardi, G.** Propene Polymerization with the Isospecific, Highly Regioselective $\text{rac-Me}_2\text{C}(\text{3-t-Bu-1-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ Catalyst. 2. Combined DFT/MM Analysis of Chain Propagation and Chain Release Reactions [текст] / G. Moscardi, L. Resconi, L. Cavallo // *Organometallics*. - 2001. - V. 20. - № 10. - P. 1918-1931.
82. **Resconi, L.** [текст] / L. Resconi // *Polym. Mater. Sci. Eng.* - 1999. - V. 80. - P. 421.
83. **Chien, J. C. W.** Metallocene–methylaluminoxane catalysts for olefin polymerization. I. Trimethylaluminum as coactivator [текст] / J. C. W. Chien, B.-P. Wang // *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* - 1988. - V. 26. - № 11. - P. 3089-3102.
84. **Chien, J. C. W.** Metallocene–methylaluminoxane catalyst for olefin polymerization. II. Bis- η^5 -(neomenthyl cyclopentadienyl)zirconium dichloride [текст] / J. C. W. Chien, A. Razavi // *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* - 1988. - V. 26. - № 9. - P. 2369-2380.
85. **Chien, J. C. W.** Metallocene-methylaluminoxane catalysts for olefin polymerization. V. Comparison of Cp_2ZrCl_2 and CpZrCl_3 [текст] / J. C. W. Chien, B.-P. Wang // *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* - 1990. - V. 28. - № 1. - P. 15-38.
86. **Resconi, L.** Study on the role of methylaluminoxane in homogenous olefin polymerization [текст] / L. Resconi, S. Bossi, L. Abis // *Macromolecules*. - 1990. - V. 23. - № 20. - P. 4489-4491.
87. **Quevedo-Sanchez, B.** Kinetic Modeling of the Effect of MAO/Zr Ratio and Chain Transfer to Aluminum in Zirconocene Catalyzed Propylene Polymerization [текст] / B. Quevedo-Sanchez, J. F. Nimmons, E. B. Coughlin, M. A. Henson // *Macromolecules*. - 2006. - V. 39. - № 13. - P. 4306-4316.
88. **Lieber, S.** Zirconocene Allyl Complexes: Dynamics in Solution, Reaction with Aluminum Alkyls, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Induced Propene Insertion, and Density-Functional Calculations on Possible Formation and Reaction Pathways [текст] / S. Lieber, M.-H. Prosenc, H.-H. Brintzinger // *Organometallics*. - 2000. - V. 19. - № 4. - P. 377-387.

89. **Margl, P. M.** Potential Catalyst Deactivation Reaction in Homogeneous Ziegler-Natta Polymerization of Olefins: Formation of an Allyl Intermediate [текст] / P. M. Margl, T. K. Woo, T. Ziegler // *Organometallics*. - 1998. - V. 17. - № 23. - P. 4997-5002.
90. **Jeske, G.** Highly reactive organolanthanides. A mechanistic study of catalytic olefin hydrogenation by bis(pentamethylcyclopentadienyl) and related 4f complexes [текст] / G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.* - 1985. - V. 107. - № 26. - P. 8111-8118.
91. **van der Heijden, H.** A Zwitterionic Zirconocene Alkyl Complex as a Single-Component α -Olefin Dimerization Catalyst [текст] / H. van der Heijden, B. Hessen, A.G. Orpen // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. - V. 120. - № 5. - P. 1112-1113.
92. **Tsutsui, T.** Effect of hydrogen on propene polymerization with ethylenebis(1-indenyl) zirconium dichloride and methylalumoxane catalyst system [текст] / T. Tsutsui, N. Kashiwa, A. Mizuno // *Makromol. Chem., Rapid Comm.* - 1990. - V. 11. - № 11. - P. 11.
93. **Busico, V.** Effects of Regiochemical and Stereochemical Errors on the Course of Isotactic Propene Polyinsertion Promoted by Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts [текст] / V. Busico, R. Cipullo, J. C. Chadwick, J. F. Modder, O. Sudmeijer // *Macromolecules*. - 1994. - V. 27. - № 26. - P. 7538-7543.
94. **Carvill, A.** Polymer Microstructure as a Probe into Hydrogen Activation Effect in ansa-Zirconocene/Methylaluminoxane Catalyzed Propene Polymerizations [текст] / A. Carvill, I. Tritto, P. Locatelli, M. C. Sacchi // *Macromolecules*. - 1997. - V. 30. - № 23. - P. 7056-7062.
95. **Busico, V.** Ziegler-Natta oligomerization of 1-alkenes: A catalyst's "fingerprint", 2. Preliminary results of propene hydroooligomerization in the presence of the homogeneous isospecific catalyst system rac -(EBI)ZrCl₂/MAO [текст] / V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* - 1993. - B. 14. - № 2, S. 97-103.
96. **Resconi, L.** On the mechanisms of growing-chain-end isomerization and transfer reactions in propylene polymerization with isospecific, C₂-symmetric zirconocene catalysts [текст] / L. Resconi // *J. Mol. Catal. A: Chem.* - 1999. - V. 146. - № 1-2. - P. 167-178.
97. **Landis, C. R.** Reactivity of Secondary Metallocene Alkyls and the Question of Dormant Sites in Catalytic Alkene Polymerization [текст] / C. R. Landis, D. R. Sillars, J. M. Batterton // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - V. 126. - № 29. - P. 8890-8891.
98. **Martínez-Araya, J. I.** The Mechanism of Ethylene Polymerization Reaction Catalyzed by Group IVB Metallocenes. A Rational Analysis Through the Use of Reaction Force [текст] / J. I. Martínez-Araya, R. Quijada, A. Toro-Labbé // *J. Phys. Chem. C*. - 2012. - V. 116. - № 40. - P. 21318-21325.

99. **Silanes, I.** Comparison of Ti, Zr, and Hf as Cations for Metallocene-Catalyzed Olefin Polymerization [текст] / I. Silanes, J. M. Mercero, J. M. Ugalde // *Organometallics*. - 2006. - V. 25. - № 19. - P. 4483-4490.
100. **Möhring, P. C.** The influence of steric and electronic effects of substituents on the cyclopentadienyl ring on the behaviour of $(CpR)_2TiCl_2$ and $(CpR)CpTiCl_2/Et_3Al_2Cl_3$, catalysts in polymerization of ethene [текст] / P. C. Möhring, N. Vlachakis, N. E. Grimmer, N. J. Coville // *J. Organomet. Chem.* - 1994. - V. 483. - № 1-2. - P. 259-166.
101. **Song, W.** Disiloxane bridged indenyl metallocene catalysts for olefin polymerizations [текст] / W. Song, K. Shackett, J. C. W. Chien, M. D. Rausch // *J. Organomet. Chem.* - 1995. - V. 501. - № 1-2. - P. 375-380.
102. **Пат. EP0416815, МПК C07F17/00 C07F5/00 C07F7/00** Constrained geometry addition polymerization catalysts, processes for their preparation, precursors therefor, methods of use, and novel polymers formed therewith [текст] / Stevens J. C., Timmers F. J., Wilson D. R., Schmidt G. F., Nickias P. N., Rosen R. K., Knight G. W., Lai S.-Y. (США); заявитель Dow Chemical CO; заявл. 31.08.1989 ; опубл. 13.03.1991. - 58 с. : илл.
103. **Zhang, Y.** Synthesis, Structures, and Catalytic Properties of Constrained Geometry Cyclopentadienyl-phenoxytitanium Dichlorides [текст] / Y. Zhang, J. Wang, Y. Mu, Z. Shi, C. Lu, Y. Zhang, L. Qiao, S. Feng // *Organometallics*. - 2003. - V. 22. - № 19. - P. 3877-3883.
104. **Klosin, J.** Heteroatom-Substituted Constrained-Geometry Complexes. Dramatic Substituent Effect on Catalyst Efficiency and Polymer Molecular Weight [текст] / J. Klosin, W. J. Kruper, P. N. Nickias, G. R. Roof, P. De Waele, K. A. Abboud // *Organometallics*. - 2001. - V. 20. - № 13. - P. 2663-2665.
105. **Resconi, L.** Metallocene Catalysts for 1-Butene Polymerization [текст] / L. Resconi, I. Camurati, F. Malizia // *Macromol. Chem. Phys.* - 2006. - V. 207. - № 24. - P. 2257-2279.
106. **D'Agnillo, L.** Effect of operating conditions on the molecular weight distribution of polyethylene synthesized by soluble metallocene/methylaluminoxane catalysts [текст] / L. D'Agnillo, J. B. P. Soares, A. Penlidis // *Macromol. Chem. Phys.* - 1998. - V. 199. - № 6. - P. 955-962.
107. **Laine, A.** Comparative Theoretical Study on Homopolymerization of α -Olefins by Bis(cyclopentadienyl) Zirconocene and Hafnocene: Elemental Propagation and Termination Reactions between Monomers and Metals [текст] / A. Laine, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, J. R. Severn, E. Kokko, A. Pakkanen // *Organometallics*. - 2010. - V. 29. - № 7. - P. 1541-1550.
108. **Laine, A.** Elemental Reactions in Copolymerization of α -Olefins by Bis(cyclopentadienyl) Zirconocene and Hafnocene: Effects of the Metal as a Function of the Monomer and the Chain End

- [текст] / A. Laine, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, J. R. Severn, E. Kokko, A. Pakkanen // *Organometallics*. - 2011. - V. 30. - № 6. - P. 1350-1358.
109. **Linnolahti, M.** Theoretical Study on the Factors Controlling the Accessibility of Cationic Metal Centers in Zirconocene Polymerization Catalysts [текст] / M. Linnolahti, T. A. Pakkanen // *Macromolecules*. - 2000. - V. 33. - № 25. - P. 9205-9214.
110. **Wang B.** Ansa-metallocene polymerization catalysts: Effects of the bridges on the catalytic activities [текст] / B. Wang // *Coord. Chem. Rev.* - 2006. - V. 250. - № 1-2. - P. 242-258.
111. **Bajgur, C. S.** Synthesis, structural characterization, and electrochemistry of [1]Metallocenophane complexes, $[\text{Si}(\text{alkyl})_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{MCl}_2$, $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$ [текст] / C. S. Bajgur, W. R. Tikkanen, J. L. Petersen // *Inorg. Chem.* - 1985. - V. 24. - № 16. - P. 2539-2546.
112. **Peckham, T. J.** Ring-Opening Polymerization Behavior of ansa- and Spirocyclic ansa-Zirconocene Complexes [текст] / T. J. Peckham, P. Nguyen, S. C. Bourke, Q. Wang, D. G. Harrison, P. Zoricak, C. Russell, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, A. J. Lough, I. Manners // *Organometallics*. - 2001. - V. 20. - № 14. - P. 3035-3043.
113. **Kim, S.-J.** Syntheses, Structural Characterizations, and Catalytic Behavior of ansa-Metallocene Complexes Derived from 1,1-Dicyclopentadienyl-1-silacycloalkanes [текст] / S.-J. Kim, Y.-J. Lee, E. Kang, S. H. Kim, J. Ko, B. Lee, M. Cheong, I.-H. Suh, S. O. Kang // *Organometallics*. - 2003. - V. 22. - № 19. - P. 3958-3966.
114. **Chen, Y. X.** (1,3-Propanediyl)silylene-bis(1-indenyl)dichlorozirconium. Synthesis and polymerization catalysis [текст] / Y. X. Chen, M. D. Rausch, J. C. W. Chien // *J. Organomet. Chem.* - 1995. - V. 487. - № 1. - P. 29-34.
115. **Brintzinger, H. H.** Stereospecific olefin polymerization with chiral metallocene catalysts [текст] / H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1995. - V. 34. - № 11. - P. 1143-1170.
116. **Dang, V. A.** Simple route to bis(3-indenyl)methanes and the synthesis, characterization, and polymerization performance of selected dichloro[methylenebis(R_n -1-indenyl)] - zirconium complexes [текст] / V. A. Dang, L. C. Yu, D. Balboni, T. Dall'occo, L. Resconi, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi // *Organometallics*. - 1999. - V. 18. - № 19. - P. 3781-3791.
117. **Wang, B.** Synthesis and Structures of Cycloalkylidene-Bridged Cyclopentadienyl Metallocene Catalysts: Effects of the Bridges of Ansa-Metallocene Complexes on the Catalytic Activity for Ethylene Polymerization [текст] / B. Wang, B. Mu, X. Deng, H. Cui, S. Xu, X. Zhou, F. Zou, Y. Li, L. Yang, Y. Li, Y. Hu // *Chem. Eur. J.* - 2005. - V. 11. - № 2. - P. 669-679.
118. **Stelck, D. S.** Novel ansa-Metallocenes with a Single Boron Atom in the Bridge: Syntheses, Reactivities, and X-ray Structures of $\{\text{Ph}(\text{L})\text{B}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}\text{ZrCl}_2$ ($\text{L} = \text{SMe}_2, \text{PMe}_3$) [текст] / D. S. Stelck,

- P. J. Shapiro, N. Basicckes, A. L. Rheingold // *Organometallics*. - 1997. - V. 16. - № 21. - P. 4546-4550.
119. **Ashe, A. J.** Aminoboranediy-bridged zirconocenes: highly active olefin polymerization catalysts [текст] / A. J. Ashe, X. Fang, J. W. Kampf // *Organometallics*. - 1999. - V. 18. - № 12. - P. 2288-2290.
120. **Reetz, M. T.** Donor complexes of bis(1-indenyl)phenylborane dichlorozirconium as isospecific catalysts in propene polymerization [текст] / M. T. Reetz, M. Willhuhn, C. Psiorz, R. Goddard // *Chem. Commun.* - 1999. - № 12. - P. 1105-1106.
121. **Shapiro, P. J.** Zwitterionic Phosphorus Ylide Adducts of Boron-Bridged ansa-Zirconocene Complexes as Precatalysts for Olefin Polymerization [текст] / P. J. Shapiro, F. Jiang, X. Jin, B. Twamley, J. T. Patton, A. L. Rheingold // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004. - № 16. - P. 3370-3378.
122. **Erker, G.** Intramolecular [2+2]cycloaddition of bis(alkenylcyclopentadienyl)zirconium dichlorides: a novel way of synthesizing of ansa-metallocene complexes [текст] / G. Erker, S. Wilker, K. Krueger, R. Goddard // *J. Am. Chem. Soc.* - 1992. - V. 114. - № 27. - P. 10983-10984.
123. **Erker, G.** Synthesis of ansa-metallocenes by intramolecular photochemical [2+2]cycloaddition of bis(alkenylcyclopentadienyl)zirconium complexes [текст] / G. Erker, S. Wilker, K. Krueger, M. Nolte // *Organometallics*. - 1993. - V. 12. - № 6. - P. 2140-2151.
124. **Paradies, J.** [2+2]-Cycloaddition and Subsequent meso/rac ansa-Metallocene Interconversion by Photolysis of a Bis(1,3-dialkenylcyclopentadienyl)zirconium Complex [текст] / J. Paradies, R. Frohlich, G. Kehr, G. Erker // *Organometallics*. - 2006. - V. 25. - № 16. - P. 3920-3925.
125. **Ostoja Starzewski, K. A.** Donor/Acceptor Metallocenes: A New Structure Principle in Catalyst Design [текст] / K. A. Ostoja Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf, D. Freitag // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1999. - V. 38. - № 16. - P. 2439-2443.
126. **Ostoja Starzewski, K. A.** Donor–Acceptor Metallocene Catalysts for the Production of UHMW-PE: Pushing the Selectivity for Chain Growth to Its Limits [текст] / K. A. Ostoja Starzewski, B. S. Xin, N. Steinhauser, J. Schweer, J. Benet-Buchholz // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2006. - V. 45. - № . - P. 1799-1803.
127. **Ostoja Starzewski, K. A.** Decisive Progress in Metallocene-Catalyzed Elastomer Synthesis [текст] / K. A. Ostoja Starzewski, N. Steinhauser, B. S. Xin // *Macromolecules*. - 2008. - V. 41. - № 12. - P. 4095-4101.
128. **Karttunen, V. A.** Influence of the Ligand Structure of Hafnocene Polymerization Catalysts: A Theoretical Study on Ethene Insertion and Chain Propagation [текст] / V. A. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, J. R. Severn, E. Kokko, J. Maaranen, P. Pitkanen // *Organometallics*. - 2008. - V. 27. - № 14. - P. 3390-3398.

129. **Toto, M.** Influence of π -Ligand Substitutions on the Regiospecificity and Stereospecificity in Isospecific Zirconocenes for Propene Polymerization. A Molecular Mechanics Analysis [текст] / M. Toto, L. Cavallo, P. Corradini, G. Moscardi, L. Resconi, G. Guerra // *Macromolecules*. - 1998. - V. 31. - № 11. - P. 3431-3438.
130. **Ewen, J. A.** Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization [текст] / J. A. Ewen, L. Haspeslagh, M. J. Elder, J. L. Atwood, H. Zhang, H. N. Cheng // в сб. Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization (Proceedings of an international symposium-Hamburg, FRG), под ред. W. Kaminsky, H. Sinn. - Berlin : Springer-Verlag, 1988. - P. 281. - ISBN-10: 3540185488 : ISBN-13: 978-3540185482.
131. **Hart, J. R.** Predicted Structure Selectivity Trends: Propylene Polymerization with Substituted *rac*-(1,2-Ethylenebis(η^5 -indenyl))zirconium(IV) Catalysts [текст] / J. R. Hart, A. K. Rappe // *J. Am. Chem. Soc.* - 1993. - V. 115. - № 14. - P. 6159-6164.
132. **Miyake, S.** Highly isospecific polymerization of propylene with unsymmetrical metallocene catalysts [текст] / S. Miyake, Y. Okumura, S. Inazawa // *Macromolecules*. - 1995. - V. 28. - № 9. - P. 3074-3079.
133. **Spaleck, W.** The influence of aromatic substituents on the polymerization behavior of bridged zirconocene catalysts [текст] / W. Spaleck, F. Kuber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus // *Organometallics*. - 1994. - V. 13. - № 3. - P. 954-963.
134. **Spaleck, W.** High molecular weight polypropylene through specifically designed zirconocene catalysts [текст] / W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1992. - V. 31. - № 10. - P. 1347-1350.
135. **Stehling, U.** ansa-Zirconocene polymerization catalysts with annelated ring ligands - effects on catalytic activity and polymer chain length [текст] / U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H. H. Brintzinger, S. Jungling, R. Mulhaupt, F. Langhauser // *Organometallics*. - 1994. - V. 13. - № 3. - P. 964-970.
136. **Wondimagegn, T.** Computational Design of C_2 -Symmetric Metallocene-Based Catalysts for the Synthesis of High Molecular Weight Polymers from Ethylene/Propylene Copolymerization [текст] / T. Wondimagegn, D. Wang, A. Razavi, T. Ziegler // *Organometallics*. - 2008. - V. 27. - № 24. - P. 6434-6439.
137. **Ciancaleoni, G.** Structure-Activity Relationship in Olefin Polymerization Catalysis: Is Entropy the Key? [текст] / G. Ciancaleoni, N. Fraldi, P. H. M. Budzelaar, V. Busico, R. Cipullo, A. Macchioni // *J. Am. Chem. Soc.* - 2010. - V. 132. - № 39. - P. 13651-13653.
138. **Ellis, W. W.** Synthesis, structure, and properties of chiral titanium and zirconium complexes bearing biaryl strapped substituted cyclopentadienyl ligands [текст] / W. W. Ellis, T. K. Hollis, W.

- Odenkirk, J. Whelan, R. Ostrander, A. L. Rheingold, B. Bosnich // *Organometallics*. - 1993. - V. 12. - № 11. - P. 4391-4401.
139. **Halterman, R. L.** Asymmetric synthesis of a sterically rigid binaphthyl-bridged chiral metallocene: asymmetric epoxidation of unfunctionalized alkenes [текст] / R. L. Halterman, T. M. Ramsey // *Organometallics*. - 1993. - V. 12. - № 8. - P. 2879-2880.
140. **Schaverien, C. J.** Ethylene Bis(2-indenyl) Zirconocenes: A New Class of Diastereomeric Metallocenes for the (Co)Polymerization of α -Olefins [текст] / C. J. Schaverien, R. Ernst, P. Schut, T. Dall'Occo // *Organometallics*. - 2001. - V. 20. - № 16. - P. 3436-3452.
141. **Schaverien, C. J.** A New Class of Chiral Bridged Metallocene: Synthesis, Structure, and Olefin (Co)polymerization Behavior of *rac*- and *meso*-1,2-CH₂CH₂{4-(7-Me-indenyl)}₂ZrCl₂ [текст] / C. J. Schaverien, R. Ernst, P. Schut, W. M. Skiff, L. Resconi, E. Barbassa, D. Balboni, Y. A. Dubitsky, A. G. Orpen, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi // *J. Am. Chem. Soc.* - 1998. - V. 120. - № 38. - P. 9945-9946.
142. **Halterman, R. L.** Synthesis of C₇, C_{7'}-ethylene and C₇,C_{7'}-methylene-bridged C₂-symmetric bis(indenyl)zirconium and -titanium dichlorides [текст] / R. L. Halterman, D. Combs, M. A. Khan // *Organometallics*. - 1998. - V. 17. - № 18. - P. 3900-3907.
143. **Kato, T.** Synthesis of novel complex with bridged bis(indenyl) ligand and its polymerization behavior of propylene [текст] / T. Kato, H. Uchino, N. Iwama, K. Imaeda, M. Kashimoto, Y. Osano, T. Sugano // сб. *Metalorganic catalysts for synthesis and polymerization*. - под ред. W. Kaminsky. - P. 192-199. - Springer, 1999. ISBN: 978-3-642-64292-0.
144. **Ewen, J. A.** Polymerization Catalysts with Cyclopentadienyl Ligands Ring-Fused to Pyrrole and Thiophene Heterocycles [текст] / J. A. Ewen, R. L. Jones, M. J. Elder, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands // *J. Am. Chem. Soc.* - 1998. - V. 120. - № 41. - P. 10786-10787.
145. **Ewen, J. A.** Chiral Ansa Metallocenes with Cp Ring-Fused to Thiophenes and Pyrroles: Syntheses, Crystal Structures, and Isotactic Polypropylene Catalysts [текст] / J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, R. D. Sommer // *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - V. 123. - № 20. - P. 4763-4773.
146. **Piccollrovazzi, N.** Electronic effects in homogeneous indenylzirconium Ziegler-Natta catalysts [текст] / N. Piccollrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret // *Organometallics*. - 1990. - V. 9. - № 12. - P. 3098-3105.
147. **Lee, I. M.** Electronic effects in Ziegler-Natta polymerization of propylene and ethylene using soluble metallocene catalysts [текст] / I. M. Lee, W. J. Gauthier, J. M. Ball, B. Iyengar, S. Collins // *Organometallics*. - 1992. - V. 11. - № 6. - P. 2115-2122.

148. **Möhring, P. C.** Quantification of the influence of steric and electronic parameters on the ethylene polymerisation activity of $(CpR)_2ZrCl_2$ /ethylaluminumoxane Ziegler-Natta catalysts [текст] / P. C. Möhring, N. J. Coville // *J. Mol. Catal.* - 1992. - V. 77. - P. 41-50.
149. **Nekhaeva, L. A.** IR and NMR studies on zirconocene dichloride/methylalumoxane systems-catalysts for olefin polymerization [текст] / L. A. Nekhaeva, G. N. Bondarenko, S. V. Rykov, A. I. Nekhaev, B. A. Krentsel, V. P. Mar'in, L. I. Vyshinskaya, I. M. Khrapova, A. V. Polonskii, N. N. Komeev // *J. Organomet. Chem.* - 1991. - V. 406. - № 1-2. - P. 139-146.
150. **Nifant'ev, I. E.** DFT Study of Ethylene Polymerization by Zirconocene-Boron Catalytic Systems. Effect of Counterion on the Kinetics and Mechanism of the Process [текст] / I. E. Nifant'ev, L. Yu. Ustynyuk, D. N. Laikov // *Organometallics.* - 2001. - V. 20. - № 25. - P. 5375-5393.
151. **Riemschneider, R.** Über die herstellung einiger alkylcyclopentadiene [текст] / R. Riemschneider, E. B. Grabitz // *Monatsh. Chem.* - 1958. - B. 89. - № 4-6. - S. 748-753.
152. **Пат. США US2953607**, МПК C07C1/32. Process for the preparation of tertiary alkyl cyclopentadienes [текст] / Hafner K. (Германия); заявитель STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH; заявл. 20.05.1958 ; опубл. 20.09.1960. - 2 с. : илл.
153. **Alt, H. G.** Amido functionalized ansa half-sandwich dichloride complexes of titanium, zirconium and hafnium with alkyl and ω -alkenyl substituents as homogeneous and self-immobilizing catalyst precursors for ethylene polymerization [текст] / H. G. Alt, A. Reb, W. Milius, A. Weis // *J. Organomet. Chem.* - 2001. - V. 628. - № 2. - P. 169-182.
154. **Licht, E. H.** ω -Phenylalkyl-substituted zirconocene dichloride complexes as catalyst precursors for homogeneous ethylene polymerization [текст] / E. H. Licht, H. G. Alt, M. M. Karim // *J. Organomet. Chem.* - 2000. - V. 599. - № 2. - P. 275-287.
155. **Venier, C. G.** Di-tert-butylcyclopentadiene and tri-tert-butylcyclopentadiene [текст] / C. G. Venier, E. W. Casserly // *J. Am. Chem. Soc.* - 1990. - V. 112. - № 7. - P. 2808-2809.
156. **Dehmlow, E. V.** Phase transfer catalyzed tert-alkylations of cyclopentadiene and indene: indications for SET processes [текст] / E. V. Dehmlow, C. Bollmann // *Tetrahedron Lett.* - 1991. - V. 32. - № 41. - P. 5773-5776.
157. **Riemschneider, R.** Substitutionsprodukte des cyclopentadiens, 5. Mitt.: 1- und 2-tert-butylcyclopentadien [текст] / R. Riemschneider, A. Reisch, H. Horak // *Monatsh. Chem.* - 1960. - B. 91. - № 4-6. - S. 805-811.
158. **Riemschneider, R.** Substitutionsprodukte des cyclopentadiens. Mitt 15: methoden zur einfurung von substituenten in cyclopentadien [текст] / R. Riemschneider // *Z. Naturforsch.* - 1963. - B. 18B. - № 8-10. - S. 641-645.

159. **Olsson, T.** 6-Substituted fulvenes from cyclopentadiene [текст] / T. Olsson, O. Wennerstrom // Acta Chem. Scand. - 1978. - V. B32. - № 4. - P. 293-296.
160. **Moberg, C.** Halogenofulvenes and allylcyclopentadiene from nickelocene [текст] / C. Moberg, M. Nilsson // J. Organomet. Chem. - 1973. - V. 49. - № 1. - P. 243-248.
161. **Nilsson, M.** Reactions of cyclopentadienyl(tributylphosphine)copper(I) and nickelocene with some α -bromo acids [текст] / M. Nilsson, T. Olsson, O. Wennerstrom // Acta Chem. Scand. - 1979. - V. B33. - № 4. - P. 307-308.
162. **Wilkinson, G.** [текст] / G. Wilkinson, T. S. Piper // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1956. - V. 2. - № 1. - P. 32-37.
163. **Acheson, R. M.** Experiments bearing on the synthesis of cortisone. Part I. Some cyclopentenone derivatives [текст] / R. M. Acheson, R. Robinson // J. Chem. Soc. - 1952. - P. 1127-1133.
164. **Пат. США US5763664**, МПК C07C45/66; C07C45/83; C07C49/597; (IPC1-7): C07C49/105. Process for preparing cyclopentenones [текст] / Saunders P. C. (США); заявитель ALBEMARLE CORP; заявл. 01.12.1995 ; опубл. 09.06.1998. - 3 с. : илл.
165. **Borsche, W.** Studien in der Gruppe des Phenyl-cyclopentans [текст] / W. Borsche, W. Menz // Chem. Ber. - 1908. - B. 41. - № 1 - S. 190-210.
166. **Plattner, P. A.** Transformation d'acides aliphatiques non sature's en cyclopente'nonnes [текст] / P. A. Plattner, A. S. Pfau // Helv. Chim. Acta. - 1937. - B. 20. - № 1. - S. 1474-1483.
167. **Ansell, M. F.** Reduced cyclic compounds. Part IV. The intramolecular acylation of some olefinic acids [текст] / M. F. Ansell, S. S. Brown // J. Chem. Soc. - 1958. - P. 2955-2961.
168. **Eaton, P. E.** Phosphorus pentoxide-methanesulfonic acid. A convenient alternative to polyphosphoric acid [текст] / P. E. Eaton, G. R. Carlson, J. T. Lee // J. Org. Chem. - 1973. - V. 38. - № 25. - P. 4071-4073.
169. **Elliott, M.** 435. The preparation of cyclopentenones from the products of stobbe condensations with aliphatic ketones [текст] / M. Elliott // J. Chem. Soc. - 1956. - P. 2231-2241.
170. **Frank, R. L.** The Synthesis of Octahydrocoumarins and their Reaction with Phosphorus Pentoxide [текст] / R. L. Frank, R. C. Pierle // J. Am. Chem. Soc. - 1951. - V. 73. - № 2. - P. 724-730.
171. **Dev, S.** [текст] / S. Dev // J. Indian Chem. Soc. - 1957. - V. 34. - P. 178-181.
172. **de Vreis, L.** Preparation of 1,2,3,4,5-Pentamethyl-cyclopentadiene, 1,2,3,4,5,5-Hexamethyl-cyclopentadiene, and 1,2,3,4,5-Pentamethyl-cyclopentadienylcarbinol [текст] / L. de Vreis // J. Org. Chem. - 1960. - V. 25. - № 10. - P. 1838.
173. **Denmark, S. E.** Silicon-directed Nazarov cyclization [текст] / S. E. Denmark, T. K. Jones // J. Am. Chem. Soc. - 1982. - V. 104. - № 9. - P. 2642-2649.

174. **Hiyama, T.** Regio- and stereoselective cyclopentenone annulation by means of ketone-propargyl alcohol adducts [текст] / T. Hiyama, M. Shinoda, H. Nozaki // J. Am. Chem. Soc. - 1979. - V. 101. - № 6. - P. 1599-1600.
175. **Conia, J. M.** No.515 - Sur la preparation de cyclopentenones par adtion de l'acide polphosphorique ssur les esters d'acides α -ethyleniques. 1 Parte: Aspects pratiques [текст] / J. M. Conia, M. L. Leriverend // Bull. Soc. Chim. Fr. - 1970. - № 8-9. - P. 2981-2991.
176. **Dev, S.** [текст] / Dev S. // J. Indian Chem. Soc. - 1957. - V. 34. - № 1. - P. 169-173.
177. / **Hacini, S.** A facile route to cyclopentenones by Friedel-Crafts acylation [текст] / S. Hacini, R. Pardo, M. Santelli A // Tetrahedron Lett. - 1979. - № 47. - P. 4553-4556.
178. **Austin, R. N.** Synthesis and properties of novel substituted 4,5,6,7-tetrahydroindenes and selected metal complexes [текст] / R. N. Austin, T. J. Clark, T. E. Dickson, C. M. Killian, T. A. Nile, D. J. Schabacker, A. T. McPhail // J. Organomet. Chem. - 1995. - V. 491. - № 1-2. - P. 11-18.
179. **Hiyama, T.** Acid-catalyzed reaction of dichlorocyclopropylcarbinols [текст] / T. Hiyama, M. Tsukanaka, H. Nozaki // J. Am. Chem. Soc. - 1974. - V. 96. - № 11. - P. 3713-3714.
180. **Fendrick, C. M.** Large-scale synthesis of 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene [текст] / C. M. Fendrick, L. D. Schertz, E. A. Mintz, T. J. Marks, T. E. Bitterwolf, P. A. Horine, T. L. Hubler, J. A. Scheldon, D. D. Belin // Inorg. Synth. - 1992. - № 29. - P. 193-198.
181. **Staudinger, H.** Insektentötende Stoffe V. Synthese des Tetrahydro-pyrethrons, des Reduktion-sproduktes des Pyrethrolons [текст] / H. Staudinger, L. Ruzicka // Helv. Chim. Acta. - 1924. - B. 7. - № 1. - S. 245.
182. **Bachmann, W. E.** The Synthesis of Compounds Related to the Sex Hormones [текст] / W. E. Bachmann, R. D. Morin // J. Am. Chem. Soc. - 1944. - V. 66. - № 4. - P. 553-557.
183. **Gordon, A. R.** Mild and Efficient N-Oxide Promoted Pauson-Khand Reactions with Ethylene [текст] / A. R. Gordon, C. Johnstone, W. A. Kerr // Synlett. - 1995. - № 10. - P. 1083-1084.
184. **Lee, B. Y.** Promoters for the (alkyne) hexacarbonyldicobalt-based cyclopentenone synthesis [текст] / B. Y. Lee, Y. K. Chung, N. Jeong, M. Heudecek, P. L. Pauson // Organometallics. - 1993. - V. 12. - № 1. - P. 220-223.
185. **Lee, B. Y.** Generation of Cyclopentadienyl Ligands via the Pauson-Khand and Retro-Diels-Alder Reactions [текст] / B. Y. Lee, H. Moon, Y. K. Chung, N. Jeong // J. Am. Chem. Soc. - 1994. - V. 116. - № 5. - P. 2163-2164.
186. **Kang, Y. K.** Synthesis of fulvalene-bridged bimetallic compounds containing a substituted cyclopentadienyl group based on Pauson-Khand chemistry [текст] / Y. K. Kang, K. S. Shin, S. G. Lee, I. S. Lee, Y. K. Chung // Organometallics. - 1999. - V. 18. - № 2. - P. 180-186.

187. **Saltiel, J.** A case of fully diffusion-controlled exothermic triplet excitation transfer [текст] / J. Saltiel, P. T. Shannon, O. C. Zafiriou, A. K. Uriarte // *J. Am. Chem. Soc.* - 1980. - V. 102. - № 22. - P. 6799-6808.
188. **Evans, W. J.** Synthesis and reactivity of a tethered diene cyclopentadiene, $(C_5Me_4H)SiMe_2(CH_2CH=CHCH=CH_2)$, and its alkali metal salts [текст] / W. J. Evans, D. G. Giarikos, J. W. Ziller // *J. Organomet. Chem.* - 2003. - V. 688. - № 1-2. - P. 200-205.
189. **Arias, J. L.** Stable catalyst for intermolecular Pauson–Khand reaction [текст] / J. L. Arias, A. Cabrera, P. Sharma, N. Rosas, R. Sampere // *J. Mol. Catal., A: Chem.* - 2006. - V. 246. - № 1-2. - P. 237-241.
190. **Lee, B. Y.** Synthesis of bis(1.2.3-substituted cyclopentadienyl)zirconium derivatives and their use in ethylene polymerization [текст] / B. Y. Lee, J. W. Han, Y. K. Chung, S. W. Lee // *J. Organomet. Chem.* - 1999. - V. 587. - № 2. - P. 181-190.
191. **Shibata, T.** Iridium-Chiral Diphosphine Complex Catalyzed Highly Enantioselective Pauson-Khand-Type Reaction [текст] / T. Shibata, K. Takagi // *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - V. 122. - № 40. - P. 9852-9853.
192. **Chung, Y. K.** Transition metal alkyne complexes: the Pauson-Khand reaction [текст] / Y. K. Chung // *Coord. Chem. Rev.* - 1999. - V. 188. - № 1. - P. 297-341.
193. **Kim, M. W.** Group 4 metallocene complexes with annulated twelve-membered ring cyclopentadienyl ligands: their synthesis, characterization and catalytic behaviour in olefin polymerization [текст] / M. W. Kim, E. Hong, T. K. Han, S. I. Woo, Y. Do // *J. Organomet. Chem.* - 1996. - V. 523. - № 2. - P. 211-219.
194. **Polo, E.** Synthesis of ring-substituted bis- η^5 -cyclopentadienyl derivatives of the group IV elements containing the bicyclic ligands $\eta^5-C_5H_3(1,2-CH_2)_n$, $n = 4, 5$, or 6 [текст] / E. Polo, R. M. Bellabarba, G. Prini, O. Traverso, M. L. H. Green // *J. Organomet. Chem.* - 1999. - V. 577. - № 2. - P. 211-218.
195. **Lee, B. Y.** Preparation of a cyclopentadienyl ligand from the Pauson-Khand reaction product and its use in complex chemistry [текст] / B. Y. Lee, H. Moon, Y. K. Chung, N. Jeong, G. B. Carpenter // *Organometallics*. - 1993. - V. 12. - № 10. - P. 3879-3884.
196. **Пат. США US2006252895**, МПК B01J31/00; B01J31/22; C07B61/00; C07C1/207; C07C13/54; C07C13/547; C07C13/567; C07C2/86; C07C45/46; C07C49/643; C07C49/675; C07F17/00; C07F7/08; C08F10/00; C08F4/44; C08F4/622; C08F4/64; C08F4/642; C08F4/6592. Metallocene compounds and use thereof in catalysts for the polymerization of olefins [текст] / Bishop C., Jones R., Raman K., Dang Vu. A., Dang L. C., Resconi L., Dall T. Оссо, Galimberti M. (Италия); заявитель BASSELL TECHNOLOGY CO BV; заявл. 06.04.1994 ; опублик. 09.11.2006. - 14 с. : илл.

197. **Imafuku, K.** A Simple and Convenient Synthesis of 5-Alkyl-Substituted 3-Isopropenyl- and 3-Acetyltropolones [текст] / K. Imafuku, K. Arai // *Synthesis*. - 1989. - № 7. - P. 501-505.
198. **Erden, I.** Scope and limitations of fulvene synthesis. Preparation of 6-vinyl-substituted and -functionalized fulvenes. First examples of nucleophilic substitution on a 6-(chloromethyl)fulvene [текст] / I. Erden, F. P. Xu, A. Sadoun, W. Smith, G. Sheff, M. Ossun // *J. Org. Chem.* - 1995. - V. 60. - № 4. - P. 813-820.
199. **Пат. США US3192275, МПК C07C2/86** Process for making fulvenes [текст] / Friesleben W. (Германия); заявитель CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND; заявл. 01.09.1961 ; опубл. 29.06.1965. - 3 с. : илл.
200. **Clark, T. J.** Regioselective synthesis of dialkyl-1,3-cyclopentadienes via novel 2-alkyl-6,6-dialkylfulvenes [текст] / T. J. Clark // *Synlett*. - 1990. - № 10. - P. 589-590.
201. **Miller, S. A.** Isotactic-Hemiisotactic Polypropylene from C₁-Symmetric ansa-Metallocene Catalysts: A New Strategy for the Synthesis of Elastomeric Polypropylene [текст] / S. A. Miller, J. E. Bercaw // *Organometallics*. - 2002. - V. 21. - № 5. - P. 934-945.
202. **Alt, H. G.** o-Phenylalkyl substituted amido functionalized ansa half-sandwich complexes of titanium and zirconium and metallacycles thereof as catalyst precursors for homogeneous ethylene polymerization [текст] / H. G. Alt, A. Reb, K. Kundu // *J. Organomet. Chem.* - 2001. - V. 628. - № 2. - P. 211-221.
203. **Abrams, M. B.** Fluxional η^3 -allyl derivatives of ansa-scandocenes and an ansa-ytrocene. Measurements of the barriers for the η^3 to η^1 process as an indicator of olefin binding energy to d⁰ metallocenes [текст] / M. B. Abrams, J. C. Yoder, C. Loeber, M. W. Day, J. E. Bercaw // *Organometallics*. - 1999. - V. 18. - № 8. - P. 1389-1401.
204. **Hoffmann, H. M. R.** Regioselective Preparation of Vinylcyclopentadienes and Selected Cycloadditions [текст] / H. M. R. Hoffmann, O. Koch // *J. Org. Chem.* - 1986. - V. 51. - № 15. - P. 2939-2944.
205. **Hafner, K.** 6-(Dimethylamino)fulvene [текст] / K. Hafner, K. H. Vopel, G. Ploss, C. Konig // *Organic Syntheses*. - 1967. - V. 47. - P. 52-53.
206. **Wade, L. G.** Cyclodehydration reaction using molted sodium tetrachloroaluminate [текст] / L. G. Wade, K. J. Acker, R. A. Earl, R. A. Osteryoung // *J. Org. Chem.* - 1979. - V. 44. - № 21. - P. 3724-3725.
207. **Boykin, D. W.** ¹⁷O NMR studies on alkylindanones: steric effects [текст] / D. W. Boykin, R. L. Hertzler, J. K. Delphon, E. J. Eisenbraun // *J. Org. Chem.* - 1989. - V. 54. - № 6. - P. 1418-1423.
208. **Budhram, R. S.** Steric effects in the synthesis of 1,7-dialkylindans [текст] / R. S. Budhram, V. A. Palaniswamy, E. J. Eisenbraun // *J. Org. Chem.* - 1986. - V. 51. - № 9. - P. 1402-1406.

209. Пат. EP653433, МПК C07C17/14; C07C17/26; C07F17/00. Novel transition metal compound, olefin polymerization catalyst component comprising the transition metal compound, olefin polymerization catalyst comprising the olefin polymerization catalyst component, and process for olefin polymerization [текст] / Imuta J., Fukuoka D., Yoshida H., Saito J., Fujita T., Tashiro T., Kawaai K., Ueda T., Kiso Y. (Япония); заявитель MITSUI PETROCHEMICAL IND; заявл. 12.11.1993 ; опубл. 17.05.1995. - 24 с. : илл.
210. Nichols, D. E. Nonneurotoxic tetralin and indan analogues of 3,4-(methylenedioxy)amphetamine (MDA) [текст] / D. E. Nichols, W. K. Brewster, M. P. Johnson, R. Oberlender, R. M. Riggs // J. Med. Chem. - 1990. - V. 33. - № 2. - P. 703-710.
211. Пат. США US2006252637, МПК B01J31/00; C07F17/00; C07F7/08; C08F10/00; C08F4/44. Bisindenyl zirconium complexes for use in the polymerization of olefins [текст] / Okumura Y. (Япония); заявитель BASSELL POLYOLEFINE GMBH; заявл. 28.05.2003 ; опубл. 09.11.2006. - 21 с. : илл.
212. Resconi, L. C₁-Symmetric Heterocyclic Zirconocenes as Catalysts for Propylene Polymerization [текст] / L. Resconi, S. Guidotti, I. Camurati, R. Frabetti, F. Focante, I. E. Nifant'ev, I. P. Laishevtsev // Macromol. Chem. Phys. - 2005. - V. 206. - № 14. - P. 1405-1438.
213. Hart, R. T. Acylation-Alkylation Studies [текст] / R. T. Hart, R. F. Tebbe // J. Am. Chem. Soc. - 1950. - V. 72. - № 7. - P. 3286-3287.
214. Dietrich, U. Control of Stereoerror Formation with High-Activity "Dual-Side" Zirconocene Catalysts: A Novel Strategy To Design the Properties of Thermoplastic Elastic Polypropenes [текст] / U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, M. Leskela // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - V. 121. - № 18. - P. 4348-4355.
215. Foster, P. Synthesis and polymerization behavior of tetrahydro-2-methylbenzindenyltitanium and zirconium compounds [текст] / P. Foster, M. D. Rausch, J. C. W. Chien // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 571. - № 2. - P. 171-181.
216. Schneider, N. ansa-Zirconocene complexes with modified benzindenyl ligands: synthesis, crystal structure, and properties as propene polymerization catalysis [текст] / N. Schneider, M. E. Huttenloch, U. Stehling, R. Kirsten, F. Schaper, H. H. Brintzinger // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 15. - P. 3413-3420.
217. Kukral, J. Oxygen-Containing, Asymmetric Dual-Side Zirconocenes: Investigations on a Reversible Chain Transfer to Aluminum [текст] / J. Kukral, P. Lehmus, M. Klinga, M. Leskela, B. Rieger // Eur. J. Inorg. Chem. - 2002. - № 6. - P. 1349-1356.

218. **Adamczyk, M.** Synthesis of biological markers in fossil fuels. 2. Synthesis and ^{13}C -NMR studies of substituted indans and tetralins [текст] / M. Adamczyk, D. S. Watt, D. A. Netzel // J. Org. Chem. - 1984. - V. 49. - № 22. - P. 4226-4237.
219. **Пат. США US6492539**, МПК C07B37/04; C07C1/20; C07C1/22; C07C13/465; C07C221/00; C07C225/22; C07C303/30; C07C309/65; C07C45/67; C07C45/68; C07C49/67; C07C49/683; C07C49/697; C07C49/755; C07D213/50; C07D307/46; C07D333/16; C07D333/22; C07F17/00; C07F7/00; C07F7/08; C08F10/00; C08F110/06; C08F210/06; C08F4/619; C08F4/6192; C08F4/659; C08F4/6592; A61K; C07C; C07D; C07F; C08F. Preparation of preparing substituted indanones [текст] / Bingel C., Goeres M., Fraaije V., Winter A. (Германия); заявитель BASELL POLYPROPYLEN GMBH; заявл. 07.03.1997 ; опубл. 10.12.2002. - 43 с. : илл.
220. **Пат. EP576970**, МПК B01J31/22; C07C17/14; C07C45/46; C07C49/67; C07F17/00; C07F7/00; C08F10/00; C08F297/08; C08F4/16; C08F4/42; C08F4/44; C08F4/60; C08F4/64; C08F4/642; C08F4/6592; C08F4/76. Metallocene mit arylsubstituierten indenylderivaten als liganden, verfahren zu ihrer herstellung und ihre verwendung als katalysatoren [текст] / Kueber F., Bachmann B., Spaleck W., Winter A., Rohrmann J. (Германия); заявитель HOECHST AG; заявл. 27.06.1992 ; опубл. 05.01.1994. - 33 с. : илл.
221. **Weidler, A.-M.** Proton mobility in the indene ring-system. IV. Alkyl-substituted indenenes: their synthesis, structures and tautomeric rearrangements [текст] / A.-M. Weidler // Acta Chem. Scand. - 1963. - V. 17. - № 10. - P. 2724-2734.
222. **Christol, H.** 229. - Transpositions acidocatalysees (XII Memoire). Deshydratation acidocatalyse de methyl-3 benzo-1,2 cyclenols-3 [текст] / H. Christol, M. F. Plenat // Bull. Soc. Chim. France. - 1962. - № 7. - P. 1325-1331.
223. **Kaminsky, W.** Crystal structure and propene polymerization characteristics of bridged zirconocene catalysts [текст] / W. Kaminsky, O. Rabe, A.-M. Schauwienold, G. U. Schupfner, J. Hanss, J. Kopf // J. Organomet. Chem. - 1995. - V. 497. - № 1-2. - P. 181-193.
224. **Пат. US5869584**, МПК C07F17/00; C08F10/00; C08F4/60; C08F4/602; C08F4/642. Process for the preparation of an olefin polymer using metallocenes containing specifically substituted indenyl ligands [текст] / Winter A., Kueber F., Spaleck W., Riepl H., Herrmann W. A., Dolle V., Rohrmann J. (Германия); заявитель TARGOR GMBH; заявл. 03.08.1992 ; опубл. 09.02.1999. - 13 с. : илл.
225. **Thomas, E. J.** New C_1 Symmetric Ziegler-Natta Type Zirconocenes for the Production of Isotactic Polypropylene [текст] / E. J. Thomas, M. D. Rausch, J. C. W. Chien // Organometallics. - 2000. - V. 19. - № 20. - P. 4077-4083.

226. **Mogliani, A. G.** Synthesis and Structure of 7-Methyl-2-(4'-methyl-2',3'-dihydro-1'H-inden-1'-yl)-1H-indene [текст] / A. G. Mogliani, D. G. Tombari, G. Y. M. Iglesias // J. Chem. Res. (S). - 1998. - P. 606-607.
227. **Пат. EP754698**, МПК C07F17/00; C08F10/00; C08F4/42; C08F4/642. An olefin polymerization catalyst and a process for preparing olefin polymer [текст] / Imuta J., Yoshida M., Tohi Y. (Япония); заявитель MITSUI PETROCHEMICAL IND; заявл. 17.07.1995 ; опубл. 22.01.1997. - 56 с. : илл.
228. **Yoon, S. C.** Synthesis, structure, and catalytic properties of ansa-zirconocenes, $\text{Me}_2\text{X}(\text{Cp})(\text{RInd})\text{ZrCl}_2$ (X = C, Si; R = 2-p- or 3-p-tolyl) [текст] / S. C. Yoon, T. K. Han, B. W. Woo, H. Song, S. I. Woo, J. T. Park // J. Organomet. Chem. - 1997. - V. 534. - № 1-2. - P. 81-87.
229. **Griefenstein, L.** Response of acidity and magnetic resonance properties to aryl substitution in carbon acids and derived carbanions: 2- and 3-arylindenes [текст] / L. Griefenstein, J. Lambert, R. J. Nienbuis, H. E. Iveid, G. A. Pagani // J. Org. Chem. - 1981. - V. 46. - № 25. - P. 5125-5132.
230. **Grimmer, N. E.** Zirconium bis-indenyl compounds. Synthesis and X-ray crystallography study of 1- and 2-substituted bis(R-indenyl)zirconium dichloride metallocenes [текст] / N. E. Grimmer, N. J. Coville, C. B. Koning, J. M. Smith, L. M. Cook // J. Organomet. Chem. - 2000. - V. 616. - № 1-2. - P. 112-127.
231. **Koelsch, C. F.** The Thermal Isomerization of Some Indene Derivatives [текст] / C. F. Koelsch, P. R. Johnson // J. Am. Chem. Soc. - 1943. - V. 65. - № 4. - P. 567-573.
232. **Dreier, T.** Preparation and structural features of 1-(2-pyridyl)- and 1-(2-furyl)indenyl-zirconium complexes [текст] / T. Dreier, R. Fronhlich, G. Erker // J. Organomet. Chem. - 2001. - V. 621. - № 1-2. - P. 197-206.
233. **Пат. США US6458982**, МПК C07D207/323; C07D213/06; C07D213/30; C07D307/36; C07D333/08; C07F17/00; C07F7/00; C08F10/00; C08F10/06; C08F4/64; C08F4/642; C08F4/6592; C08F4/76. Transition metal compound, catalyst, its production and its use for the polymerization of olefins [текст] / Schottek J., Kratzer R., Erker G., Dreier T. (Германия); заявитель TARGOR GMBH; заявл. 02.03.1999 ; опубл. 01.10.2002. - 58 с. : илл.
234. **Lin, S.** Steric and electronic effects of R in (2-(4-R-C₆H₄)indenyl)₂ZrCl₂ catalysts on the synthesis of elastomeric polypropylene [текст] / S. Lin, E. Hauptman, T. K. Lal, R. M. Waymouth, R. W. Quan, A. B. Ernst // J. Mol. Catal., A: Chem. - 1998. - V. 136. - № 1. - P. 23-33.
235. **Lee, G. Y.** Synthesis and characterization of new bis(2-R-indenyl) zirconium dichloride complexes for the olefin polymerization [текст] / G. Y. Lee, M. Xue, M. S. Kang, O. C. Kwon, J-S. Yoon, Y.-S. Lee, H. S. Kim, H. Lee, I.-M. Lee // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 558. - № 1-2. - P. 11-18.

236. **Cedheim, L.** A simple procedure for the preparation of 1-alkylindenes [текст] / L. Cedheim, L. Ebersson // *Synthesis*, 1973. - № 3. - P. 159.
237. **Schumann, H.** Synthesis and Characterization of (-)-1-Menthyl-4,7-dimethylindene and Its Main Group Metal Compounds with Lithium, Sodium, Potassium, and Tin [текст] / H. Schumann, O. Stenzel, F. Girgsdies, R. L. Halterman // *Organometallics*. - 2001. - V. 20. - № 9. - P. 1743-1751.
238. **Schumann, H.** Synthesis and characterization of 1- and 2-(o-alkylen-1-yl)indenes, their lithium salts and dichlorozirconium (IV) complexes [текст] / H. Schumann, D. F. Karasiak, S. H. Muhle, R. L. Halterman, W. Kaminsky, U. Weingarten // *J. Organomet. Chem.* - 1999. - V. 579. - № 1-2. - P. 356-372.
239. **Licht, E. H.** ω -Phenylalkyl-substituted zirconocene dichloride complexes as catalyst precursors for homogeneous ethylene polymerization [текст] / E. H. Licht, H. G. Alt, M. M. Karim. // *J. Organomet. Chem.* - 2000. - V. 599. - № 2. - P. 275-287 .
240. **Aitola, E.** Polymerization of ethene with zirconocene catalysts: an experimental and quantum chemical study of the influence of para-substituent in benzyl in bis η^5 -(1-benzyl)indenyl zirconium dichlorides [текст] / E. Aitola, M. Surakka, T. Repo, M. Linnolahti, K. Lappalainen, K. Kervinen, M. Klinga, T. Pakkanen, M. Leskela // *J. Organomet. Chem.* - 2005. - V. 690. - № 3. - P. 773-783.
241. **Cuvigny, T.** 332. - Metallation et formation de carbanions en milieu hexanetapol. I. - Emploi des organo-manganiens [текст] / Cuvigny T., Normant H. 332. - Metallation et formation de carbanions en milieu hexanetapol. I. - Emploi des organo-manganiens. // *Bull. Soc. Chim. France*. - 1960. - № 8. - P. 2000-2009.
242. **Billups, W. E.** Generation of a 1,3-Dihydronaphthalene. Evidence for the diyl structure [текст] / W. E. Billups, J. D. Buynak, D. Bulter Generation of a 1,3-Dihydronaphthalene. Evidence for the diyl structure. // *J. Org. Chem.* - 1979. - V. 44. - № 23. - P. 4218-4219.
243. **Hofmann, J.** Detailed analysis of the reaction products of ethynylbenzene [текст] / J. Hofmann, G. Zimmermann, K. Guthier, P. Hebgem, K.-H. Homann // *Liebigs Annalen Org. Bioorg. Chem.* - 1995. - № 5. - P. 631-636.
244. **Alt, H. G.** C1-verbrückte Fluorenyliden-Indenylidenkomplexe des Typs $(C_{13}H_8-CR_2-C_9H_6-nR'_n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$; R = Me, Ph, Butenyl; R' = Alkyl, Alkenyl) als Metallocenkatalysatorvorstufen für die Ethylenpolymerisation [текст] / H. G. Alt, M. Jung, G. Kehr // *J. Organomet. Chem.* - 1998. - V. 562. - № 2. - P. 153-181.
245. **Bradley, C. A.** Synthesis and Characterization of Zirconium and Iron Complexes Containing Substituted Indenyl Ligands: Evaluation of Steric and Electronic Parameters [текст] / C. A. Bradley, S. Flores-Torres, E. Lobkovsky, H. D. Abruna, P. J. Chirik // *Organometallics*. - 2004. - V. 23. - № 22. - P. 5332-5346.

246. **Ziegler, K.** Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen. XIV. Lithiumphenyl und Fulvene [текст] / K. Ziegler, W. Schafer // Ann. Chem. - 1934. - B. 511. - S. 101-109.
247. **Erker, G.** Preparation and catalytic application of a novel very rigid group 4 ansa-metallocene system [текст] / G. Erker, C. Psiorz, R. Frohlich, M. Grehl, C. Kruger, R. Noe, M. Nolte // Tetrahedron. - 1995. - V. 51. - № 15. - P. 4347-4358.
248. **Coe, J. E.** Indenes via Fulvene intermediates [текст] / J. E. Coe, M. G. Vetelino, D. S. Kemp // Tetrahedron Lett. - 1994. - V. 35. - № 36. - P. 6627-6630.
249. **Пат. Германии DE4104931**, МПК C07C1/207; C07C1/24; C07C13/465; C07C17/26; C07C2/86; C07C22/08; C07C25/22; C07C43/21; C07C43/267; C07C43/29; C07D213/06; C07D213/16; C07D307/36; C07D333/08; C07D335/02; C07F7/08. Process for the preparation of substituted indenenes [текст] / Erker G., Nolte R., Aulbach M., Weiss A., Reuschling D., Rohrmann J. (Германия); заявитель HOECHST AG; заявл. 18.02.1991; опубл. 20.08.1992. - 10 с. : илл.
250. **Halterman, R. L.** Efficient synthesis of 2- and 3-substituted indenenes from 2-bromobenzyl bromide through an enolate alkylation/Cr(II)/Ni(II)-mediated carbonyl addition sequence [текст] / R. L. Halterman, C. Zhu // Tetrahedron Lett. - 1999. - V. 40. - № 42. - P. 7445-7448.
251. **Halterman, R. L.** Preparation of chiral annulated indenenes derived from nopinone, verbenone and menthone [текст] / R. L. Halterman, L. D. Crow // Tetrahedron Lett. - 2003. - V. 44. - № 14. - P. 2907-2909.
252. **Normant, H.** 543.-VI. Emploi des métaux alcalins en milieu hexamétopol [текст] / H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo // Bull. Soc. Chim. France. - 1965. - № 12. - P. 3446-3456.
253. **Cuvigny, T.** 288. - Formation de carbanions en milieu hexamétopol. III. - Carbanions dérivés d'hydrocarbures [текст] / T. Cuvigny, H. Normant // Bull. Soc. Chim. France. - 1965. - № 6. - P. 1872-1881.
254. **Patsidis, K.** The preparation and characterization of 9-substituted bis(fluorenyl) zirconium dichloride complexes [текст] / K. Patsidis, H. G. Alt // J. Organomet. Chem. - 1995. - V. 501. - № 1-2. - P. 31-35.
255. **Murphy, W. S.** Alkylations of fluorene and of 9-fluorenicarboxylic acid by means of alkali amides in liquid ammonia. Alkylations by n-butyllithium [текст] / W. S. Murphy, C. R. Hauser // J. Org. Chem. - 1966. - V. 31. - № 1. - P. 85-88.
256. **Schmid, M. A.** Unbridged cyclopentadienyl-fluorenyl complexes of zirconium as catalysts for homogeneous olefin polymerization [текст] / M. A. Schmid, H. G. Alt, W. Milius // J. Organomet. Chem. - 1995. - V. 501. - № 1-2. - P. 101-106.

257. **Alt, H. G.** Syndiospezifische polymerization von Propylen: 2- und 2,7-substituierte metallocenkomplex des typs $(C_{13}H_{8-n}R_nCR'_2C_5H_4)MCl_2$ ($n = 1,2$; $R =$ alkoxy, alkyl, aryl, hal; $R' = Me, Ph$; $M = Zr, Hf$) [текст] / H. G. Alt, R. Zenk // J. Organomet. Chem. - 1996. - V. 522. - № 1. - P. 39-54.
258. **Miller, S. A.** Highly Stereoregular Syndiotactic Polypropylene Formation with Metallocene Catalysts via Influence of Distal Ligand Substituents [текст] / S. A. Miller, J. E. Bercaw. // Organometallics. - 2004. - V. 23. - № 8. - P. 1777-1789.
259. **Kajigaeshi, S.** A Facile Synthesis of 4-Substituted Fluorenes by the Use of a Positional Protective Group [текст] / S. Kajigaeshi, T. Kadowaki, A. Nishida, S. Fujisaki, M. Noguchi // Synthesis. - 1984. - № 4. - P. 335.
260. **Alt, H. G.** Syndiospezifische polymerisation von propylen: 3,- 4,- and 4,5-substituierte zirkonocenkomplexe des typs $(C_{13}H_{8-n}R_nCR'_2C_5H_4)ZrCl_2$ ($n = 1,2$; $R =$ alkyl, aryl; $R' = Me, Ph$) [текст] / H. G. Alt, R. Zenk, W. Milius // J. Organomet. Chem. - 1996. - V. 514. - № 1-2. - P. 257-270.
261. **Peifer, B.** Selbstimmobilisierende Metallocenkatalysatoren [текст] / B. Peifer, W. Milius, H. G. Alt // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 553. - № 1-2. - P. 205-220.
262. **Esteb, J. J.** Novel C_1 symmetric zirconocenes containing substituted fluorenyl moieties for the polymerization of olefins [текст] / J. J. Esteb, M. Bergeron, C. N. Dormady, J. C. W. Chien, M. D. Rausch // J. Organomet. Chem. - 2003. - V. 675. - № 1-2. - P. 97-104.
263. **Лаишевцев, И. П.** Циклопентадиены, аннелированные с пятичленными гетероциклами: методы синтеза, элементоорганические производные и синтетические предшественники [текст] / И. П. Лаишевцев, И. А. Кашулин, И. В. Тайдаков, В. В. Багров, И. Э. Нифантьев // Химия Гетероцикл. Соед. - 2003. - № 5. - С. 643-679.
264. **Пат. Германии DE60304608T**, МПК C07D333/22; C07D333/56. Herstellung von heterocyclische ketone [текст] / Jones R., Elder M. (Германия); заявитель BASSELL POLYOLEFINE GMBH; заявл. 19.12.2002 ; опубл. 02.11.2006. - 11 с. : илл.
265. **Ryabov, A. N.** Zirconium Complexes with Cyclopentadienyl Ligands Involving Fused a Thiophene Fragment [текст] / A. N. Ryabov, D. V. Gribkov, V. V. Izmer, A. Z. Voskoboynikov // Organometallics. - 2002. - V. 21. - № 14. - P. 2842-2855.
266. **Пат. США US2004192931**, МПК C07B61/00; C07D333/78. Process for the preparation of heterocyclic pentalene derivatives [текст] / Nifant'ev I. E., Bagrov V. V. (США); заявитель BASSELL POLYOLEFINE GMBH; заявл. 01.08.2001 ; опубл. 30.09.2004. - 14 с. : илл.
267. **Ryabov, A. N.** Constrained geometry complexes of titanium (IV) and zirconium (IV) involving cyclopentadienyl fused to thiophene ring [текст] / A. N. Ryabov, A. Z. Voskoboynikov // J. Organomet. Chem. - 2005. - V. 690. - № 19. - P. 4213-4221.

268. **van Baar, J. F.** ansa-Zirconocenes Based on N-Substituted 2-Methylcyclopenta[b]Indoles: Synthesis and Catalyst Evaluation in Liquid Propylene Polymerization [текст] / J. F. van Baar, A. D. Horton, K. P. de Kloe, E. Kragtwijk, S. G. Mkoyan, I. E. Nifant'ev, P. A. Schut, I. V. Taidakov // Organometallics. - 2003. - V. 22. - № 13. - P. 2711-2722.
269. **Jutzi, P.** Fluxional η^1 -cyclopentadienyl compounds of main-group elements [текст] / P. Jutzi // Chem. Rev. - 1986. - V. 86. - № 6. - P. 983-996.
270. **Stradiotto, M.** η^1 -Indenyl derivatives of transition metal and main group elements: synthesis, characterization and molecular dynamics [текст] / M. Stradiotto, M. J. McGlinchey // Coord. Chem. Rev. - 2001. - V. 219-221. - P. 311-378.
271. **Frisch, K. C.** Cyclopentadienylsilane derivatives [текст] / K. C. Frisch // J. Am. Chem. Soc. - 1953. - V. 75. - № 23. - P. 6050-6051.
272. **Edelman, M. A.** Synthesis and characterisation of trimethylsilylmethyl-, bis(trimethylsilyl)methyl- and -silyl-substituted cyclopentadienes and their alkali metal complexes [текст] / M. A. Edelman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, S. Tian // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 550. - № 1-2. - P. 397-408.
273. **Herrmann, W. A.** Cyclische amine als intramolekulare hilfsliganden in π -komplexen der titans [текст] / W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Proermeier, K. Mashima // J. Organomet. Chem. - 1995. - V. 486. - № 1-2. - P. 291-295.
274. **Klipp, A.** Novel cyclopentadienyl silanes and disilanes: synthesis, structure and gas-phase pyrolysis [текст] / A. Klipp, S. H. A. Petri, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi // J. Organomet. Chem. - 2001. - V. 620. - № 1-2. - P. 20-31.
275. **Song, Y.-S.** One-Step Synthesis of Fluorenyl-Substituted Chlorosilanes: Friedel-Crafts Type Cycloalkylation of Biphenyl with (Dichloroalkyl)silane [текст] / Y.-S. Song, S. D. Kong, S. A. Khan, B. R. Yoo, I. N. Jung // Organometallics. - 2001. - V. 20. - № 26. - P. 5586-5590.
276. **Atwood, J. L.** Stereochemically nonrigid silanes, germanes, and stannanes. 12. Crystal and molecular structures of tetrakis(η^1 -indenyl) derivatives of germanium and tin: meso diastereoisomers with S_4 symmetry [текст] / J. L. Atwood, A. D. McMaster, R. D. Rogers, S. R. Stobart // Organometallics. - 1984. - V. 3. - № 10. - P. 1500-1504.
277. **McMaster, A. D.** Stereochemically nonrigid Silanes, germanes, and stannanes. 10. Diastereomerism and metallotropic behavior in polyindenyl derivatives of germanium and tin. Facile stereomutation [текст] / A. D. McMaster, S. R. Stobart // J. Am. Chem. Soc. - 1982. - V. 104. - № 8. - P. 2109-2112.

278. **McMaster, A. D.** Stereochemically nonrigid Silanes, germanes, and stannanes.8. Tetracyclopentadienyl and tetrakis(methylcyclopentadienyl) derivatives of germanium (IV) and tin (IV) [текст] / A. D. McMaster, S. R. Stobart // *Inorg. Chem.* - 1980. - V. 19. - № 5. - P. 1178-1181.
279. **Kashin, A. N.** Stereochemistry of electrophilic substitution reactions of indenyl-organotin compounds [текст] / A. N. Kashin, V. N. Bakunin, V. A. Khutoryanskii, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov // *J. Organomet. Chem.* - 1979. - V. 171. - № 3. - P. 309-319.
280. **Broussier, R.** Cyclopentadiene with 2 coordinating sites - 1,5-bis(diphenylphosphino)-2,3,4-trimethylcyclopenta-1,3-diene [текст] / R. Broussier, S. Ninoreille, C. Legrand, B. Gautheron // *J. Organomet. Chem.* - 1997. - V. 532. - № 1-2. - P. 55-60.
281. **Wang, H.** Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity of Rare-Earth Complexes Derived from A New Phosphorus-Bridged Versatile Ligand, $^1\text{Pr}_2\text{NP}(\text{C}_9\text{H}_7)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})$ [текст] / H. Wang, H. Wang, H.-W. Li, Z. Xie // *Organometallics.* - 2004. - V. 23. - № 4. - P. 875-885.
282. **Paine, R. T.** Synthesis and characterization of cyclopentadienyl-fluorophosphine ligands and their borane (3) complexes [текст] / R. T. Paine, R. W. Light, D. E. Maier // *Inorg. Chem.* - 1979. - V. 18. - № 2. - P. 368-371.
283. **Lenze, N.** Tetrakis(trimethylstannyl)cyclopentadiene. Improved synthesis, ^1H -, ^{13}C - and ^{119}Sn -NMR data and crystal structure [текст] / N. Lenze, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi // *J. Organomet. Chem.* - 2000. - V. 608. - № 1-2. - P. 86-88.
284. **Пат. Германии DE19539650**, МПК C07F17/00; C08F10/00. Zirconocene und Hafnocene mit borylierten Cyclopentadienyl-Liganden und das Verfahren zu ihrer Herstellung [текст] / Reetz N. T., Bruemmer H. (Германия); заявитель STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH; заявл. 25.10.1995 ; опубл. 30.04.1997. - 10 с. : илл.
285. **Schaltegger, H.** 103. Eine neue fulvensynthese [текст] / H. Schaltegger, M. Neuenschwander, D. Meuche // *Helv. Chim. Acta.* - 1965. - B. 48. - № 4. - S. 955-961.
286. **Schiavo, S. L.** Synthesis and Chemistry of 1,1-Bis(3-indenyl)ethane; Crystal Structure of $[[\text{Ru}(\text{CO})_2]_2[\eta^5:\eta^5\text{-CH}_3\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_6)_2]]$ [текст] / S. L. Schiavo, C. Renouard, M. C. Simpson, H. Adams, N. A. Bailey, C. White // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1994. - № 12. - P. 1731-1734.
287. **Balboni, D.** C_2 -Symmetric Zirconocenes for High Molecular Weight Amorphous Poly(propylene) [текст] / D. Balboni, G. Moscardi, G. Baruzzi, V. Braga, I. Camurati, F. Piemontesi, L. Resconi, I. E. Nifant'ev, V. Venditto, S. Antinucci // *Macromol. Chem. Phys.* - 2001. - V. 202. - № 10. - P. 2010-2028.
288. **Braunschweig, H.** The chemistry of [1]borametallophenanes and related compounds [текст] / H. Braunschweig, F. M. Breitling, E. Gullo, M. Kraft // *J. Organomet. Chem.* - 2003. - V. 680. - № 1-2. - P. 31-42.

289. **Braunschweig, H.** Synthesis and structure of aminobis(η^1 -cyclopentadienyl)boranes and related compounds [текст] / H. Braunschweig, C. von Koblinski, M. Neugebauer, U. Englert, X. Zheng // *J. Organomet. Chem.* - 2001. - V. 619. - № 1-2. - P. 305-312.
290. **Xu, S.** Synthesis, structures and polymerization catalytic properties of germyl-bridged bis(cyclopentadienyl) metallocenes [текст] / S. Xu, X. Dai, B. Wang, X. Zhou // *J. Organomet. Chem.* - 2002. - V. 645. - № 1-2. - P. 262-267.
291. **Hap, M.** Dichloro[bis(η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)alkylphosphine]zirconium $\text{RP}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (R = Me, Et, iPr, tBu). [текст] / M. Hap, T. Gilles, T. Kruck, K. F. Tebbe // *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.* - 1999. - V. 54. - № 4. - P. 482-486.
292. **Leyser, N.** Phosphonium-Bridged Alkali and Alkaline-Earth Metallocene Complexes [текст] / N. Leyser, K. Schmidt, H. H. Brintzinger // *Organometallics.* - 1998. - V. 17. - № 11. - P. 2155-2161.
293. **Alt, H. A.** PPh-Bridged metallocene complexes of the type $(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{-PPh-C}_{13}\text{H}_8)\text{MCl}_2$ (M = Zr, Hf) [текст] / H. A. Alt, M. Jung // *J. Organomet. Chem.* - 1998. - V. 568. - № 1-2. - P. 127-131.
294. **Steinhorst, A.** Group 4 ansa-metallocene Ziegler catalysts derived from trans-1,2-cycloalkylene-bis(indenyl)- and bis(tetrahydroindenyl) MCl_2 systems: structural and reactivity studies [текст] / A. Steinhorst, G. Erker, W. Grehl, R. Frohlich // *J. Organomet. Chem.* - 1997. - V. 542. - № 2. - P. 191-204.
295. **Rufanov, K.** Hetero-ansa-metallocenes: I. Synthesis of the novel [1]-borylidene-bridged ansa-zirconocene dichloride [текст] / K. A. Rufanov, V. V. Kotov, N. B. Kazennova, D. A. Lemenovskii, E. V. Avtomonov, J. Lorberth // *J. Organomet. Chem.* - 1996. - V. 525. - № 1-2. - P. 287-289.
296. **Mathey, F.** Reaction du cyclopentadienylthallium avec les liaisons P-Cl [текст] / F. Mathey, J.-P. Lampin // *Tetrahedron.* - 1975. - V. 31. - № 20. - P. 2685-2690.
297. **Пат. EP617044**, МПК B01J31/02; C07B61/00; C07F17/00; C07F7/08; C07F7/12; C07F7/30. Process for preparing cyclopentadienyl group-containing silicon compound or cyclopentadienyl group-containing germanium compound [текст] / Kiso Y., Kawaai K., Nitabaru M. (Япония); заявитель MITSUI PETROCHEMICAL IND; заявл. 22.03.1993 ; опублик. 28.09.1994. - 12 с. : илл.
298. **Suzuki, N.** Structural characterization of ansa-zirconocene dichloride bearing a vicinal di-tert-butylcyclopentadienyl ligand and high pressure polymerization of 1-hexene catalyzed by sterically hindered zirconocene complexes [текст] / N. Suzuki, T. Mise, Y. Yamaguchi, T. Chihara, Y. Ikegami, H. Ohmori, A. Matsumoto, Y. Wakatsuki // *J. Organomet. Chem.* - 1998. - V. 560. - № 1-2. - P. 47-54.
299. **Chen, Y. X.** Silylene-bridged fluorenyl-containing ligands and zirconium complexes with C_1 and C_s symmetry: general synthesis and olefin polymerization catalysis [текст] / Y. X. Chen, M. D. Rausch, J. C. W. Chien // *J. Organomet. Chem.* - 1995. - V. 497. - № 1-2. - P. 1-9.

300. **Licht, A. I.** CH-Aktivierungsreaktionen an unverbrückten und verbrückten Zirconocenkomplexen zur Darstellung von Metallacyclen und deren Verwendung in der katalytischen Ethylenpolymerisation [текст] / A. I. Licht, K. J. Schneider, H. G. Alt // J. Organomet. Chem. - 2003. - V. 688. - № 1-2. - P. 254-272.
301. **Alt, H. G.** ansa-Metallocenkomplexe des Typs $(C_{13}H_8-SiR_2-C_9H_6-nR'_n)ZrCl_2$ ($n=0, 1$; $R=Me, Ph, Alkenyl$; $R'=Alkyl, Alkenyl$): Selbstimmobilisierende Katalysatorvorstufen für die Ethylenpolymerisation [текст] / H. G. Alt, M. Jung // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 562. - № 2. - P. 229-253.
302. **Deppner, M.** Alkylidenverbrückte dissymmetrische zweikernige Metallocenkomplexe als Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation [текст] / M. Deppner, R. Burger, H. G. Alt // J. Organomet. Chem. - 2004. - V. 689. - № 7. - P. 1194-1211.
303. **Lee, M. H.** Ethylene-bridged pseudo- C_s symmetric ansa-zirconocene complexes: synthesis, structures, and propylene polymerization behavior [текст] / M. H. Lee, J. W. Park, C. S. Hong, S. I. Woo, Y. Do // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 561. - № 1-2. - P. 37-47.
304. **Siedle, A. R.** Synthesis of unsymmetrical ansa-fluorenyl metallocenes [текст] / A. R. Siedle, R. A. Newmark, B. F. Duerr, P. C. Leung // J. Mol. Catal., A: Chem. - 2004. - V. 214. - № 2. - P. 187-198.
305. **Schertl, P.** Synthese und Polymerisationseigenschaften substituierter ansa-Bis(fluorenylidene)komplexe des Zirconiums [текст] / P. Schertl, H. G. Alt // J. Organomet. Chem. - 1999. - V. 582. - № 2. - P. 328-337.
306. **Alt, H. G.** C_2 -Bridged metallocene dichloride complexes of the type $(C_{13}H_8-CH_2CHR-C_9H_6-nR'_n)ZrCl_2$ and $(C_{13}H_8-CH_2CHR-C_{13}H_8)MCl_2$ ($n = 0, 1$; $R = H, alkenyl$; $R' = alkenyl, benzyl$; $M = Zr, Hf$) as self-immobilizing catalyst precursors for ethylene polymerization [текст] / H. G. Alt, M. Jung // J. Organomet. Chem. - 1999. - V. 580. - № 1. - P. 1-16.
307. **Rieger, R.** Unsymmetric ansa-zirconocene complexes with chiral ethylene bridges: influence of bridge conformation and monomer concentration on the stereoselectivity of the propene polymerization reaction [текст] / R. Rieger, G. Jany, R. Fawzi, M. Steimann // Organometallics. - 1994. - V. 13. - № 2. - P. 647-653.
308. **Jany, G.** Synthesis of enantiomerically pure ethylene-bridged ansa-zirconocene and -hafnocene complexes bearing fluorenyl, indenyl, octahydrofluorenyl, and tetrahydroindenyl ligands [текст] / G. Jany, R. Fawzi, M. Steimann, B. Rieger // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 4. - P. 544-550.
309. [текст] / Fierro R., Chien J. C. W., Rausch M. D. Asymmetric zirconocene precursors for catalysis of propylene polymerization. // J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., 1994. - V. 32. - № 15. - P. 2817-2824.

310. **Jutzi, P.** Ein einfacher weg zu 1,2,3,4-tetramethylfulven unzu zu 1-funktionalisierten 2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienen [текст] / P. Jutzi, T. Heidemann, B. Neumann, H. G. Stammler // Synthesis, 1992. - № 11. - P. 1096-1098.
311. **Mallin, D. T.** rac-[Ethylidene(1- η^5 -tetramethylcyclopentadienyl)(1- η^5 -indenyl)]dichlorotitanium and its homopolymerization of propylene to crystalline-amorphous block thermoplastic elastomers [текст] / D. T. Mallin, M. D. Rausch, Y. G. Lin, S. Dong, J. C. W. Chien // J. Am. Chem. Soc. - 1990. - V. 112. - № 5. - P. 2030-2031.
312. **Yan, X.** Homo- and hetero-binuclear ansa-metallocenes of the group 4 transition metals as homogeneous catalysts for the polymerization of ethene and propene [текст] / X. Yan, A. Chernega, M. L. H. Green, J. Sanders, J. Souter, T. Ushioda // J. Mol. Catal., A: Chem. - 1998. - V. 128. - № 1-3. - P. 119-141.
313. **Fierro, R.** Synthesis and characterization of new one-carbon-bridged titanocene and zirconocene derivatives [текст] / R. Fierro, M. D. Rausch, G. S. Herrman, H. G. Alt // J. Organomet. Chem. - 1995. - V. 485. - № 1-2. - P. 11-17.
314. **Razavi, A.** Preparation and crystal structures of the complexes (η^5 -C₅H₄CMe₂-C₁₃H₈)MCl₂ (M=Zr, Hf) and their role in the catalytic formation of syndiotactic polypropylene [текст] / A. Razavi, J. Ferrara // J. Organomet. Chem. - 1992. - V. 435. - № 3. - P. 299-310.
315. **Alt, H. G.** C₁-bridged fluorenylidene cyclopentadienyliene complexes of the type (C₁₃H₈-CR¹R²-C₅H₃R)ZrCl₂ (R¹, R²=alkyl, phenyl, alkenyl; R=H, alkyl, alkenyl, substituted silyl) as catalyst precursors for the polymerization of ethylene and propylene [текст] / H. G. Alt, M. Jung // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 568. - № 1-2. - P. 87-112.
316. **Razavi, A.** Preparation and crystal structures of the complexes (η^5 -C₅H₄CPh₂-C₁₃H₈)MCl₂ [текст] / A. Razavi, J. L. Atwood // J. Organomet. Chem. - 1993. - V. 459. - № 1-2. - P. 117-123.
317. **Alt, H. G.** Syndiospezifische polymerisation von propylen: Neue metallocenkomplexe des typs (C₁₃H_{8-n}R_nCR'R''C₅H₄)MCl₂ n = 0,2; R = Alkyl, Aryl, Hal; R', R'' = H, Alkyl, Aryl; M = Zr, Hf) unter besonderer berucksichtigung verschiedener bruckensubstituenten [текст] / H. G. Alt, R. Zenk // J. Organomet. Chem. - 1996. - V. 518. - № 1-2. - P. 7-15.
318. **Hafner, K.** Synthesis of the 2,5-di-t-butyl-cyclopenta[a]pentalene ion: a novel 12 π -electron system [текст] / K. Hafner, G. F. Thiele // Tetrahedron Lett. - 1984. - V. 25. - № 14. - P. 1445-1448.
319. **Alt, H. G.** Syndiospezifische polymerisation von propylen: synthese CH₂- und CHR-verbrueckter fluorenylhaltiger ligandvorstufen [текст] / H. G. Alt, R. Zenk // J. Organomet. Chem. - 1996. - V. 526. - № 2. - P. 295-301.

320. **Schwemlein, H.** ansa-Metallocene derivatives. 5. Synthesis of tetramethylethylene-bridged titanocene and zirconocene catalysts via reductive fulvene coupling [текст] / H. Schwemlein, H. H. Brintzinger // J. Organomet. Chem. - 1983. - V. 254. - № 1. - P. 69-73.
321. **Gutmann, S.** ansa-Metallocene derivatives. 16. Chiral titanocene and zirconocene derivatives with symmetrically substituted, tetramethylethanediy-bridged ligand frameworks. Crystal structures of representative examples [текст] / S. Gutmann, P. Burger, H. U. Hund, J. Hofmann, H. H. Brintzinger // J. Organomet. Chem. - 1989. - V. 369. - № 3. - P. 343-357.
322. **Kane, K. M.** Reductive Coupling of Fulvenes with Calcium for C₂-Symmetric ansa-Metallocenes: Syntheses and Molecular Structures of trans-Ph₂C₂H₂(η⁵-C₅H₄)₂Ca(THF)₂ and trans-Ph₂C₂H₂(η⁵-C₅H₄)₂ZrCl₂ [текст] / K. M. Kane, P. J. Shapiro, A. Vij, R. Cubbon, A. L. Rheingold // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 21. - P. 4567-4571.
323. **Sinnema, P.-J.** Calcium-Mediated Fulvene Couplings. 1. A Survey of 6,6-Dialkylfulvenes for the Formation of Bridged and Unbridged Calcocenes [текст] / P.-J. Sinnema, P. J. Shapiro, B. Hohn, T. E. Bitterwolf, B. Twamley // Organometallics. - 2001. - V. 20. - № 13. - P. 2883-2888.
324. **Sinnema, P.-J.** Calcium-Mediated Fulvene Couplings. 2. Survey of 6-Aryl- and 6-Alkylfulvenes for Their rac Selectivity in the Synthesis of ansa-Calcocenes [текст] / P.-J. Sinnema, B. Hohn, R. L. Hubbard, P. J. Shapiro, B. Twamley, A. Blumenfeld, A. Vij // Organometallics. - 2002. - V. 21. - № 1. - P. 182-191.
325. **Chen, Y. X.** Indenyl- and fluorenylsilanes: synthesis and thermal diastereomerization [текст] / Y. X. Chen, M. D. Rausch, J. C. W. Chien // Organometallics. - 1993. - V. 12. - № 11. - P. 4607-4612.
326. **Пат. США US5892079**, МПК C07F17/00; C07F7/08; C07F7/10; C07F7/28; C08F10/00; C08F110/02; C08F4/64; C08F4/642; C08F4/6592. Metallocene catalysts and associated methods of preparation and use [текст] / Wilson R. B. (США); заявитель Stanford Research Institute; заявл. 17.10.1997 ; опубл. 06.04.1999. - 25 с. : илл.
327. **Пат. EP628566**, МПК 01J31/16; B01J31/22; C07C13/567; C07C22/04; C07C49/747; C07C51/31; C07C51/373; C07C51/377; C07C63/331; C07C63/49; C07C65/36; C07F17/00; C07F7/08; C07F7/12; C07F7/22; C07F7/30; C08F10/00. Metallocenes and processes therefor and therewith [текст] / Alt H. G., Parsidis K., Welch B. M., Geerts R. L., Peifer B., Palackal S. J., Fahey D. R., Deck H. R. (США); заявитель PHILLIPS PETROLEUM CO; заявл. 11.06.1993 ; опубл. 14.12.1994. - 16 с. : илл.
328. **Alt, H. G.** Polymerization of ethylene with metallocene: methylaluminoxane catalysts supported on polysiloxane micro gels and silica [текст] / H. G. Alt, P. Peter Schertl, A. Koppl. // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 568. - № 1-2. - P. 263-269.

329. **Patsidis, K.** The synthesis, characterization and polymerization behavior of ansa cyclopentadienyl fluorenyl complexes: the X-ray structures of the complexes $[(C_{13}H_8)SiR_2(C_5H_4)]ZrCl_2$ (R=Me or Ph) [текст] / K. Patsidis, H. G. Alt, W. Millius, S. J. Palackal // J. Organomet. Chem. - 1996. - V. 509. - № 1. - P. 63-71.
330. **Пат. US4892851**, МПК B01J31/22; B01J37/00; C07F17/00; C08F10/00; C08F10/06; C08F110/04; C08F110/06; C08F110/14; C08F4/60; C08F4/62; C08F4/642; C08F4/6592; C08F4/74; C08F4/82. Process and catalyst for producing syndiotactic polyolefins [текст] / Ewen J. A., Razavi A. (США); заявитель FINA TECHNOLOGY; заявл. 15.07.1988 ; опубли. 09.01.1990. - 13 с. : илл.
331. **Grossman, R. B.** Synthesis of [ethylene-1,2-bis(η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconium and -hafnium hydride complexes. Improved synthesis of the corresponding chlorides [текст] / R. B. Grossman, R. A. Doyle, S. L. Buchwald. // Organometallics. - 1991. - V. 10. - № 5. - P. 1501-1505.
332. **Park, J. T.** An efficient synthetic method of ansa-zirconocene dimethyl complexes via Me_2ZrCl_2 [текст] / J. T. Park, B. W. Woo, S. C. Yoon, S. C. Shim // J. Organomet. Chem. - 1997. - V. 535. - № 1-2. - P. 29-32.
333. **Wu, Z.** Synthesis and Characterization of Unusual Dichloro(amido)-Bridged Zirconium Complexes. X-ray Crystal Structures of $(Me_2N)_3Zr(\mu-Cl)_2(\mu-NMe_2)Zr(NMe_2)_2(THF)$ and $Cl(Me_2N)_2Zr(\mu-Cl)_2(\mu-NMe_2)Zr(NMe_2)_2(THF)$ [текст] / Z. Wu, J. B. Diminnie, Z. Xue // Inorg. Chem. - 1998. - V. 37. - № 10. - P. 2570-2574.
334. **Diamond, G. M.** Efficient synthesis of rac-(ethylenebis(indenyl)) ZrX_2 complexes via amine elimination [текст] / G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan // Organometallics. - 1995. - V. 14. - № 1. - P. 5-7.
335. **Diamond, G. M.** Efficient synthesis of chiral ansa-metallocenes by amine elimination. Synthesis, structure and reactivity of rac-(EBI) $Zr(NMe_2)_2$ [текст] / G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen // J. Am. Chem. Soc. - 1996. - V. 118. - № 34. - P. 8024-8033.
336. **Christopher, J. N.** Synthesis, structure, and reactivity of rac- $Me_2Si(Indenyl)_2Zr(NMe_2)_2$ [текст] / J. N. Christopher, G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen // Organometallics. - 1996. - V. 15. - № 19. - P. 4038-4044.
337. **Vogel, A.** Ansa bis(indenyl)dimethylamino zirconocenes [текст] / A. Vogel, T. Priemeier, W. A. Herrmann // J. Organomet. Chem. - 1997. - V. 527. - № 1-2. - P. 297-300.
338. **Schmidt, K.** Photochemical isomerization of Me_2Si -bridged zirconocene complexes. Application to stereoselective synthesis of ansa-zirconocene binaphtholate stereoisomers [текст] / K. Schmidt, A. Reinmuth, U. Rief, J. Diebold, H. H. Brintzinger // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 8. - P. 1724-1728.

339. **Kaminsky, W.** Photoinduced rac/meso interconversions of bridged bis(indenyl) zirconium dichlorides [текст] / W. Kaminsky, A. M. Schauwienold, F. Freidanck // J. Mol. Catal., A: Chem. - 1996. - V. A112. - № 1. - P. 37-42.
340. **Пат. США US5965759**, МПК C07F17/00. Catalytic process for isomerizing metallocenes [текст] / Lin R. W. (США); заявитель ALBEMARLE CORP; заявл. 23.09.1998 ; опубл. 12.10.1999. - 7 с. : илл.
341. **Пат. США US2007060728**, МПК C07F17/00; C08F4/44. Process for the isomerization of metallocene compounds [текст] / Guidotti S., Balboni D. (Италия); заявитель BASSELL POLYOLEFINE GMBH; заявл. 29.09.2003 ; опубл. 15.03.2007. - 8 с. : илл.
342. **Пат. EP0819695**, МПК C07F17/00. Process for modifying the rac/meso ratio in a metallocene compounds [текст] / Resconi I., Balboni D. (Италия); заявитель MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV; заявл. 16.07.1996 ; опубл. 21.01.1998. - 7 с. : илл.
343. **Huttenloch, M. E.** Biphenyl-bridged metallocenes that are chiral, configurationally stable, and free of diastereomers [текст] / M. E. Huttenloch, J. Diebold, U. Rief, H. H. Brintzinger, A. M. Gilbert, T. J. Katz // Organometallics. - 1992. - V. 11. - № 11. - P. 3600-3607.
344. **Konemann, M.** Diastereoselective synthesis of a bis(tetrahydroindenyl)zirconocene dichloride with ansa-fused annulated 6-membered ring systems - a specific solution of the synthetic rac/meso-group-4 bent-metallocen [текст] / M. Konemann, G. Erker, R. Fronlich, S. Kotila // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 13. - P. 2900-2908.
345. **Chacon, S. T.** C₂-symmetric ansa-metallocenes of titanium and zirconium with a ligand system that yields pure rac isomer: preparation and crystal structures of rac- $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-2-SiMe}_3\text{-4-CMe}_3)_2\text{SiMe}_2\}\text{MCl}_2$ (M=Ti or Zr) [текст] / S. T. Chacon, E. B. Coughlin, L. M. Henling, J. E. Bercaw // J. Organomet. Chem. - 1995. - V. 497. - № 1-2. - P. 171-180.
346. **Пат. США US5556997**, МПК C07F17/00. Enhanced synthesis of racemic metallocenes [текст] / Strickler J. R., Power J. M. (США); заявитель ALBEMARLE CORP; заявл. 24.04.1995 ; опубл. 17.09.1996. - 5 с. : илл.
347. **Пат. Германии DE19912576**, МПК C07F17/00; C08F10/06; C08F4/64. Production of monoaryloxy-metallocene compounds for use in olefin polymerisation catalysts involves reacting metal cyclopentadienyl derivatives with monoaryloxy transition metal halide compounds [текст] / Bingel C., Brintzinger H. H., Damrau H. R. H. (Германия); заявитель TARGOR GMBH; заявл. 19.03.1999 ; опубл. 21.09.2000. - 22 с. : илл.
348. **Пат. США US6262286**, МПК C07F17/00; C08F10/00; C08F4/60; C08F4/6192; C08F4/64; C08F4/76. Method for selective production of racemic metallocene complexes [текст] / Gregorius

- H., Sueling C., Bidell W., Brintzinger H. H., Damrau H. R. H., Weber A. (Германия); заявитель TARGOR GMBH; заявл. 23.09.1997 ; опубл. 17.07.2001. - 16 с. : илл.
349. **Damrau, H. R. H.** Racemo-selective synthesis of ansa-zirconocene derivatives from zirconium biphenolate complexes [текст] / H. R. H. Damrau, E. Royo, S. Obert, F. Schaper, A. Weeber, H. H. Brintzinger // *Organometallics*. - 2001. - V. 20. - № 25. - P. 5258-5265.
350. **Пат. США US6153777**, МПК C07F17/00. Synthesis of *ansa*-metallocene catalysts [текст] / Jordan R. F., Zhang X. (США); заявитель UNIV IOWA RES FOUND; заявл. 02.11.1999 ; опубл. 28.11.2000. - 13 с. : илл.
351. **Zhang, X.** General Synthesis of Racemic Me₂Si-Bridged Bis(indenyl) Zirconocene Complexes [текст] / X. Zhang, Q. Zhu, I. A. Guzei, R. F. Jordan // *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - V. 122. - № 33. - P. 8093-8094.
352. **Dunn, A. R.** Computational Modeling of *ansa*-Zirconocene Amide Complexes [текст] / A. R. Dunn, L. E. Sweet, D. C. Wiser, M. D. LoCoco, R. F. Jordan // *Organometallics*. - 2004. - V. 23. - № 24. - P. 5671-5680.
353. **LoCoco, M. D.** Chelate-Controlled Synthesis of rac- and meso-Me₂Si(3-tBu-C₅H₃)₂ZrCl₂ [текст] / M. D. LoCoco, R. F. Jordan // *Organometallics*. - 2003. - V. 22. - № 26. - P. 5498-5503.
354. **LoCoco, M. D.** Enantioselective Synthesis of *ansa*-Zirconocenes [текст] / M. D. LoCoco, R. F. Jordan // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - V. 126. - № 43. - P. 13918-13919.
355. **LoCoco, M. D.** Chelate-Controlled Synthesis of Racemic *ansa*-Zirconocenes [текст] / M. D. LoCoco, X. Zhang, R. F. Jordan // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - V. 126. - № 46. - P. 15231-15244.
356. **Пат. EP1778707**, МПК C07F17/00. Process for the racemoselective synthesis of *ansa*-metallocenes [текст] / Koelling L. (Германия); заявитель BASELL POLYOLEFINE GMBH; заявл. 02.07.2004 ; опубл. 02.05.2007. - 1 с.
357. **Greger, I.** Functional Group Chemistry at the Group 4 Bent Metallocene Framework: [2+2] Cycloaddition of the Parent Bis(vinyl-Cp/vinyl-Ind)ZrCl₂ Systems [текст] / I. Greger, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker // *Organometallics*. - 2010. - V. 29. - № 4. - P. 860-866.
358. **Tumay, T. A.** Synthesis of an Amino-Functionalized *ansa*-Zirconocene by Intramolecular Photochemical Enamine [2+2]Cycloaddition [текст] / T. A. Tumay, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker // *Organometallics*. - 2009. - V. 28. - № 15. - P. 4513-4518.
359. **Knuppel, S.** Organic Transformations at a Group 4 Metallocene Framework: Formation of a Rigid *ansa*-Metallocene by Mannich-type Carbon - Carbon Coupling [текст] / S. Knuppel, G. Erker, R. Fröhlich // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1999. - V. 38. - № 13-14. - P. 13-14.

360. **Knuppel, S.** Bis(enamino-Cp) Group 4 metal complex chemistry: developing a Mannich-type carbon-carbon coupling reaction at the bent metallocene framework [текст] / S. Knuppel, C. Wang, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker // *J. Organomet. Chem.* - 2005. - V. 690. - № 1. - P. 14-32.
361. **Bai, S. D.** Intramolecular NMe₂H elimination and fulvene coupling leading to novel allyl-bridged zirconocene and hafnocene compounds [текст] / S. D. Bai, X. H. Wei, J. P. Guo, D. S. Liu, Z. Y. Zhou // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1999. - V. 38. - № 13-14. - P. 1926-1928.
362. **Ciruelos, S.** New silyl-substituted cyclopentadienyl titanium and zirconium complexes. X-ray molecular structures of [TiCl₂{μ-(OSiMe₂-η⁵-C₅H₄)}₂] and [ZrCl₂{μ-[(η⁵-C₅H₄)SiMe₂OSiMe₂(η⁵-C₅H₄)]}] [текст] / S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo // *Organometallics.* - 1995. - V. 14. - № 1. - P. 177-185.
363. **Lofthus, O. W.** Electrophile-functionalized metallocene intermediates. Application in the diastereoselective synthesis of a tetramethyldisiloxane-bridged C₂-symmetric ansa-zirconocene di-bromide [текст] / O. W. Lofthus, C. Slebodnick, P. A. Deck. // *Organometallics.* - 1999. - V. 18. - № 18. - P. 3702-3708.
364. **Schafer, A.** ansa-Metallocene derivatives. 12. Diastereomeric derivatisation and enantiomer separation of ethylenebis(tetrahydroindenyl)-titanium and -zirconium dichlorides [текст] / A. Schafer, E. Karl, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger. // *J. Organomet. Chem.* - 1987. - V. 328. - № 1-2. - P. 87-99.
365. **Rheingold, A. L.** Preparation and properties of chiral titanocene and zirconocene dichloride complexes of a chiral ligand [текст] / A. L. Rheingold, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich // *Organometallics.* - 1992. - V. 11. - № 5. - P. 1869-1876.
366. **Rieger, B.** A convenient synthesis of enantiomerically pure ethylene-bridged metallocene complexes bearing fluorenyl- and octahydrofluorenyl ligands [текст] / B. Rieger, J. Jany // *Chem. Ber.* - 1994. - B. 127. - S. 2417-2419.
367. **Leino, R.** Silicon-carbon bridged bis(fluorenyl) and bis(octahydrofluorenyl) ansa-zirconocenes: synthesis, characterization and ethylene polymerization catalysis [текст] / R. Leino, H. J. G. Luttikhedde, A. Lehtonen, C.-E. Wilen, J. H. Nasman // *J. Organomet. Chem.* - 1997. - V. 545-546. - P. 219-224.
368. **Shin, J. H.** Phosphorus-Bridged ansa-Metallocene Complexes of Titanium, Zirconium, and Hafnium: The Syntheses [текст] / J. H. Shin, T. Hascall, G. Parkin // *Organometallics.* - 1999. - V. 18. - № 1. - P. 6-9.
369. **Пат. США US20060160968**, МПК C07F17/00; C08F4/44. Process for producing substituted metallocene compounds for olefin polymerization [текст] / Voskoboynikov A. Z., Ryabov A. N.,

- Coker C. L., Canich J. A. M. (США); заявитель EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC; заявл. 16.12.2004 ; опубл. 20.07.2006. - 113 с. : илл.
370. **Fink, G.** Propene Polymerization with Silica-Supported Metallocene/MAO Catalysts [текст] / G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche // Chem. Rev., 2000. - V. 100. - № 4. - P. 1377-1390.
371. **Hlatky, G. G.** Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization [текст] / G. Hlatky G. // Chem. Rev. - 2000. - V. 100. - № 4. - P. 1347-1376.
372. Zhang, J. Polymerized metallocene catalysts and late transition metal catalysts for ethylene polymerization [текст] / J. Zhang, X. Wang, G.-X. Jin // Coord. Chem. Rev. - 2006. - V. 250. - № 1-2. - P. 95-109.
373. **Severn, J. R.** "Bound but Not Gagged" Immobilizing Single-Site α -Olefin Polymerization Catalysts [текст] / J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs // Chem. Rev. - 2005. - V. 105. - № 11. - P. 4073-4147.
374. **Alt, H. G.** The heterogenization of homogeneous metallocene catalysts for olefin polymerization [текст] / H. G. Alt // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1999. - P. 1703-1709.
375. **Jutzi, P.** Ein einfacher weg zu 1,2,3,4-tetramethylfulven unz zu 1-funktionalisierten 2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienen [текст] / P. Jutzi, T. Heidemann, B. Neumann, H. G. Stammler // Synthesis. - 1992. - № 11. - P. 1096-1098.
376. **Neuenschwander, M.** [текст] / Neuenschwander M., Schaedeli U // Chimia. - 1981. - В. 35. - № 12. - S. 476-478.
377. **Ghera, E.** Reactions of active methylene compounds in pyridine solution. II. Aldol-type reactions of indene and fluorene [текст] / E. Ghera, V. Sprinzak // J. Am. Chem. Soc. - 1960. - V. 82. - № 18. - P. 4945-4952.
378. **Борисов, А. П.** Получение циклопентаденидов калия и натрия взаимодействием циклопентадиена со щелочами [текст] / А. П. Борисов, В. Д. Махаев // Металлоорг. Хим. - 1989. - Т. 2. - № 3. - С. 680-681.
379. **Kronig, P.** Polymerisation von fulvenen, 4. Anionische polymerisation von 6,6-dimethylfulven [текст] / P. Kronig, M. Slongo, M. Neuenschwander // Makromol. Chem. - 1982. - В. 183. - № 2. - S. 359-375.
380. **Schore, N. E.** Reactions of [(diphenylphosphino)methyl]lithium with dimethylfulvene [текст] / N. E. Schore, B. E. LaBelle // J. Org. Chem. - 1981. - V. 46. - № 11. - P. 2306-2310.
381. **Дьяченко, А. И.** Взаимодействие циклопентадиена с дихлорметаном в условиях межфазного катализа с образованием дициклопентаденилметана [текст] / А. И. Дьяченко, Л. Г. Меньчиков, О. М. Нефедов // Изв. АН СССР, Сер. Хим., 1984. - № 11. - С. 2655.

382. Пат. WO9843931, МПК C07C13/15; C07C13/28; C07C2/34; C07C2/86; C07F17/00; C08F10/00. Process for preparing cyclopentadienyl compounds [текст] / Dang V.A., Yu L., Resconi L. (Италия); заявитель MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV; заявл. 29.03.1997 ; опубл. 08.10.1998. - 36 с. : илл.
383. Gaede, P. E. Transition metal complexes of 2-cyclopentadienyl-2-indenyl-propane [текст] / P. E. Gaede, P. H. Moran, A.-N.. // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 559. - № 1-2. - P. 107-121.
384. Sornay, C. Stereoselective Access to the Three Diisodicyclopentadienyltitanium Dichlorides [текст] / C. Sornay, P. Meunier, B. Gautheron, G. A. O'Doherty, L. A. Paquette. // Organometallics. - 1991. - V. 10. - № 6. - P. 2082-2083.
385. Winter, C. H. Cyclopentadienylmetal trichloride formation versus metallocene dichloride formation in the reactions of silylated cyclopentadienes with zirconium and hafnium chlorides. Crystal structure of (1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl)titanium trichloride [текст] / C. H. Winter, X. X. Zhou, D. A. Dobbs, M. J. Heeg // Organometallics. - 1991. - V. 10. - № 1. - P. 210-214.
386. Nifant'ev, I. E. Synthesis of bimetallic complexes via 4-stannatetrahydro-s-indacenes [текст] / I. E. Nifant'ev, M. V. Borzov, A. V. Churakov, Sh. G. Mkoyan, L. O. Atovmyan // Organometallics. - 1992. - V. 11. - № 12. - P. 3942-3947.
387. Пат. EP669340, МПК C07F17/00; C07F7/00; C07F7/22; C08F4/602; C08F4/642. Process for the preparation of bridged stereorigid metallocenes [текст] / Lisowsky R. (Германия); заявитель WITCO GMBH; заявл. 25.02.1994 ; опубл. 30.08.1995. - 10 с. : илл.
388. Воскобойников, А. З. Синтез и молекулярные структуры рацемической и мезо-форм 2,2'-пропилиден-бис(η^5 -инденил)цирконий дихлорида [текст] / А. З. Воскобойников, А. Ю. Агарков, А. В. Чураков, Л. Г. Кузьмина // Изв. РАН, Сер. Хим. - 1996. - № 3. - С. 765-766.
389. Green, M. L. H. New ansa-metallocenes of the Group 4 transition metals as homogeneous catalysts for the polymerization of propene and styrene [текст] / M. L. H. Green, N. Ishihara. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1994. - № 5. - P. 657-665.
390. Schaltout, R. M. The X-ray crystal structures of the ansa-metallocenes, $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MCl}_2$ (M = Ti, Zr and Hf) [текст] / R. M. Schaltout, J. Y. Corey, N. P // J. Organomet. Chem. - 1995. - V. 503. - № 2. - P. 205-212.
391. Prout, K. The crystal and molecular structures of bent bis- π -cyclopentadienyl-metal complexes: (a) bis- π -cyclopentadienyldibromorhenium(V) tetrafluoroborate, (b) bis- π -cyclopentadienyldichloromolybdenum(IV), (c) bis- π -cyclopentadienylhydroxomethylaminomolybdenum(IV) hexafluorophosphate, (d) bis- π -cyclopentadienylethylchloromolybdenum(IV), (e) bis- π -cyclopentadienyldichloroniobium(IV), (f) bis- π -cyclopentadienyldichloromolybdenum(V) tetrafluoroborate, (g) μ -oxo-bis[bis- π -cyclopentadienylchloroniobium(IV)] tetrafluoroborate, (h) bis-

- π -cyclopentadienyldichlorozirconium [текст] / K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton, G. V. Rees // *Acta Crystallogr., Sect. B.* - 1974. - V. B30. - № 10. - P. 2290-2304.
392. **Qian, C.** Synthesis of 5-ansa-zirconocene complexes and crystal structure of $[\text{Zr}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_{2-1,3}\}\text{Cl}_2]$ [текст] / C. Qian, J. Guo, C. Ye, J. Sun, P. Zheng // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1993. - P. 3441-3445.
393. **Jutzi, P.** Cyclopentadienyl compounds with nitrogen donors in the side-chain [текст] / P. Jutzi, U. Siemeling // *J. Organomet. Chem.* - 1995. - V. 500. - № 1-2. - P. 175-185.
394. **Moberg, C.** The Reaction of Nickelocene with Hexachlorocyclopentadiene [текст] / C. Moberg // *Acta Chem.Scand.* - 1978. - V. B32. - № 2. - P. 149-151.
395. **Rufanov, K. A.** Synthesis of highly crowded cyclopentadienes via reactions of Cp_2Ni and $\text{CpSn}(\text{CH}_3)_3$ with triarylmethylhalogenides. Molecular structure of $1-(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(3-\text{Ph}_3\text{C})-\text{C}_5\text{H}_4$ [текст] / K. A. Rufanov, N. B. Kazennova, A. V. Churakov, D. A. Lemenovskii, L. G. Kuz'mina // *J. Organomet. Chem.* - 1995. - V. 485. - № 1-2. - P. 173-178.
396. **Grassi, A.** Microstructure of isotactic polypropylene prepared with homogeneous catalysis: stereoregularity, regioregularity, and 1,3 insertion [текст] / A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, R. Mazzocchi // *Macromolecules.* - 1988. - V. 21. - № 3. - P. 617-622.
397. Pearson, D. Rheological properties of poly(1,3-dimethyl-1-butenylene) and model atactic polypropylene [текст] / D. Pearson, L. Fetters, L. Younghouse, J. Mays // *Macromolecules.* - 1988. - V. 21. - № 2. - P. 478-484.
398. **Soga, K.** Isotactic polymerization of propene with $(\eta\text{-}1,1'\text{-ethylenedi-}4,5,6,7\text{-tetrahydroindenyl})\text{zirconium dichloride}$ combined with methylaluminoxane [текст] / K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, W. Kaminsky // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* - 1987. - V. 8. - № 6. - P. 305-310.
399. **Grassi, A.** [текст] / A. Grassi, P. Ammendola, P. Longo, E. Albizzati, L. Resconi, R. Mazzocchi // *Gazz. Chim. Ital.* - 1988. - V. 118. - P. 539.
400. **Cheng, H.** ^{13}C Nuclear magnetic resonance characterization of poly(propylene) prepared with homogeneous catalysts [текст] / H. Cheng, J. Ewen // *Makromol. Chem.* - 1989. - V. 190. - № 8. - P. 1931-1943.
401. **Tsutsui, T.** Propylene homo- and copolymerization with ethylenebis(1-indenyl)zirconium dichloride and methylaluminoxane catalyst system [текст] / T. Tsutsui, N. Kashiwa, A. Mizuno, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa // *Polymer.* - 1989. - V. 30. - № 7. - P. 1350-1356.

402. **Tsutsui, T.** Characterization of isotactic polypropylene obtained with (4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium dichloride as catalyst [текст] / T. Tsutsui, A. Mizuno, N. Kashiwa. // Makromol. Chem. - 1989. - V. 190. - № 5. - P. 1177-1185.
403. **Rieger, B.** Degree of stereochemical control of racemic ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride/methyl aluminoxane catalysts and properties of anisotactic polypropylenes [текст] / B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, J. C. W. Chien, M. D. Rausch // Macromolecules. - 1990. - V. 23. - № 15. - P. 3559-3568.
404. **Chien, J.** Kinetics and stereochemical control of propylene polymerization initiated by ethylene bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) zirconium dichloride/methyl aluminoxane catalyst [текст] / J. Chien, R. Sugimoto // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 1991. - V. 29. - № 4. - P. 459-470.
405. **Busico, V.** Influence of Monomer Concentration on the Stereospecificity of 1-Alkene Polymerization Promoted by C₂-symmetric ansa-Metallocene Catalysts [текст] / V. Busico, R. Cipullo // J. Am. Chem. Soc. - 1994. - V. 116. - № 20. - P. 9329-9330.
406. **Leclerc, M. K.** ansa-Metallocene derivatives. 31. Origins of stereoselectivity and stereoerror [текст] / M. K. Leclerc, H. H. Brintzinger // J. Am. Chem. Soc. - 1995. - V. 117. - № 5. - P. 1651-1652.
407. **Jordan, R.** Synthesis and insertion chemistry of cationic zirconium(IV) pyridyl complexes. Productive σ -bond metathesis [текст] / R. Jordan, D. Taylor, N. Baenziger // Organometallics. - 1990. - V. 9. - № 5. - P. 1546-1557.
408. **Jacobs, S. J.** Evaluation of potential ferromagnetic coupling units: the bis(TMM) approach to high-spin organic molecules [текст] / S. J. Jacobs, D. A. Shultz, R. Jain, J. Novak, D. A. Dougherty // J. Am. Chem. Soc. - 1993. - V. 115. - № 5. - P. 1744-1753.
409. **Takeuchi, K.** Synthesis and some reactions of 1-adamantyl trifluoromethanesulfonate [текст] / K. Takeuchi, T. Moriyama, T. Kinoshiita, H. Tachino, K. Okamoto // Chem. Lett. - 1980. - P. 1395-1398.
410. **Werner, H.** Untersuchungen zur reaktivitat von metall- π -komplexen. II. Elektronentransferreaktionen von cyclopentadienylnickel und -kobalt mit triphenylmethyl-chlorid [текст] / H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer, T. Winkler // J. Organomet. Chem. - 1970. - V. 25. - № 2. - P. 461-474.
411. **Brownstein, S. K.** Reactions of ferrocene and nickelocene with some stable carbonium ions [текст] / S. K. Brownstein, E. J. Gabe, R. C. Hynes // Can. J. Chem. - 1992. - V. 70. - № 4. - P. 1011-1014.
412. **Hughes, R. P.** Selective solubility of organometallic complexes in saturated fluorocarbons. Synthesis of cyclopentadienyl ligands with fluorinated ponytails [текст] / R. P. Hughes, H. A. Trujillo // Organometallics. - 1996. - V. 15. - № 1. - P. 286-294.

413. **Moberg, C.** Evidence for π -allylic nickel complexes as intermediates in the reactions of nickelocene with allylic chlorides [текст] / C. Moberg // *J. Organomet. Chem.* - 1976. - V. 108. - № 1. - P. 125-133.
414. **Razavi, A.** Syndiotactic- and Isotactic Specific Bridged Cyclopentadienyl-Fluorenyl Based Metallocenes; Structural Features, Catalytic Behavior [текст] / A. Razavi, V. Bellia, Y. De Brauwer, K. Hortmann, L. Peters, S. Sirole, S. Van Belle, U. Thewalt // *Macromol. Chem. Phys.* - 2004. - V. 205. - № 3. - P. 347-356.
415. **Padwa, A.** Rearrangement of alkynyl and vinyl carbenoids via the rhodium(II)-catalyzed cyclization reaction of α -diazo ketones [текст] / A. Padwa, D. J. Austin, Y. Gareau, J. M. Kassir, S. L. Xu // *J. Am. Chem. Soc.* - 1993. - V. 115. - № 7. - P. 2637-2647.
416. **Piemontesi, F.** Crystal structures and solution conformations of the meso and racemic isomers of (ethylenebis(1-indenyl))zirconium dichloride [текст] / F. Piemontesi, I. Gamurati, L. Resconi, D. Balboni, A. Sironi, M. Moret, R. Ziegler, N. Piccolrovazzi // *Organometallics.* - 1995. - V. 14. - № 3. - P. 1256-1266.
417. **Reybuck, S. E.** Copolymerization Behavior of Unbridged Indenyl Metallocenes: Substituent Effects on the Degree of Comonomer Incorporation [текст] / S. E. Reybuck, A. Meyer, R. M. Waymouth // *Macromolecules.* - 2002. - V. 35. - № 3. - P. 637-643.
418. **Leino, R.** Synthesis and characterization of ethylene-bridged 1-tert-butyl dimethylsiloxy-substituted bis(indenyl) and bis(tetrahydroindenyl)zirconium dichlorides [текст] / R. Leino, H. J. G. Lutikhedde, A. Lehtonen, P. Ekholm, J. H. Nasman. // *J. Organomet. Chem.* - 1998. - V. 558. - № 1-2. - P. 181-188.
419. **Miginiac, L.** The synthetic possibilities of addition reactions between common organometallic compounds and conjugated enynes [текст] / L. Miginiac // *J. Organomet. Chem.* - 1982. - V. 238. - № 3. - P. 235-266.
420. **Backwall, J. E.** Palladium-catalyzed regioselective addition of thiophenol to conjugated enynes. Efficient synthesis of 2-(Phenylsulfinyl) and 2-(Phenylsulfonyl) 1,3-dienes [текст] / J. E. Backwall, A. Ericsson // *J. Org. Chem.* - 1994. - V. 59. - № 20. - P. 5850-5851.
421. Синтезы органических препаратов [текст]: Вып. 2 (1949) - М.: Издательство иностранной литературы, 1949. - С. 536.
422. **Szkal-Quin, G.** Stereoisomer effects on the paal-knorr synthesis of pyrroles [текст] / G. Szkal-Quin, D. G. Graham, D. S. Millington, D. A. Maltby, A. T. McPhail. // *J. Org. Chem.* - 1986. - V. 51. - № 5. - P. 621-624.

423. Пат. WO2009091480, МПК C08F10/06; C08F4/6592. Production of propylene-based polymers [текст] / Canich J. M., Jiang P., Casty G. L., Kiss G., Voskoboynikov A. Z. (США); заявитель EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC; заявл. 18.01.2008 ; опубл. 23.07.2009. - 77 с. : илл.
424. Пат. EP786466, МПК C07F17/00; C08F10/00; C08F4/642. Transition metal compound, olefin polymerization catalyst comprising the compound, and process for production of olefin polymer [текст] / Kaneko T., Ikeda R., Yano A., Sato M. (Япония); заявитель TOSOH CORP; заявл. 31.08.1989 ; опубл. 13.03.1991. - 33 с. : илл.
425. **Buu-Hoi, L.** Side-chain bromination of some alkylnaphthalenes with N-bromosuccinimide [текст] / L. Buu-Hoi, J. Lecocq // J. Chem. Soc. - 1946. - P. 830-832.
426. **Gorsane, M.** Synthese Photochimique De Fluoro-1-Pentahelicenes [текст] / M. Gorsane, M. R. H. Helicenes // Bull. Soc. Chim. Belg. - 1985. - V. 94. - № 3. - P. 205-214.
427. Пат. США US5830821, МПК C08F10/00; C08F4/60. Process for olefin preparation using metallocenes having benzo-fused indenyl derivatives as ligands [текст] / Rohrman J., Dolle V., Winter A., Kueber F. (Германия); заявитель TARGOR GMBH; заявл. 30.11.1991; опубл. 03.11.1998. - 14 с. : илл.
428. **Quin, L. D.** Synthesis of 1,2-dihydro-1-phenylindeno[2,1-b]-phosphole as a potential precursor of a phosphapentalenyl anion [текст] / L. D. Quin, A. N. Hughes, H. F. Lawson, A. L. Good // Tetrahedron. - 1983. - V. 39. - № 3. - P. 401-407.
429. **Bergamasco, R.** Vinylindenes and some heteroanalogues in the Diels-Alder reaction. I. Preparation of 3-vinylindene and some homologues [текст] / R. Bergamasco, Q. N. Porter // Aust. J. Chem. - 1977. - V. 30. - № 5. - P. 1051-1059.
430. **Friederichs, N.** A combined experimental - molecular modeling approach for ethene-propene copolymerization with C₂-symmetric metallocenes [текст] / N. Friederichs, B. Wang, P. H. M. Budzelaar, B. B. Coussens // J. Mol. Catal., A: Chem. - 2005. - V. 242. - № 1-2. - P. 91-104.
431. **Tynys, A.** Quantitative ¹³C NMR Analysis of Isotactic Ethylene-Propylene Copolymers Prepared with Metallocene Catalyst: Effect of Ethylene on Polymerization Mechanisms [текст] / A. Tynys, I. Fonseca, M. Parkinson, L. Resconi // Macromolecules. - 2012. - V. 45. - № 19. - P. 7704-7710.
432. **Fan, G.** An examination of aluminum chain transfer reaction in rac-Me₂Si[2-Me-4-Naph-Ind]₂ZrCl₂/MAO-catalyzed propylene polymerization and synthesis of aluminum-terminated isotactic polypropylene with controlled molecular weight [текст] / G. Fan, J.-Y. Dong // J. Mol. Catal., A: Chem. - 2005. - V. 236. - № 1-2. - P. 246-252.
433. Пат. EP0834519, МПК C08F10/00; C08F4/64; C08F4/642. Catalyst for polyolefin production and process for producing polyolefin [текст] / Okumura Y., Sakuragi T., Ono M., Inazawa S.

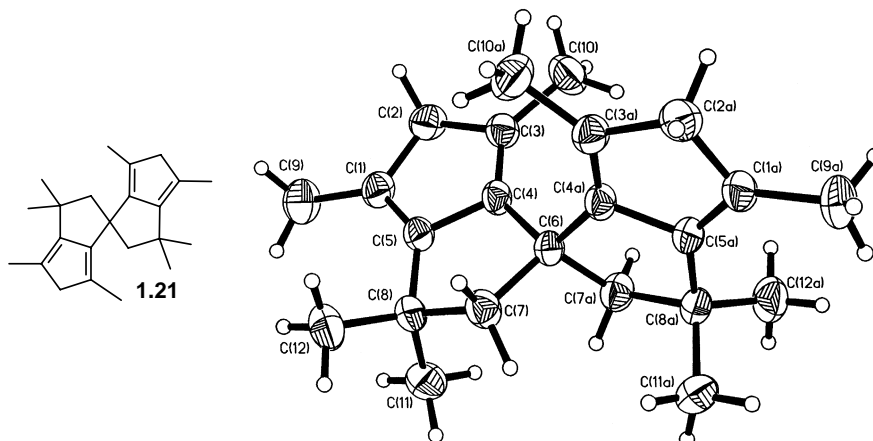
- (Япония); заявитель JAPAN POLYOLEFINS CO LTD; заявл. 22.04.1996 ; опубл. 08.04.1998. - 45 с. : илл.
434. **Guerra, G.** Back-Skip of the Growing Chain at Model Complexes for the Metallocene Polymerization Catalysis [текст] / G. Guerra, L. Cavallo, G. Moscardi, M. Vacatello, P. Corradini // *Macromolecules*. - 1996. - V. 29. - № 14. - P. 4834-4845.
435. **Sakhabutdinov, A. G.** The effect of the position of the double bond on the mechanism of intramolecular cycloalkylation of 2,4-dimethyl-4-phenylpentenes in sulfuric acid [текст] / A. G. Sakhabutdinov, A. G. Usmanova, P. A. Frolov, S. V. Zinchenko, F. K. Shmidt // *J. Org. Chem. USSR (English Transl.)*. - 1992 - V. 28 - № 7 - P. 1329-1333.
436. **Bartmann, W.** Synthesis of di- and tetraalkyl-3-piperazinoisoquinolines and related compounds as potential antidepressant agents [текст] / W. Bartmann, E. Konz, W. Rueger // *J. Heterocycl. Chem.* - 1987. - V. 24. - № 3. - P. 677-682.
437. **Horner, L.** Uber Lichtreaktionen, XI. Weitere Derivate des Benzocyclobutens [текст] / L. Horner, K. Muth, H.-G. Schmelzer // *Chem. Ber.* - 1959. - B. 92. - № 11. - S. 2953-2957.
438. **Avila, D. V.** Electron paramagnetic resonance spectra of the radical cations of some benzocyclobutenes, benzocyclopentenenes and benzocyclohexenes [текст] / D. V. Avila, A. G. Davies, E. R. Li, K. M. Ng // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. - 1993. - № 3. - P. 355-362.
439. **Laikov, D. N.** Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets [текст] / D. N. Laikov // *Chem. Phys. Lett.* - 1997. - V. 281. - № 1-3. - P. 151-156.
440. **Perdew, J. P.** Generalized Gradient Approximation Made Simple [текст] / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* - 1996. - V. 77. - № 18. - P. 3865-3868.
441. **Belov, S. A.** Novel sandwich complexes of zirconium [C₉H₅(SiMe₃)₂](C₅Me₄R)ZrCl₂ (R = CH₃, CH₂CH₂NMe₂): Synthesis and reduction behavior [текст] / S. A. Belov, R. S. Kirsanov, D. P. Krut'ko, D. A. Lemenovckii, A. V. Churakov, J. A. K. Howard // *J. Organomet. Chem.* - 2008. - V. 693. - № 10. - P. 1912-1918.
442. **Belov, S. A.** 1,3-Diphenylindenyl zirconium complexes. Synthesis, structure, and reduction reactions [текст] / S. A. Belov, R. S. Kirsanov, D. P. Krut'ko, D. A. Lemenovckii, A. V. Churakov // *Russ. Chem. Bull.* - 2008. - V. 57. - № 8. - P. 1657-1660.
443. **Allen, F. H.** The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising [текст] / F. H. Allen // *Acta Cryst., Sect. B*. - 2002. - V. B58-3. - № 1. - P. 380-388.
444. **Пат. WO2005108408**, МПК C07F11/00; C07F17/00. Process of the racemoselective preparation of ansa-metallocenes [текст] / Garcia V., Mueller P., Sidot C., Tellier C., Delancray L., Chevalier R.

- (США); заявитель BASELL POLYOLEFINE GMBH; заявл. 06.05.2004; опубл. 17.11.2005. - 23 с. : илл.
445. **Lieno, R.** Isospecific propylene polymerization with a novel 2-substituted bis(indenyl) ansa-zirconocene [текст] / R. Lieno, H. Luttikhedde, C. E. Wilen, R. Sillanpaa, J. H. Nasman // *Organometallics*. - 1996. - V. 15. - № 10. - P. 2450-2453.
446. **Leino, R.** rac-[Ethylenebis(2-thexyldimethylsiloxy)indenyl]zirconium dichloride: synthesis, molecular structure and olefin polymerization catalysis [текст] / R. Leino, H. J. G. Luttikhedde, P. Lehmus, C. E. Wilen, R. Sjöholm, J. V. Lehtonen, J. V. Seppala, J. H. Nasman // *J. Organomet. Chem.* - 1998. - V. 559. - № 1-2. - P. 65-72.
447. **Luttikhedde, H. J. G.** Bis(triisopropylsiloxyindenyl) zirconocenes [текст] / H. J. G. Luttikhedde, R. Leino, A. Lehtonen, J. H. Nasman // *J. Organomet. Chem.* - 1998. - V. 555. - № 1. - P. 127-134.
448. **Karlsson, O.** Bromination of Some Heteroaromatic Acyl Compounds with Aqueous Bromine/Sodium Acetate [текст] / O. Karlsson // *Synth. Commun.* - 1981. - V. 11. - № 1. - P. 29-34.
449. [текст] / Cedheim L., Ebersson L. // *Acta Chem. Scand.*, 1976. - V. B30. - № 6. - P. 527-532.
450. **Пат. EP2402353**, МПК B01J31/12; C07F17/00. Group 4 metallocenes useful as catalysts for the polymerization of olefins [текст] / Resconi L., Castro P., Maaranen J., Voskoboynikov A. Z., Asachenko A. F., Tsarev A. A., Izmer V. V., Borisov I. S. (Австрия); заявитель BOREALIS AG; заявл. 01.07.2010 ; опубл. 04.01.2012. - 44 с. : илл.
451. **Leino, R.** Bis[2-tert-butylsiloxy]-4,7-dimethylindenyl]zirconium dichloride: synthesis, torsion isomerism and olefin polymerization catalysis [текст] / R. Leino, H. J. G. Luttikhedde, A. Lehtonen, R. Siilanpaa, A. Renninkangas, J. Strandén, J. Mattinen, J. H. Nasman // *J. Organomet. Chem.* - 1998. - V. 558. - № 1-2. - P. 171-179.
452. **Davies, J. S.** Protection of Hydroxy Groups by Silylation: Use in Peptide Synthesis and as Lipophilicity Modifiers for Peptides [текст] / J. S. Davies, C. L. Higginbotham, E. J. Tremeer, C. Brown, R. C. Treadgold // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* - 1992. - № 22. - P. 3043-3048.
453. **Barsties, E.** ansa-Metallocene derivatives. XXXIII. 2-Dimethylamino-substituted bis-indenyl zirconium dichloride complexes with and without a dimethylsilyl bridge: synthesis, crystal structures and properties in propene polymerization catalysis [текст] / E. Barsties, S. Schaible, M.-H. Prosenc, U. Rief, W. Roll, O. Weyand, B. Dorer, H. H. Brintzinger // *J. Organomet. Chem.* - 1996. - V. 520. - № 1-2. - P. 63-68.
454. **Miller, S. A.** Aminofluorenyl-Pentamethylcyclopentadienyl and Bis(aminofluorenyl) Derivatives of Group 4 Metals [текст] / S. A. Miller, J. E. Bercaw // *Organometallics*. - 2000. - V. 19. - № 26. - P. 5608-5613.

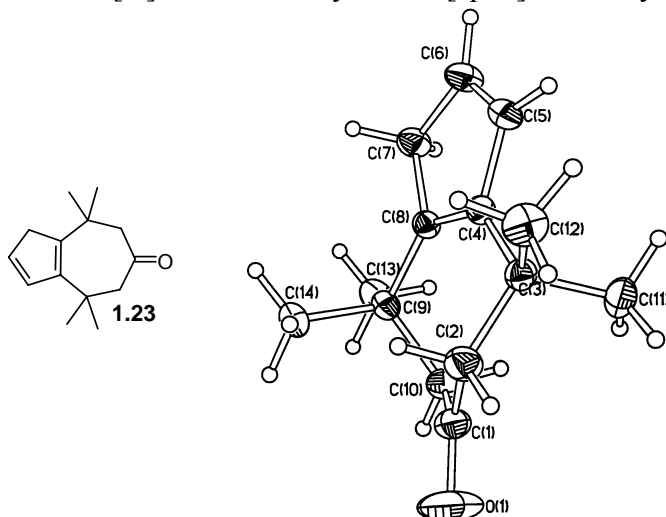
455. **Davies, A. G.** An electron spin resonance study of the methylcyclopentadienyl radicals, $\text{Me}_n\text{H}_5 - \text{C}_5^{\cdot}(\text{n}=1-5)$ [текст] / A. G. Davies, E. Lusztyk, J. Lusztyk. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. - 1982. - № 6. - P. 729-736.
456. **McLean, S.** Substitution in the cyclopentadienide anion series: Methylation of the cyclopentadienide and methylcyclopentadienide anions [текст] / S. McLean, P. Haynes // Tetrahedron. - 1965. - V. 21. - № 9. - P. 2313-2327.
457. **Пат. US5708150**, МПК C07F17/00; C07F17/02. Process for preparing transition metal complexes containing disubstituted cyclopentadienyl ligands [текст] / Lisowsky R. (Германия); заявитель WITCO GMBH; заявл. 22.12.1994 ; опубл. 13.01.1998. - 6 с. : илл.
458. **Пат. US2005148460**, МПК C07F17/00; C08F10/00. Catalyst components and their use in the polymerization of olefins [текст] / Marin V., Razavi A. (США); заявитель Marin V., Razavi A.; заявл. 02.01.2004 ; опубл. 07.07.2005. - 21 с. : илл.
459. **Burger, P.** ansa-Metallocene derivatives: XXIII . Aryl-substituted titanocene and zirconocene complexes with interannular tetramethylethano- or dimethylsilano-bridges. Crystal structures of representative examples [текст] / P. Burger, K. Hortmann, J. Diebold, H.-H. Brintzinger // J. Organomet. Chem. - 1991. - V. 417. - № 1-2. - P. 9-27.
460. **Alder, K.** Uber die Darstellung von Santen und anderen substituierten Bicyclo-[1.2.2]-heptenen [текст] / K. Alder, H.-J. Ache // Chem. Ber. - 1962. - B. 95. - № 2. - S. 503-510.
461. **Clark, T. J.** Synthesis and properties of sterically congested cyclopentadienes and their transition metal complexes [текст] / T. J. Clark, C. M. Killian, S. Luthra, T. A. Nile // J. Organomet. Chem. - 1993. - V. 462. - № 1-2. - P. 247-257.
462. **Deno, N. C.** Carbonium Ions. XIX. The Intense Conjugation in Cyclopropyl Carbonium Ions [текст] / N. C. Deno, H. G. Richey, J. S. Liu, D. N. Lincoln, J. O. Turner // J. Am. Chem. Soc. - 1965. - V. 87. - № 20. - P. 4533-4538.
463. **Gomez, F. J.** Syndiospecific Propylene Polymerization Using C_1 -Symmetric ansa-Metallocene Catalysts: Substituent and Bridge Effects [текст] / F. J. Gomez, R. M. Waymouth // Macromolecules. - 2002. - V. 35. - № 9. - P. 3358-3368.
464. **Stone, K. J.** An exceptionally simple and efficient method for the preparation of a wide variety of fulvenes [текст] / K. J. Stone, R. D. Little // J. Org. Chem., 1984. - V. 49. - № 11. - P. 1849-1853.
465. **Drewitt, M. J.** The first [2]cobaltocenophane and [2]metallocenophanium salts [текст] / M. J. Drewitt, S. Barlow, D. O'Hare, J. M. Nelson, P. N. I. Manners // Chem. Commun. - 1996. - № 18. - P. 2153-2154.

466. **Moeller, A. C.** Synthetic Explorations Towards Sterically Crowded 1,2,3-Substituted Bis(indenyl)zirconium(IV) Dichlorides [текст] / A. C. Moeller, R. Blom, R. H. Heyn, O. Swang, C.-H. Goerbitz, T. Seraidaris // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2005. - № 9. - P. 1759-1769.
467. **Cordes, J. F.** Notiz uber eine einfache Methode zur Darstellung von Niccelocen und Cobaltocen [текст] / J. F. Cordes // *Chem. Ber.* - 1962. - B. 95. - № 12. - S. 3084-3085.
468. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry [текст]: Ni (System-Nr. 57): Org. Verb. 2 - Springer, 1996. : - P. 214-218.
469. **Martin, C. W.** Diaryldichlorocarbonyl ylides derived from dichlorocarbene and aromatic ketones [текст] / C. W. Martin, H. S. Gill, J. A. Landgrebe // *J. Org. Chem.* - 1983. - V. 48. - № 11. - P. 1898-1901.
470. **Bors, D. A.** Carbon acidity. 67. The indicator scale of cesium ion pairs in tetrahydrofuran [текст] / D. A. Bors, M. J. Kaufman, A. Streitwieser // *J. Am. Chem. Soc.* - 1985. - V. 107. - № 24. - P. 6975-6982.
471. **Starflinger, W.** Ene reaction mechanisms. 3. Intermolecular and intramolecular kinetic isotope effects (KIE) for some ene reactions of hetero enophiles [текст] / W. Starflinger, G. Kresze, K. Huss // *J. Org. Chem.* - 1986. - V. 51. - № 1. - P. 37-40.
472. **Pinnick, H. W.** Friedel-Crafts reactions of ethyl cyclopropanecarboxylate [текст] / H. W. Pinnick, S. P. Brown, E. A. McLean, L. W. Zoller // *J. Org. Chem.* - 1981. - V. 46. - № 18. - P. 3758-3760.
473. **Chen, Z.-K.** New Phenyl-Substituted PPV Derivatives for Polymer Light-emitting Diodes-Synthesis, Characterization and Structure-Property Relationship Study [текст] / Z.-K. Chen, N. H. S. Lee, W. Huang, V.-S. Xu, Y. Cap // *Macromolecules.* - 2003. - V. 36. - № 4. - P. 1009-1020.
474. **Glende, C.** Transformation of mutagenic aromatic amines into non-mutagenic species by alkyl substituents: Part II: Alkylation far away from the amino function [текст] / C. Glende, M. Klein, H. Schmitt, L. Erdinger, G. Boche // *Mutation Res. / Gen. Toxic. Env. Mut.* - 2002. - V. 515. - № 1-2. - P. 15-38.
475. **Schmid, M.** New C_{2v} - and Chiral C_2 -Symmetric Olefin Polymerization Catalysts Based on Nickel(II) and Palladium(II) Diimine Complexes Bearing 2,6-Diphenyl Aniline Moieties: Synthesis, Structural Characterization, and First Insight into Polymerization Properties [текст] / M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskela, B. Rieger // *Organometallics.* - 2001. - V. 20. - № 11. - P. 2321-2330.
476. **Zbruyev, A. I.** Synthesis of polyarene derivatives of fused aziridines by Suzuki-Miyaura cross-coupling [текст] / A. I. Zbruyev, V. V. Vashchenko, A. A. Andryushchenko, S. M. Desenko, V. I. Musatov, I. V. Knyazeva, V. A. Chebanov // *Tetrahedron* - 2007. - V. 63. - № 20. - P. 4297-4303.

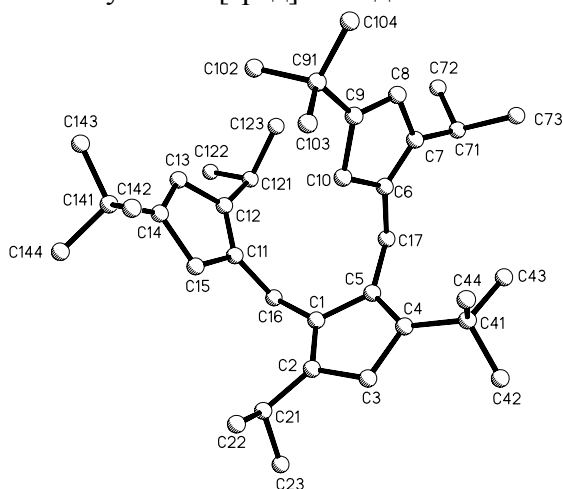
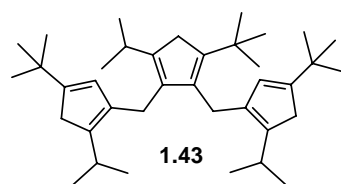
477. **Braude, E. A.** 624. Hydrogen transfer. Part XII. Dehydrogenation of "blocked" hydroaromatic compounds by quinones [текст] / E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead, G. Lowe // J. Chem. Soc. - 1960. - P. 3123-3132.
478. **Ranu, B. C.** A New Redundant Rearrangement of Aromatic Ring Fused Cyclic β -Hydroxydithiane Derivatives. Synthesis of Aromatic Ring Fused Cyclic 1,2-Diketones with One-Carbon Ring Expansion [текст] / B. C. Ranu, U. Jana // J. Org. Chem. - 1999. - V. 64. - № 17, pp 6380-6386.
479. **Bogert, M. T.** The Synthesis of Condensed Polynuclear Hydrocarbons by the Cyclodehydration of Aromatic Alcohols. I. Indanes [текст] / M. T. Bogert, D. Davidson // J. Am. Chem. Soc. - 1934. - V. 56. - № 1, pp 185-190.
480. **Tang, Y.** Synthesis and characterization of chroman-containing compounds and their preliminary assessment of cytotoxicity toward two human cancer cell lines [текст] / Y. Tang, J. Wei, W. Zhong, X. Liu. // Heteroatom Chem. - 2010. - V. 21. - № 6. - P. 423-429.
481. **Stork, G.** The Stereochemistry of the S_N2' Reaction. I. Preparation of Pure trans-6-Alkyl-2-cyclohexen-1-ols [текст] / G. Stork, W. N. White // J. Am. Chem. Soc. - 1956. - V. 78. - № 18. - P. 4604-4608.
482. **Kuwabe, S.** Palladium-Catalyzed Intramolecular C-O Bond Formation [текст] / S. Kuwabe, K. E. Torraca, S. L. Buchwald // J. Am. Chem. Soc. - 2001. - V. 123. - № 49. - P. 12202-12206.
483. **Randall, J. C.** A review of high resolution liquid ^{13}C Carbon nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymers [текст] / J. C. Randall // J. Macro. Sci. - Rev. Macro. Chem. Phys. - 1989. - V. C29. - № 2-3. - P. 201-317.
484. **Tritto, I.** ^{13}C NMR Studies of Ethylene-Propylene Copolymers Prepared with Homogeneous Metallocene-Based Ziegler-Natta Catalysts [текст] / I. Tritto, Z. Fan. - P. Iocatelli, M. Sacchi, I. Camurati, M. Galimberti // Macromolecules. - 1995. - V. 28. - № 9. - P. 3342-3350.
485. **Kakugo, M.** Carbon-13 NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with δ -titanium trichloride-diethylaluminum chloride [òâ€Ńò] / M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, T. Miyatake // Macromolecules. - 1982. - V. 15. - № 4. - P. 1150-1152.

Таблица П1. Длины связей d [Å] и величины углов ω [град] в соединении 1.21.

Связь	d [Å]	Угол	ω [град]
C(1)-C(5)	1.364(2)	C(5)-C(1)-C(9)	129.97(14)
C(1)-C(9)	1.495(2)	C(5)-C(1)-C(2)	107.21(11)
C(1)-C(2)	1.507(2)	C(9)-C(1)-C(2)	122.82(13)
C(2)-C(3)	1.509(2)	C(1)-C(2)-C(3)	105.01(11)
C(3)-C(4)	1.340(2)	C(4)-C(3)-C(10)	129.73(12)
C(3)-C(10)	1.493(2)	C(4)-C(3)-C(2)	107.02(10)
C(4)-C(5)	1.458(2)	C(10)-C(3)-C(2)	123.25(12)
C(4)-C(6)	1.509(2)	C(3)-C(4)-C(5)	110.69(10)
C(5)-C(8)	1.508(2)	C(3)-C(4)-C(6)	137.89(10)
C(6)-C(4a)	1.509(2)	C(5)-C(4)-C(6)	111.42(11)
C(6)-C(7)	1.564(2)	C(1)-C(5)-C(4)	110.05(12)
C(6)-C(7a)	1.564(2)	C(1)-C(5)-C(8)	139.26(11)
C(7)-C(8)	1.555(2)	C(4)-C(5)-C(8)	110.68(10)
C(8)-C(12)	1.529(2)	C(4a)-C(6)-C(4)	116.5(2)
C(8)-C(11)	1.532(2)	C(4a)-C(6)-C(7)	112.89(7)
		C(4)-C(6)-C(7)	100.58(7)
		C(4a)-C(6)-C(7a)	100.58(7)
		C(4)-C(6)-C(7a)	112.89(7)
		C(7)-C(6)-C(7a)	114.1(2)
		C(8)-C(7)-C(6)	109.15(9)
		C(5)-C(8)-C(12)	114.09(12)
		C(5)-C(8)-C(11)	110.23(12)
		C(12)-C(8)-C(11)	109.49(12)
		C(5)-C(8)-C(7)	101.16(9)
		C(12)-C(8)-C(7)	110.20(12)
		C(11)-C(8)-C(7)	111.46(11)

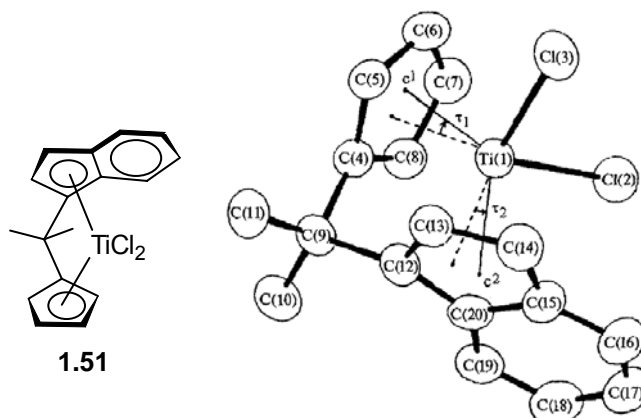
Таблица П2. Длины связей d [А] и величины углов ω [град] в молекуле 1.23.

Связь	d [А]	Угол	ω [град]
O(1)-C(1)	1.221(2)	O(1)-C(1)-C(2)	118.99(13)
C(1)-C(2)	1.511(2)	O(1)-C(1)-C(10)	119.69(12)
C(1)-C(10)	1.511(2)	C(2)-C(1)-C(10)	121.30(10)
C(2)-C(3)	1.542(2)	C(1)-C(2)-C(3)	119.28(10)
C(3)-C(4)	1.522(1)	C(4)-C(3)-C(11)	109.38(9)
C(3)-C(11)	1.540(2)	C(4)-C(3)-C(2)	113.93(8)
C(3)-C(12)	1.547(2)	C(11)-C(3)-C(2)	110.70(9)
C(4)-C(8)	1.363(1)	C(4)-C(3)-C(12)	109.00(9)
C(4)-C(5)	1.486(1)	C(11)-C(3)-C(12)	108.05(10)
C(5)-C(6)	1.355(2)	C(2)-C(3)-C(12)	105.56(9)
C(6)-C(7)	1.478(2)	C(8)-C(4)-C(5)	108.17(9)
C(7)-C(8)	1.509(1)	C(8)-C(4)-C(3)	131.76(9)
C(8)-C(9)	1.522(1)	C(5)-C(4)-C(3)	120.06(9)
C(9)-C(10)	1.544(2)	C(6)-C(5)-C(4)	109.43(10)
C(9)-C(13)	1.545(2)	C(5)-C(6)-C(7)	109.18(10)
C(9)-C(14)	1.546(2)	C(6)-C(7)-C(8)	104.48(9)
		C(4)-C(8)-C(7)	108.74(9)
		C(4)-C(8)-C(9)	130.50(9)
		C(7)-C(8)-C(9)	120.75(9)
		C(8)-C(9)-C(10)	111.28(8)
		C(8)-C(9)-C(13)	109.96(9)
		C(10)-C(9)-C(13)	106.16(9)
		C(8)-C(9)-C(14)	110.80(8)
		C(10)-C(9)-C(14)	110.96(9)
		C(13)-C(9)-C(14)	107.51(9)
		C(1)-C(10)-C(9)	117.72(10)

Таблица ПЗ. Длины связей d [Å] и величины углов ω [град] в соединении **1.43**.

Связь	d [Å]	Угол	ω [град]
C(1)-C(2)	1.338(4)	C(2)-C(1)-C(5)	110.0(3)
C(1)-C(5)	1.486(4)	C(2)-C(1)-C(16)	126.1(3)
C(1)-C(16)	1.518(4)	C(5)-C(1)-C(16)	123.9(3)
C(2)-C(3)	1.497(4)	C(1)-C(2)-C(3)	108.2(3)
C(2)-C(21)	1.501(4)	C(1)-C(2)-C(21)	129.2(3)
C(3)-C(4)	1.499(4)	C(3)-C(2)-C(21)	122.6(3)
C(4)-C(5)	1.354(4)	C(2)-C(3)-C(4)	105.0(2)
C(4)-C(41)	1.518(4)	C(5)-C(4)-C(3)	108.2(3)
C(5)-C(17)	1.513(4)	C(5)-C(4)-C(41)	131.8(3)
C(6)-C(7)	1.337(4)	C(3)-C(4)-C(41)	119.9(3)
C(6)-C(10)	1.495(4)	C(4)-C(5)-C(1)	108.6(3)
C(6)-C(17)	1.504(4)	C(4)-C(5)-C(17)	130.0(3)
C(7)-C(8)	1.479(4)	C(1)-C(5)-C(17)	121.3(3)
C(7)-C(71)	1.503(4)	C(7)-C(6)-C(10)	109.1(2)
C(8)-C(9)	1.348(4)	C(7)-C(6)-C(17)	127.3(3)
C(9)-C(10)	1.484(4)	C(10)-C(6)-C(17)	123.5(2)
C(9)-C(91)	1.514(4)	C(6)-C(7)-C(8)	108.1(2)
C(11)-C(12)	1.341(4)	C(6)-C(7)-C(71)	128.3(3)
C(11)-C(16)	1.498(4)	C(8)-C(7)-C(71)	123.6(3)
C(11)-C(15)	1.503(4)	C(9)-C(8)-C(7)	110.3(3)
C(12)-C(13)	1.476(4)	C(8)-C(9)-C(10)	107.6(2)
C(12)-C(121)	1.498(4)	C(8)-C(9)-C(91)	128.4(3)
C(13)-C(14)	1.341(4)	C(10)-C(9)-C(91)	123.8(2)
C(14)-C(15)	1.495(4)	C(9)-C(10)-C(6)	104.9(2)
C(14)-C(141)	1.510(4)	C(12)-C(11)-C(16)	130.4(3)
C(21)-C(23)	1.511(5)	C(12)-C(11)-C(15)	108.7(2)
C(21)-C(22)	1.522(5)	C(16)-C(11)-C(15)	120.9(2)
C(41)-C(43)	1.492(5)	C(11)-C(12)-C(13)	108.2(3)
C(41)-C(42)	1.503(5)	C(11)-C(12)-C(121)	128.9(3)
C(41)-C(44)	1.515(5)	C(13)-C(12)-C(121)	122.9(3)
C(71)-C(72)	1.505(5)	C(14)-C(13)-C(12)	111.0(3)
C(71)-C(73)	1.506(5)	C(13)-C(14)-C(15)	107.2(3)
C(91)-C(104)	1.520(4)	C(13)-C(14)-C(141)	129.2(3)
C(91)-C(103)	1.528(4)	C(15)-C(14)-C(141)	123.6(3)
C(91)-C(102)	1.531(5)	C(14)-C(15)-C(11)	104.9(2)
C(121)-C(122)	1.523(5)	C(11)-C(16)-C(1)	115.1(2)
C(121)-C(123)	1.526(5)	C(6)-C(17)-C(5)	115.7(2)
C(141)-C(142)	1.522(5)	C(2)-C(21)-C(23)	112.1(3)
C(141)-C(144)	1.534(5)	C(2)-C(21)-C(22)	111.9(3)
C(141)-C(143)	1.535(5)	C(23)-C(21)-C(22)	110.1(3)

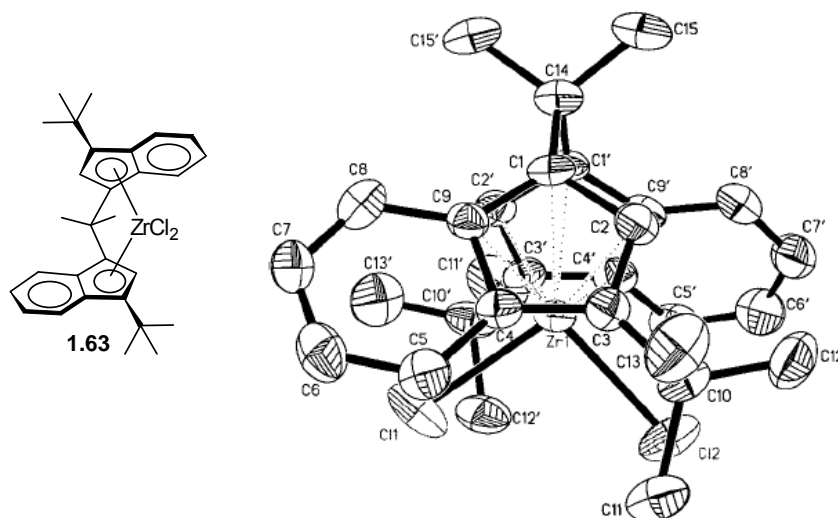
C(43)-C(41)-C(42)	107.0(4)
C(43)-C(41)-C(44)	107.1(4)
C(42)-C(41)-C(44)	107.8(4)
C(43)-C(41)-C(4)	115.1(3)
C(42)-C(41)-C(4)	110.7(3)
C(44)-C(41)-C(4)	108.8(3)
C(7)-C(71)-C(72)	111.9(3)
C(7)-C(71)-C(73)	112.3(3)
C(72)-C(71)-C(73)	110.3(3)
C(9)-C(91)-C(104)	111.4(3)
C(9)-C(91)-C(103)	109.5(2)
C(104)-C(91)-C(103)	109.0(3)
C(9)-C(91)-C(102)	108.5(3)
C(104)-C(91)-C(102)	109.2(3)
C(103)-C(91)-C(102)	109.3(3)
C(12)-C(121)-C(122)	111.3(3)
C(12)-C(121)-C(123)	111.9(3)
C(122)-C(121)-C(123)	109.8(3)
C(14)-C(141)-C(142)	110.2(3)
C(14)-C(141)-C(144)	110.0(3)
C(142)-C(141)-C(144)	108.1(3)
C(14)-C(141)-C(143)	110.4(3)
C(142)-C(141)-C(143)	108.9(3)
C(144)-C(141)-C(143)	109.2(3)

Таблица П4. Длины связей d [А] и величины углов ω [град] в соединении 1.63

1.51

Связь	d [А]		Угол	w [град]	
Ti(1)-Cl(2)	2.318(3)	2.322(3)	Cl(2)-Ti(1)-Cl(3)	97.0(1)	96.7(1)
Ti(1)-Cl(3)	2.345(3)	2.343(3)	C(4)-C(5)-C(6)	109.5(7)	108.1(8)
Ti(1)-C(4)	2.319(8)	2.320(8)	C(5)-C(6)-C(7)	106.6(8)	108.6(8)
Ti(1)-C(5)	2.321(8)	2.335(9)	C(6)-C(7)-C(8)	108.7(8)	108.3(8)
Ti(1)-C(6)	2.426(9)	2.419(9)	C(4)-C(8)-C(7)	109.6(7)	107.5(7)
Ti(1)-C(7)	2.418(9)	2.416(9)	C(5)-C(4)-C(8)	105.5(7)	107.4(7)
Ti(1)-C(8)	2.323(8)	2.328(8)	C(5)-C(4)-C(9)	125.0(7)	124.3(7)
Ti(1)-C(12)	2.315(8)	2.313(8)	C(8)-C(4)-C(9)	126.0(7)	124.7(7)
Ti(1)-C(13)	2.315(8)	2.333(8)	C(4)-C(9)-C(10)	112.2(7)	113.3(7)
Ti(1)-C(14)	2.456(9)	2.456(9)	C(4)-C(9)-C(11)	113.1(7)	112.8(7)
Ti(1)-C(15)	2.560(8)	2.561(8)	C(4)-C(9)-C(12)	95.8(6)	95.5(6)
Ti(1)-C(20)	2.459(8)	2.431(8)	C(10)-C(9)-C(11)	108.8(7)	108.4(7)
C(4)-C(5)	1.41(8)	1.41(1)	C(10)-C(9)-C(12)	115.0(7)	111.3(7)
C(4)-C(8)	1.38(1)	1.41(1)	C(11)-C(9)-C(12)	111.5(7)	115.2(7)
C(5)-C(6)	1.40(1)	1.42(1)	C(9)-C(12)-C(13)	121.6(7)	123.4(7)

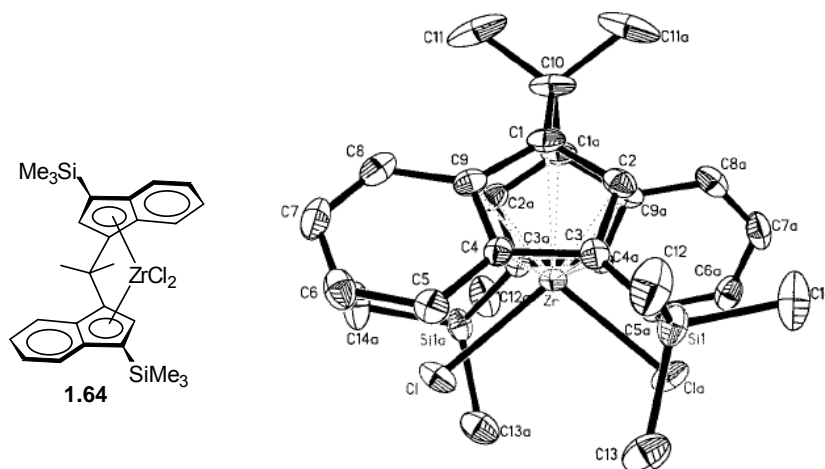
C(6)-C(7)	1.38(1)	1.37(1)	C(9)-C(12)-C(20)	130.2(7)	129.5(7)
C(7)-C(8)	1.39(1)	1.43(1)	C(12)-C(13)-C(14)	109.1(7)	110.0(8)
C(4)-C(9)	1.51(1)	1.52(1)	C(13)-C(12)-C(20)	106.1(7)	105.2(7)
C(9)-C(10)	1.53(1)	1.52(1)	C(13)-C(14)-C(15)	107.8(7)	108.3(8)
C(9)-C(11)	1.52(1)	1.53(1)	C(14)-C(15)-C(20)	107.4(7)	107.2(7)
C(9)-C(12)	1.55(1)	1.54(1)	C(12)-C(20)-C(15)	109.4(7)	109.1(7)
C(12)-C(13)	1.42(1)	1.41(1)	C(16)-C(15)-C(20)	122.4(8)	121.4(8)
C(12)-C(20)	1.44(1)	1.42(1)	C(14)-C(15)-C(16)	130.2(8)	131.3(8)
C(13)-C(14)	1.44(1)	1.42(1)	C(15)-C(16)-C(17)	117.9(8)	118.9(8)
C(14)-C(15)	1.41(1)	1.37(1)	C(16)-C(17)-C(18)	121.7(9)	121.9(9)
C(15)-C(16)	1.39(1)	1.42(1)	C(17)-C(18)-C(19)	121.7(8)	121.8(9)
C(15)-C(20)	1.42(1)	1.45(1)	C(18)-C(19)-C(20)	118.4(8)	119.3(8)
C(16)-C(17)	1.36(1)	1.34(1)	C(15)-C(20)-C(19)	117.8(7)	116.6(7)
C(17)-C(18)	1.41(1)	1.41(1)	C(12)-C(20)-C(19)	132.7(7)	134.2(7)
C(18)-C(19)	1.36(1)	1.37(1)			
C(19)-C(20)	1.44(1)	1.46(1)			

Таблица П5. Длины связей d [Å] и величины углов ω [град] в соединении **1.63**

Связь	d [Å]	Угол	ω [град]
Zr(1)-Cl(1)	2.403(2)	Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	98.70(6)
Zr(1)-Cl(2)	2.414(2)	C(2)-C(1)-C(9)	106.3(4)
Zr(1)-C(1)	2.435(4)	C(2)-C(1)-C(14)	122.5(4)
Zr(1)-C(1')	2.419(4)	C(9)-C(1)-C(14)	128.8(4)
Zr(1)-C(2)	2.451(4)	C(1)-C(2)-C(3)	110.8(4)
Zr(1)-C(2')	2.464(4)	C(4)-C(3)-C(2)	105.9(4)
Zr(1)-C(9)	2.544(5)	C(4)-C(3)-C(10)	128.3(4)
Zr(1)-C(9')	2.519(5)	C(2)-C(3)-C(10)	124.2(4)
Zr(1)-C(3)	2.614(4)	C(3)-C(4)-C(5)	131.6(4)
Zr(1)-C(3')	2.634(4)	C(3)-C(4)-C(9)	109.2(4)
Zr(1)-C(4)	2.658(4)	C(5)-C(4)-C(9)	119.2(4)
Zr(1)-C(4')	2.673(4)	C(6)-C(5)-C(4)	119.8(5)
C(1)-C(2)	1.420(6)	C(5)-C(6)-C(7)	121.8(5)
C(1)-C(9)	1.423(6)	C(8)-C(7)-C(6)	121.1(5)
C(1)-C(14)	1.550(6)	C(7)-C(8)-C(9)	120.3(5)
C(2)-C(3)	1.422(6)	C(1)-C(9)-C(8)	134.3(5)
C(3)-C(4)	1.412(6)	C(1)-C(9)-C(4)	107.8(4)
C(3)-C(10)	1.531(6)	C(8)-C(9)-C(4)	117.8(4)
C(4)-C(5)	1.424(6)	C(13)-C(10)-C(3)	107.2(4)

C(4)-C(9)	1.441(6)	C(13)-C(10)-C(12)	108.8(4)
C(5)-C(6)	1.338(7)	C(3)-C(10)-C(12)	110.5(4)
C(6)-C(7)	1.398(7)	C(13)-C(10)-C(11)	108.6(4)
C(7)-C(8)	1.351(7)	C(3)-C(10)-C(11)	112.6(4)
C(8)-C(9)	1.426(6)	C(12)-C(10)-C(11)	109.0(4)
C(10)-C(13)	1.529(7)	C(2')-C(1')-C(9')	105.6(4)
C(10)-C(12)	1.534(7)	C(2')-C(1')-C(14)	123.6(4)
C(10)-C(11)	1.538(7)	C(9')-C(1')-C(14)	129.0(4)
C(1')-C(2')	1.418(6)	C(3')-C(2')-C(1')	111.7(4)
C(1')-C(9')	1.427(6)	C(4')-C(3')-C(2')	105.7(4)
C(1')-C(14)	1.534(6)	C(4')-C(3')-C(10')	127.7(5)
C(2')-C(3')	1.416(6)	C(2')-C(3')-C(10')	125.2(4)
C(3')-C(4')	1.409(7)	C(3')-C(4')-C(5')	132.0(5)
C(3')-C(10')	1.532(7)	C(3')-C(4')-C(9')	109.1(4)
C(4')-C(5')	1.426(7)	C(5')-C(4')-C(9')	118.8(5)
C(4')-C(9')	1.445(7)	C(6')-C(5')-C(4')	119.3(6)
C(5')-C(6')	1.352(8)	C(5')-C(6')-C(7')	122.1(6)
C(6')-C(7')	1.402(9)	C(8')-C(7')-C(6')	120.7(6)
C(7')-C(8')	1.350(8)	C(7')-C(8')-C(9')	120.5(6)
C(8')-C(9')	1.420(7)	C(8')-C(9')-C(1')	133.6(5)
C(10')-C(13')	1.524(8)	C(8')-C(9')-C(4')	118.5(5)
C(10')-C(11')	1.530(7)	C(1')-C(9')-C(4')	107.9(4)
C(10')-C(12')	1.552(7)	C(13')-C(10')-C(11')	109.0(5)
C(14)-C(15')	1.518(7)	C(13')-C(10')-C(3')	111.1(5)
C(14)-C(15)	1.526(7)	C(11')-C(10')-C(3')	108.1(5)
		C(13')-C(10')-C(12')	108.0(5)
		C(11')-C(10')-C(12')	109.3(5)
		C(3')-C(10')-C(12')	111.2(4)
		C(15')-C(14)-C(15)	107.0(4)
		C(15')-C(14)-C(1')	111.0(4)
		C(15)-C(14)-C(1')	113.7(4)
		C(15')-C(14)-C(1)	114.8(4)
		C(15)-C(14)-C(1)	111.0(4)
		C(1')-C(14)-C(1)	99.5(4)

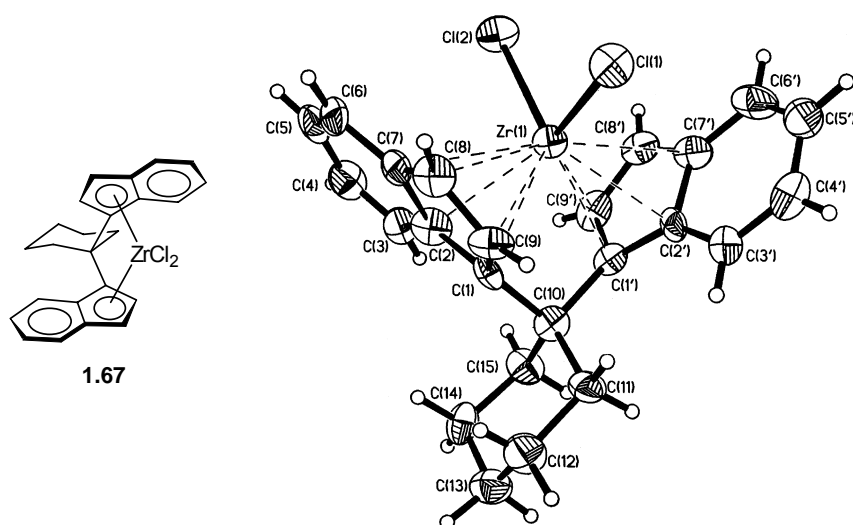
Таблица П6. Некоторые величины длин связей d [А] и валентных углов ω [град] в соединении **1.64**



Связь	d [А]	Угол	ω [град]
Zr(1)-Cl(1)	2.4205(4)	C(1)-C(2)-C(3)	111.8(1)
Zr(1)-C(1)	2.452(2)	C(2)-C(3)-C(4)	105.1(1)
Zr(1)-C(2)	2.451(2)	C(2)-C(3)-Si(1)	127.4(1)

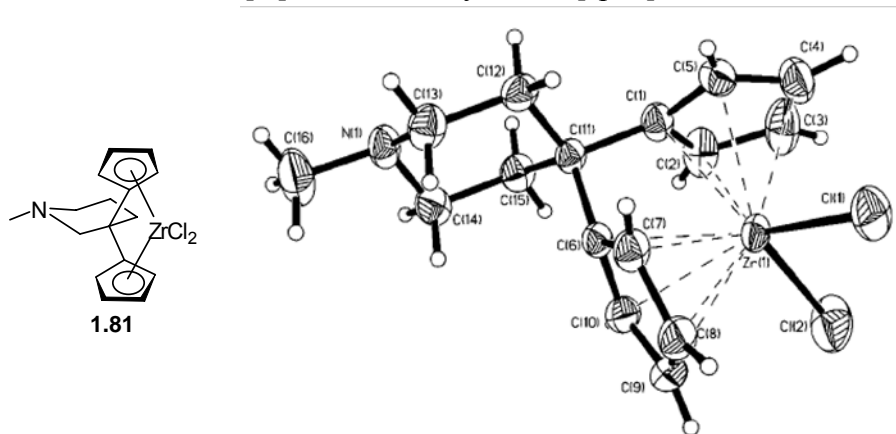
Zr(1)-C(3)	2.582(2)	C(4)-C(3)-Si(1)	126.2(1)
Zr(1)-C(4)	2.646(1)	C(3)-C(4)-C(9)	109.5(1)
Zr(1)-C(9)	2.556(1)	C(1)-C(9)-C(4)	107.5(1)
C(1)-C(10)	1.537(2)	C(9)-C(1)-C(2)	106.0(1)
C(1)-C(2)	1.423(2)	C(2)-C(1)-C(10)	123.3(1)
C(1)-C(9)	1.441(2)	C(9)-C(1)-C(10)	128.4(1)
C(2)-C(3)	1.422(2)	C(1)-C(10)-C(1A)	99.4(2)
C(3)-C(4)	1.432(2)	C(1)-C(10)-C(11)	114.2(1)
C(4)-C(9)	1.443(2)	C(1)-C(10)-C(11A)	110.8(1)
C(10)-C(11)	1.537(3)	Cl(1)-Zr-Cl(2)	100.69(2)
C(3)-Si(1)	1.874(2)		
Si(1)-C(12)	1.872(2)		
Si(1)-C(13)	1.863(2)		
Si(1)-C(14)	1.865(2)		

Таблица П7. Длины связей d [А] и величины углов ω [град] в соединении 1.67



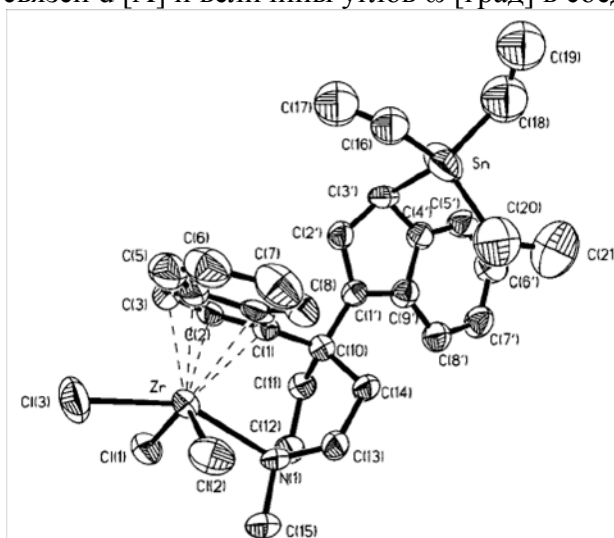
Связь	d [А]	Угол	ω [град]
Zr(1)-Cl(1)	2.414(3)	Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	99.48(11)
Zr(1)-Cl(2)	2.420(3)	C(9)-C(1)-C(2)	106.4(10)
Zr(1)-C(1)	2.437(10)	C(9)-C(1)-C(10)	124.6(9)
Zr(1)-C(1')	2.437(10)	C(2)-C(1)-C(10)	126.6(9)
Zr(1)-C(9)	2.441(10)	C(1)-C(2)-C(3)	137.3(11)
Zr(1)-C(9')	2.452(10)	C(1)-C(2)-C(7)	107.4(9)
Zr(1)-C(2)	2.526(12)	C(3)-C(2)-C(7)	115.3(10)
Zr(1)-C(2')	2.533(11)	C(4)-C(3)-C(2)	122.2(12)
Zr(1)-C(8)	2.544(10)	C(3)-C(4)-C(5)	121.3(12)
Zr(1)-C(8')	2.550(10)	C(6)-C(5)-C(4)	121.4(11)
Zr(1)-C(7)	2.618(10)	C(5)-C(6)-C(7)	118.3(12)
Zr(1)-C(7')	2.622(11)	C(8)-C(7)-C(6)	130.9(13)
C(1)-C(9)	1.395(13)	C(8)-C(7)-C(2)	107.5(11)
C(1)-C(2)	1.420(14)	C(6)-C(7)-C(2)	121.5(11)
C(1)-C(10)	1.531(14)	C(7)-C(8)-C(9)	107.8(11)
C(2)-C(3)	1.439(14)	C(1)-C(9)-C(8)	110.8(10)
C(2)-C(7)	1.46(2)	C(2')-C(1')-C(9')	107.0(10)
C(3)-C(4)	1.31(2)	C(2')-C(1')-C(10)	129.8(9)
C(4)-C(5)	1.44(2)	C(9')-C(1')-C(10)	120.6(10)
C(5)-C(6)	1.35(2)	C(1')-C(2')-C(3')	135.8(11)
C(6)-C(7)	1.43(2)	C(1')-C(2')-C(7')	108.7(9)
C(7)-C(8)	1.385(14)	C(3')-C(2')-C(7')	115.4(10)
C(8)-C(9)	1.40(2)	C(4')-C(3')-C(2')	120.5(12)

C(1')-C(2')	1.410(14)	C(3')-C(4')-C(5')	123.1(12)
C(1')-C(9')	1.421(14)	C(6')-C(5')-C(4')	118.1(12)
C(1')-C(10)	1.564(14)	C(5')-C(6')-C(7')	121.0(12)
C(2')-C(3')	1.42(2)	C(6')-C(7')-C(8')	132.1(11)
C(2')-C(7')	1.46(2)	C(6')-C(7')-C(2')	121.6(10)
C(3')-C(4')	1.34(2)	C(8')-C(7')-C(2')	106.2(10)
C(4')-C(5')	1.46(2)	C(9')-C(8')-C(7')	108.5(10)
C(5')-C(6')	1.32(2)	C(8')-C(9')-C(1')	109.5(10)
C(6')-C(7')	1.41(2)	C(11)-C(10)-C(1)	110.7(8)
C(7')-C(8')	1.420(14)	C(11)-C(10)-C(15)	106.8(9)
C(8')-C(9')	1.41(2)	C(1)-C(10)-C(15)	115.8(9)
C(10)-C(11)	1.535(14)	C(11)-C(10)-C(1')	112.4(8)
C(10)-C(15)	1.544(14)	C(1)-C(10)-C(1')	99.8(8)
C(11)-C(12)	1.54(2)	C(15)-C(10)-C(1')	111.5(8)
C(12)-C(13)	1.51(2)	C(10)-C(11)-C(12)	111.4(9)
C(13)-C(14)	1.501(14)	C(13)-C(12)-C(11)	112.3(9)
C(14)-C(15)	1.54(2)	C(14)-C(13)-C(12)	112.0(10)
		C(13)-C(14)-C(15)	110.4(9)
		C(14)-C(15)-C(10)	110.2(9)

Таблица П8. Длины связей d [Å] и величины углов ω [град] в соединении **1.81**.

Связь	d [Å]	Угол	ω [град]
Zr(1)-Cl(2)	2.431(2)	Cl(2)-Zr(1)-Cl(1)	100.63(7)
Zr(1)-Cl(1)	2.432(2)	C(14)-N(1)-C(13)	111.1(2)
Zr(1)-C(6)	2.447(3)	C(14)-N(1)-C(16)	111.4(3)
Zr(1)-C(1)	2.451(3)	C(13)-N(1)-C(16)	110.6(3)
Zr(1)-C(10)	2.455(3)	C(5)-C(1)-C(2)	106.7(2)
Zr(1)-C(5)	2.460(3)	C(5)-C(1)-C(11)	125.5(2)
Zr(1)-C(2)	2.465(3)	C(2)-C(1)-C(11)	124.3(3)
Zr(1)-C(7)	2.470(3)	C(3)-C(2)-C(1)	108.7(3)
Zr(1)-C(9)	2.545(3)	C(4)-C(3)-C(2)	108.1(3)
Zr(1)-C(4)	2.547(3)	C(3)-C(4)-C(5)	108.4(3)
Zr(1)-C(3)	2.549(4)	C(1)-C(5)-C(4)	108.0(3)
Zr(1)-C(8)	2.550(3)	C(10)-C(6)-C(7)	106.4(2)
N(1)-C(14)	1.449(4)	C(10)-C(6)-C(11)	125.3(2)
N(1)-C(13)	1.459(4)	C(7)-C(6)-C(11)	125.0(2)
N(1)-C(16)	1.461(4)	C(6)-C(7)-C(8)	108.3(3)
C(1)-C(5)	1.413(4)	C(9)-C(8)-C(7)	108.1(2)
C(1)-C(2)	1.415(4)	C(8)-C(9)-C(10)	108.5(3)
C(1)-C(11)	1.529(3)	C(9)-C(10)-C(6)	108.6(2)
C(2)-C(3)	1.407(4)	C(12)-C(11)-C(6)	113.2(2)

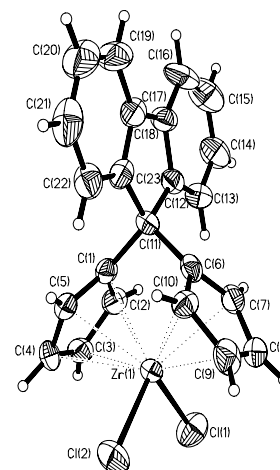
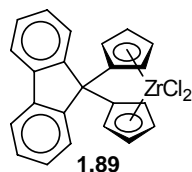
C(3)-C(4)	1.382(6)	C(12)-C(11)-C(1)	112.0(2)
C(4)-C(5)	1.420(4)	C(6)-C(11)-C(1)	99.7(2)
C(6)-C(10)	1.416(4)	C(12)-C(11)-C(15)	107.2(2)
C(6)-C(7)	1.421(3)	C(6)-C(11)-C(15)	112.2(2)
C(6)-C(11)	1.525(3)	C(1)-C(11)-C(15)	112.5(2)
C(7)-C(8)	1.421(4)	C(13)-C(12)-C(11)	111.9(2)
C(8)-C(9)	1.382(5)	N(1)-C(13)-C(12)	111.2(2)
C(9)-C(10)	1.412(4)	N(1)-C(14)-C(15)	111.2(2)
C(11)-C(12)	1.524(4)	C(14)-C(15)-C(11)	110.5(2)
C(11)-C(15)	1.535(3)		
C(12)-C(13)	1.519(4)		
C(14)-C(15)	1.519(4)		

Таблица П9. Длины связей d [Å] и величины углов ω [град] в соединении **1.86**.

Связь	d [Å]	Угол	ω [град]
Sn-C(18)	2.25(3)	C(18)Sn-C(20)	117.8(8)
Sn-C(20)	2.19(2)	C(18)Sn-C(16)	113.2(10)
Sn-C(16)	2.13(3)	C(20)Sn-C(16)	106.0(9)
Sn-C(3')	2.196(10)	C(18)Sn-C(3')	101.4(7)
Zr-Cl(2)	2.416(3)	C(20)Sn-C(3')	105.6(5)
Zr-Cl(1)	2.419(3)	C(16)Sn-C(3')	112.8(8)
Zr-C(3)	2.431(10)	Cl(2)-Zr-Cl(1)	128.53(11)
Zr-N(1)	2.438(8)	Cl(2)-Zr-N(1)	83.4(2)
Zr-Cl(3)	2.449(3)	Cl(1)-Zr-N(1)	79.3(2)
Zr-C(2)	2.461(8)	Cl(2)-Zr-Cl(3)	86.90(13)
Zr-C(1)	2.493(8)	Cl(1)-Zr-Cl(3)	86.24(11)
Zr-C(4)	2.553(9)	N(1)-Zr-Cl(3)	151.7(2)
Zr-C(9)	2.556(9)	C(15)-N(1)-C(12)	105.9(8)
N(1)-C(15)	1.488(12)	C(15)-N(1)-C(13)	107.0(7)
N(1)-C(12)	1.488(13)	C(12)-N(1)-C(13)	106.5(7)
N(1)-C(13)	1.521(12)	C(15)-N(1)-Zr	107.5(6)
C(1)-C(2)	1.424(12)	C(12)-N(1)-Zr	117.4(6)
C(1)-C(9)	1.474(13)	C(13)-N(1)-Zr	111.9(6)
C(1)-C(10)	1.482(13)	C(2)-C(1)-C(9)	104.6(8)
C(2)-C(3)	1.411(14)	C(2)-C(1)-C(10)	124.4(8)
C(3)-C(4)	1.42(2)	C(9)-C(1)-C(10)	130.6(8)
C(4)-C(5)	1.36(2)	C(3)-C(2)-C(1)	108.8(9)
C(4)-C(9)	1.406(13)	C(2)-C(3)-C(4)	110.2(9)
C(5)-C(6)	1.34(2)	C(5)-C(4)-C(9)	122.8(11)

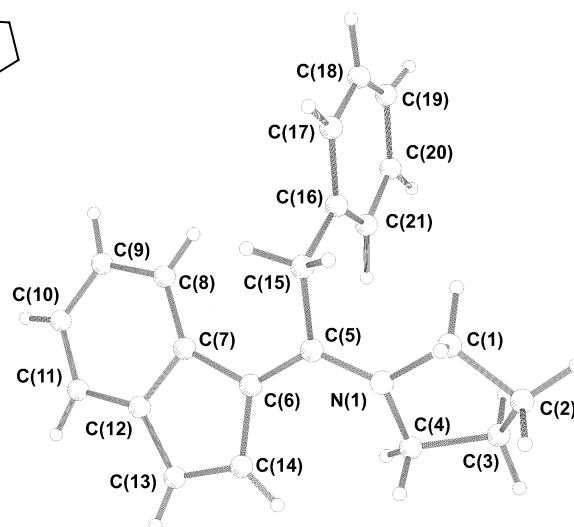
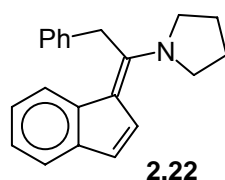
C(6)-C(7)	1.37(2)	C(5)-C(4)-C(3)	131.6(10)
C(7)-C(8)	1.32(2)	C(9)-C(4)-C(3)	105.6(9)
C(8)-C(9)	1.422(14)	C(6)-C(5)-C(4)	117.9(12)
C(1')-C(2')	1.360(12)	C(5)-C(6)-C(7)	121.4(13)
C(1')-C(9')	1.476(13)	C(8)-C(7)-C(6)	122.4(13)
C(1')-C(10)	1.520(12)	C(7)-C(8)-C(9)	119.1(12)
C(2')-C(3')	1.474(13)	C(4)-C(9)-C(8)	116.3(10)
C(3')-C(4')	1.465(13)	C(4)-C(9)-C(1)	110.6(8)
C(4')-C(5')	1.384(13)	C(8)-C(9)-C(1)	133.1(10)
C(4')-C(9')	1.409(13)	C(2')-C(1')-C(9')	108.1(8)
C(5')-C(6')	1.38(2)	C(2')-C(1')-C(10)	125.5(8)
C(6')-C(7')	1.40(2)	C(9')-C(1')-C(10)	126.4(8)
C(7')-C(8')	1.359(14)	C(1')-C(2')-C(3')	111.0(8)
C(8')-C(9')	1.410(14)	C(2')-C(3')-C(4')	103.7(8)
C(10)-C(14)	1.557(13)	C(2')-C(3')-Sn	106.5(6)
C(10)-C(11)	1.556(13)	C(4')-C(3')-Sn	106.3(7)
C(11)-C(12)	1.555(13)	C(5')-C(4')-C(9')	120.0(9)
C(13)-C(14)	1.510(13)	C(5')-C(4')-C(3')	130.4(9)
C(16)-C(17)	1.08(4)	C(9')-C(4')-C(3')	109.5(8)
C(18)-C(19)	1.27(4)	C(6')-C(5')-C(4')	120.2(10)
C(20)-C(21)	1.55(2)	C(5')-C(6')-C(7')	119.5(10)
		C(8')-C(7')-C(6')	121.3(10)
		C(7')-C(8')-C(9')	119.7(10)
		C(8')-C(9')-C(4')	119.1(9)
		C(8')-C(9')-C(1')	133.8(9)
		C(4')-C(9')-C(1')	107.1(8)
		C(1)-C(10)-C(1')	109.2(7)
		C(1)-C(10)-C(14)	113.0(8)
		C(1')-C(10)-C(14)	108.8(7)
		C(1)-C(10)-C(11)	108.6(7)
		C(1')-C(10)-C(11)	111.1(8)
		C(14)-C(10)-C(11)	106.2(7)
		C(12)-C(11)-C(10)	110.9(8)
		N(1)-C(12)-C(11)	112.9(8)
		N(1)-C(13)-C(14)	113.1(8)
		C(13)-C(14)-C(10)	112.5(7)
		C(17)-C(16)-Sn	109(3)
		C(19)-C(18)-Sn	115(2)
		C(21)-C(20)-Sn	112.9(12)

Таблица П10. Длины связей d [Å] и величины углов ω [град] в соединении **1.89**.

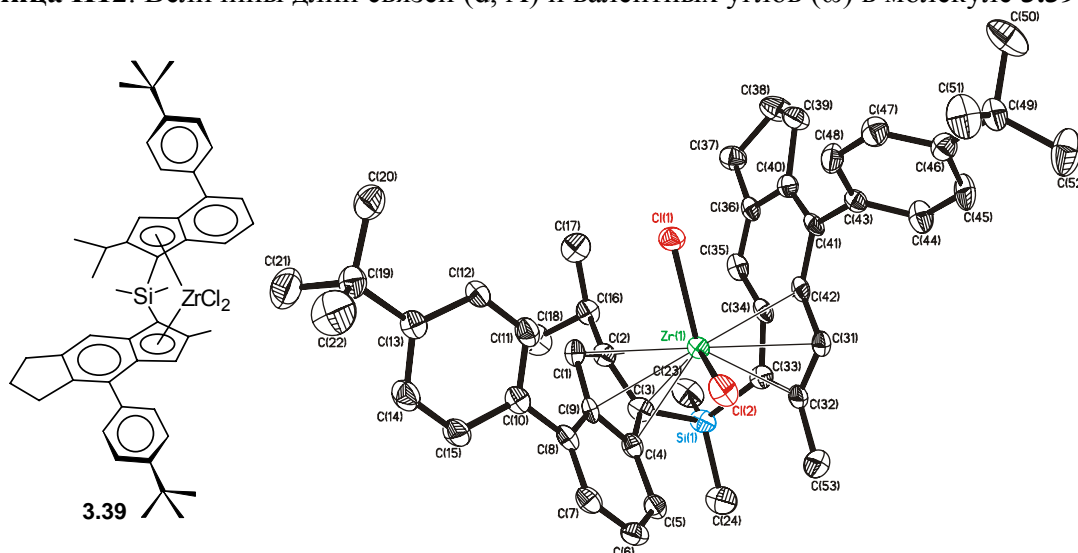


Связь	d [Å]	Угол	ω [град]
Zr(1)-Cl(1)	2,432(2)	Cl(2)-Zr(1)-Cl(1)	100,92(8)
Zr(1)-Cl(2)	2,422(2)	C(2)-C(1)-C(5)	106,8(5)
Zr(1)-C(1)	2,448(6)	C(2)-C(1)-C(11)	124,6(5)
Zr(1)-C(6)	2,456(5)	C(5)-C(1)-C(11)	125,3(5)
Zr(1)-C(5)	2,458(6)	C(3)-C(2)-C(1)	108,6(6)
Zr(1)-C(10)	2,459(5)	C(4)-C(3)-C(2)	108,1(5)
Zr(1)-C(7)	2,463(6)	C(3)-C(4)-C(5)	108,2(5)
Zr(1)-C(2)	2,467(6)	C(4)-C(5)-C(1)	108,3(6)
Zr(1)-C(4)	2,540(6)	C(7)-C(6)-C(10)	106,6(5)
Zr(1)-C(8)	2,546(6)	C(7)-C(6)-C(11)	124,8(5)
Zr(1)-C(3)	2,550(6)	C(10)-C(6)-C(11)	125,1(5)
Zr(1)-C(9)	2,551(6)	C(6)-C(7)-C(8)	108,7(6)
C(1)-C(2)	1,408(8)	C(9)-C(8)-C(7)	108,1(6)
C(1)-C(5)	1,416(8)	C(8)-C(9)-C(10)	108,0(6)
C(1)-C(11)	1,543(7)	C(6)-C(10)-C(9)	108,7(5)
C(2)-C(3)	1,405(8)	C(23)-C(11)-C(6)	114,2(4)
C(3)-C(4)	1,391(9)	C(23)-C(11)-C(1)	114,9(5)
C(4)-C(5)	1,405(8)	C(6)-C(11)-C(1)	99,2(4)
C(6)-C(7)	1,408(8)	C(23)-C(11)-C(12)	101,8(4)
C(6)-C(10)	1,413(8)	C(6)-C(11)-C(12)	113,2(4)
C(6)-C(11)	1,533(8)	C(1)-C(11)-C(12)	114,2(4)
C(7)-C(8)	1,421(9)	C(13)-C(12)-C(17)	119,7(6)
C(8)-C(9)	1,384(9)	C(13)-C(12)-C(11)	130,8(5)
C(9)-C(10)	1,418(9)	C(17)-C(12)-C(11)	109,4(5)
C(11)-C(23)	1,526(8)	C(12)-C(13)-C(14)	120,0(6)
C(11)-C(12)	1,544(8)	C(15)-C(14)-C(13)	120,0(7)
C(12)-C(13)	1,374(8)	C(16)-C(15)-C(14)	121,1(7)
C(12)-C(17)	1,404(8)	C(15)-C(16)-C(17)	119,2(7)
C(13)-C(14)	1,388(8)	C(16)-C(17)-C(12)	120,0(7)
C(14)-C(15)	1,376(10)	C(16)-C(17)-C(18)	130,7(6)
C(15)-C(16)	1,375(11)	C(12)-C(17)-C(18)	109,3(5)
C(16)-C(17)	1,388(9)	C(19)-C(18)-C(23)	120,6(7)
C(17)-C(18)	1,444(9)	C(19)-C(18)-C(17)	129,6(7)
C(18)-C(19)	1,390(9)	C(23)-C(18)-C(17)	109,7(5)
C(18)-C(23)	1,405(9)	C(20)-C(19)-C(18)	119,5(8)
C(19)-C(20)	1,365(12)	C(19)-C(20)-C(21)	120,4(7)
C(20)-C(21)	1,381(11)	C(20)-C(21)-C(22)	121,3(7)
C(21)-C(22)	1,395(9)	C(23)-C(22)-C(21)	118,7(7)
C(22)-C(23)	1,389(9)	C(22)-C(23)-C(18)	119,4(6)
		C(22)-C(23)-C(11)	130,9(6)
		C(18)-C(23)-C(11)	109,7(5)

Таблица П11. Величины длин связей (d , Å) и валентных углов (ω) в молекуле **2.22**.



Связь	d [Å]	Угол	ω [град]
N(1)-C(5)	1.336(6)	C(5)-N(1)-C(1)	123.4(5)
N(1)-C(1)	1.457(8)	C(5)-N(1)-C(4)	126.7(5)
N(1)-C(4)	1.463(7)	C(1)-N(1)-C(4)	108.7(6)
C(1)-C(2)	1.524(10)	N(1)-C(1)-C(2)	104.3(7)
C(2)-C(3)	1.527(11)	C(3)-C(2)-C(1)	102.5(7)
C(3)-C(4)	1.509(9)	C(2)-C(3)-C(4)	101.7(6)
C(5)-C(6)	1.367(7)	N(1)-C(4)-C(3)	107.1(7)
C(5)-C(15)	1.506(7)	N(1)-C(5)-C(6)	126.6(5)
C(6)-C(7)	1.466(7)	N(1)-C(5)-C(15)	114.1(5)
C(6)-C(14)	1.458(7)	C(6)-C(5)-C(15)	119.3(5)
C(7)-C(8)	1.376(8)	C(5)-C(6)-C(7)	127.6(5)
C(7)-C(12)	1.442(8)	C(5)-C(6)-C(14)	126.5(5)
C(8)-C(9)	1.385(8)	C(7)-C(6)-C(14)	105.9(5)
C(9)-C(10)	1.408(11)	C(8)-C(7)-C(6)	135.4(5)
C(10)-C(11)	1.352(10)	C(8)-C(7)-C(12)	118.1(5)
C(11)-C(12)	1.385(9)	C(6)-C(7)-C(12)	106.3(5)
C(12)-C(13)	1.421(9)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0(7)
C(13)-C(14)	1.350(8)	C(10)-C(9)-C(8)	120.5(8)
C(15)-C(16)	1.521(8)	C(11)-C(10)-C(9)	121.2(8)
C(16)-C(21)	1.350(8)	C(10)-C(11)-C(12)	118.8(8)
C(16)-C(17)	1.408(8)	C(13)-C(12)-C(11)	130.5(8)
C(17)-C(18)	1.379(12)	C(13)-C(12)-C(7)	108.0(5)
C(18)-C(19)	1.366(10)	C(11)-C(12)-C(7)	121.3(7)
C(19)-C(20)	1.379(11)	C(14)-C(13)-C(12)	110.0(6)
C(20)-C(21)	1.396(10)	C(13)-C(14)-C(6)	109.6(6)
		C(5)-C(15)-C(16)	115.2(6)
		C(21)-C(16)-C(17)	120.2(7)
		C(21)-C(16)-C(15)	124.3(7)
		C(17)-C(16)-C(15)	115.5(8)
		C(18)-C(17)-C(16)	117.8(9)
		C(19)-C(18)-C(17)	122.2(10)
		C(18)-C(19)-C(20)	119.5(9)
		C(19)-C(20)-C(21)	119.1(11)
		C(16)-C(21)-C(20)	121.1(9)

Таблица П12. Величины длин связей (d , Å) и валентных углов (ω) в молекуле 3.39.

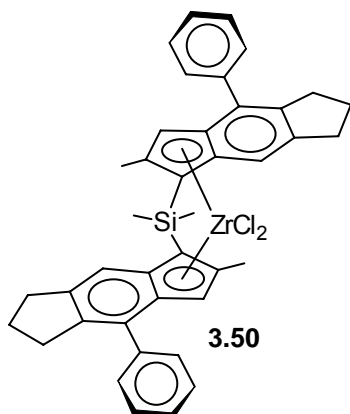
Связь	d [Å]	Угол	ω [град]
Zr(1)-Cl(2)	2.4113(16)	Cl(2)-Zr(1)-Cl(1)	96.86(5)
Zr(1)-Cl(1)	2.4159(16)	Cl(2)-Zr(1)-C(3)	121.18(12)
Zr(1)-C(3)	2.457(5)	Cl(1)-Zr(1)-C(3)	125.69(13)
Zr(1)-C(33)	2.471(5)	Cl(2)-Zr(1)-C(33)	120.78(13)
Zr(1)-C(32)	2.499(5)	Cl(1)-Zr(1)-C(33)	126.14(12)
Zr(1)-C(4)	2.521(5)	C(3)-Zr(1)-C(33)	67.54(17)
Zr(1)-C(2)	2.523(5)	Cl(2)-Zr(1)-C(32)	88.24(13)
Zr(1)-C(34)	2.531(5)	Cl(1)-Zr(1)-C(32)	132.21(13)
Zr(1)-C(31)	2.578(5)	C(3)-Zr(1)-C(32)	89.41(18)
Zr(1)-C(1)	2.608(5)	C(33)-Zr(1)-C(32)	33.30(17)
Zr(1)-C(9)	2.626(5)	Cl(2)-Zr(1)-C(4)	87.41(12)
Zr(1)-C(42)	2.636(5)	Cl(1)-Zr(1)-C(4)	133.10(12)
Si(1)-C(24)	1.848(6)	C(3)-Zr(1)-C(4)	34.30(15)
Si(1)-C(3)	1.858(5)	C(33)-Zr(1)-C(4)	88.87(17)
Si(1)-C(23)	1.862(6)	C(32)-Zr(1)-C(4)	94.47(17)
Si(1)-C(33)	1.875(6)	Cl(2)-Zr(1)-C(2)	132.82(12)
C(1)-C(2)	1.405(7)	Cl(1)-Zr(1)-C(2)	92.31(12)
C(1)-C(9)	1.422(7)	C(3)-Zr(1)-C(2)	33.50(17)
C(1)-H(1)	0.9500	C(33)-Zr(1)-C(2)	88.48(17)
C(2)-C(3)	1.437(7)	C(32)-Zr(1)-C(2)	118.23(17)
C(2)-C(16)	1.516(7)	C(4)-Zr(1)-C(2)	54.53(16)
C(3)-C(4)	1.469(7)	Cl(2)-Zr(1)-C(34)	133.89(13)
C(4)-C(5)	1.417(7)	Cl(1)-Zr(1)-C(34)	92.33(12)
C(4)-C(9)	1.428(7)	C(3)-Zr(1)-C(34)	87.43(16)
C(5)-C(6)	1.362(7)	C(33)-Zr(1)-C(34)	33.85(16)
C(5)-H(5)	0.9500	C(32)-Zr(1)-C(34)	54.06(17)
C(6)-C(7)	1.413(7)	C(4)-Zr(1)-C(34)	117.64(16)
C(6)-H(6)	0.9500	C(2)-Zr(1)-C(34)	91.54(16)
C(7)-C(8)	1.345(7)	Cl(2)-Zr(1)-C(31)	80.54(12)
C(7)-H(7)	0.9500	Cl(1)-Zr(1)-C(31)	101.74(12)
C(8)-C(9)	1.440(7)	C(3)-Zr(1)-C(31)	120.26(17)
C(8)-C(10)	1.484(7)	C(33)-Zr(1)-C(31)	54.88(17)
C(10)-C(11)	1.380(7)	C(32)-Zr(1)-C(31)	32.26(16)
C(10)-C(15)	1.401(7)	C(4)-Zr(1)-C(31)	124.94(16)
C(11)-C(12)	1.385(7)	C(2)-Zr(1)-C(31)	142.16(16)
C(11)-H(11)	0.9500	C(34)-Zr(1)-C(31)	53.36(16)
C(12)-C(13)	1.399(7)	Cl(2)-Zr(1)-C(1)	104.91(11)
C(12)-H(12)	0.9500	Cl(1)-Zr(1)-C(1)	80.55(12)

C(13)-C(14)	1.377(8)	C(3)-Zr(1)-C(1)	54.67(17)
C(13)-C(19)	1.520(7)	C(33)-Zr(1)-C(1)	119.20(17)
C(14)-C(15)	1.388(7)	C(32)-Zr(1)-C(1)	143.66(17)
C(14)-H(14)	0.9500	C(4)-Zr(1)-C(1)	53.53(16)
C(15)-H(15)	0.9500	C(2)-Zr(1)-C(1)	31.73(15)
C(16)-C(17)	1.501(7)	C(34)-Zr(1)-C(1)	121.17(16)
C(16)-C(18)	1.525(8)	C(31)-Zr(1)-C(1)	173.89(15)
C(16)-H(16A)	1.0000	Cl(2)-Zr(1)-C(9)	80.08(11)
C(17)-H(17A)	0.9800	Cl(1)-Zr(1)-C(9)	102.56(12)
C(17)-H(17B)	0.9800	C(3)-Zr(1)-C(9)	54.79(16)
C(17)-H(17C)	0.9800	C(33)-Zr(1)-C(9)	119.60(17)
C(18)-H(18A)	0.9800	C(32)-Zr(1)-C(9)	125.05(17)
C(18)-H(18B)	0.9800	C(4)-Zr(1)-C(9)	32.14(15)
C(18)-H(18C)	0.9800	C(2)-Zr(1)-C(9)	52.77(15)
C(19)-C(20)	1.514(8)	C(34)-Zr(1)-C(9)	141.23(16)
C(19)-C(21)	1.530(9)	C(31)-Zr(1)-C(9)	150.44(16)
C(19)-C(22)	1.533(8)	C(1)-Zr(1)-C(9)	31.53(15)
C(20)-H(20A)	0.9800	Cl(2)-Zr(1)-C(42)	105.70(11)
C(20)-H(20B)	0.9800	Cl(1)-Zr(1)-C(42)	80.07(11)
C(20)-H(20C)	0.9800	C(3)-Zr(1)-C(42)	118.78(16)
C(21)-H(21A)	0.9800	C(33)-Zr(1)-C(42)	54.92(16)
C(21)-H(21B)	0.9800	C(32)-Zr(1)-C(42)	53.10(16)
C(21)-H(21C)	0.9800	C(4)-Zr(1)-C(42)	143.42(16)
C(22)-H(22A)	0.9800	C(2)-Zr(1)-C(42)	121.47(16)
C(22)-H(22B)	0.9800	C(34)-Zr(1)-C(42)	32.22(15)
C(22)-H(22C)	0.9800	C(31)-Zr(1)-C(42)	31.56(15)
C(23)-H(23A)	0.9800	C(1)-Zr(1)-C(42)	145.35(15)
C(23)-H(23B)	0.9800	C(9)-Zr(1)-C(42)	173.44(15)
C(23)-H(23C)	0.9800	C(24)-Si(1)-C(3)	113.7(2)
C(24)-H(24A)	0.9800	C(24)-Si(1)-C(23)	103.7(3)
C(24)-H(24B)	0.9800	C(3)-Si(1)-C(23)	115.8(3)
C(24)-H(24C)	0.9800	C(24)-Si(1)-C(33)	115.1(3)
C(31)-C(32)	1.413(7)	C(3)-Si(1)-C(33)	94.4(2)
C(31)-C(42)	1.419(7)	C(23)-Si(1)-C(33)	114.7(3)
C(31)-H(31)	0.9500	C(2)-C(1)-C(9)	108.2(4)
C(32)-C(33)	1.424(7)	C(2)-C(1)-Zr(1)	70.8(3)
C(32)-C(53)	1.514(7)	C(9)-C(1)-Zr(1)	74.9(3)
C(33)-C(34)	1.457(7)	C(2)-C(1)-H(1)	125.9
C(34)-C(35)	1.428(7)	C(9)-C(1)-H(1)	125.9
C(34)-C(42)	1.437(7)	Zr(1)-C(1)-H(1)	120.1
C(35)-C(36)	1.344(7)	C(1)-C(2)-C(3)	110.1(4)
C(35)-H(35)	0.9500	C(1)-C(2)-C(16)	122.4(5)
C(36)-C(40)	1.421(7)	C(3)-C(2)-C(16)	126.5(4)
C(36)-C(37)	1.511(7)	C(1)-C(2)-Zr(1)	77.5(3)
C(37)-C(38)	1.516(8)	C(3)-C(2)-Zr(1)	70.7(3)
C(37)-H(37A)	0.9900	C(16)-C(2)-Zr(1)	127.7(3)
C(37)-H(37B)	0.9900	C(2)-C(3)-C(4)	105.3(4)
C(38)-C(39)	1.520(8)	C(2)-C(3)-Si(1)	127.2(4)
C(38)-H(38A)	0.9900	C(4)-C(3)-Si(1)	124.6(4)
C(38)-H(38B)	0.9900	C(2)-C(3)-Zr(1)	75.8(3)
C(39)-C(40)	1.493(7)	C(4)-C(3)-Zr(1)	75.2(3)
C(39)-H(39A)	0.9900	Si(1)-C(3)-Zr(1)	99.5(2)
C(39)-H(39B)	0.9900	C(5)-C(4)-C(9)	119.4(4)
C(40)-C(41)	1.374(7)	C(5)-C(4)-C(3)	132.6(5)
C(41)-C(42)	1.423(7)	C(9)-C(4)-C(3)	108.0(4)
C(41)-C(43)	1.473(7)	C(5)-C(4)-Zr(1)	119.3(4)
C(43)-C(44)	1.376(7)	C(9)-C(4)-Zr(1)	78.0(3)

C(43)-C(48)	1.387(7)	C(3)-C(4)-Zr(1)	70.5(3)
C(44)-C(45)	1.383(8)	C(6)-C(5)-C(4)	118.8(5)
C(44)-H(44)	0.9500	C(6)-C(5)-H(5)	120.6
C(45)-C(46)	1.391(7)	C(4)-C(5)-H(5)	120.6
C(45)-H(45)	0.9500	C(5)-C(6)-C(7)	121.3(5)
C(46)-C(47)	1.375(7)	C(5)-C(6)-H(6)	119.3
C(46)-C(49)	1.521(8)	C(7)-C(6)-H(6)	119.3
C(47)-C(48)	1.388(8)	C(8)-C(7)-C(6)	122.7(5)
C(47)-H(47)	0.9500	C(8)-C(7)-H(7)	118.7
C(48)-H(48)	0.9500	C(6)-C(7)-H(7)	118.7
C(49)-C(52)	1.516(8)	C(7)-C(8)-C(9)	117.4(5)
C(49)-C(51)	1.528(7)	C(7)-C(8)-C(10)	122.6(4)
C(49)-C(50)	1.528(8)	C(9)-C(8)-C(10)	119.8(4)
C(50)-H(50A)	0.9800	C(1)-C(9)-C(4)	108.4(4)
C(50)-H(50B)	0.9800	C(1)-C(9)-C(8)	131.3(5)
C(50)-H(50C)	0.9800	C(4)-C(9)-C(8)	120.2(5)
C(51)-H(51A)	0.9800	C(1)-C(9)-Zr(1)	73.6(3)
C(51)-H(51B)	0.9800	C(4)-C(9)-Zr(1)	69.9(3)
C(51)-H(51C)	0.9800	C(8)-C(9)-Zr(1)	125.0(3)
C(52)-H(52A)	0.9800	C(11)-C(10)-C(15)	117.7(5)
C(52)-H(52B)	0.9800	C(11)-C(10)-C(8)	122.2(5)
C(52)-H(52C)	0.9800	C(15)-C(10)-C(8)	120.1(5)
C(53)-H(53A)	0.9800	C(10)-C(11)-C(12)	121.8(5)
C(53)-H(53B)	0.9800	C(10)-C(11)-H(11)	119.1
C(53)-H(53C)	0.9800	C(12)-C(11)-H(11)	119.1

Угол	ω [град]	Угол	ω [град]
C(11)-C(12)-C(13)	120.9(5)	C(35)-C(34)-Zr(1)	118.3(3)
C(11)-C(12)-H(12)	119.5	C(42)-C(34)-Zr(1)	77.9(3)
C(13)-C(12)-H(12)	119.5	C(33)-C(34)-Zr(1)	70.8(3)
C(14)-C(13)-C(12)	117.0(5)	C(36)-C(35)-C(34)	118.6(5)
C(14)-C(13)-C(19)	120.7(5)	C(36)-C(35)-H(35)	120.7
C(12)-C(13)-C(19)	122.3(5)	C(34)-C(35)-H(35)	120.7
C(13)-C(14)-C(15)	122.7(5)	C(35)-C(36)-C(40)	122.8(5)
C(13)-C(14)-H(14)	118.7	C(35)-C(36)-C(37)	128.4(5)
C(15)-C(14)-H(14)	118.7	C(40)-C(36)-C(37)	108.8(5)
C(14)-C(15)-C(10)	119.9(5)	C(36)-C(37)-C(38)	103.7(5)
C(14)-C(15)-H(15)	120.0	C(36)-C(37)-H(37A)	111.0
C(10)-C(15)-H(15)	120.0	C(38)-C(37)-H(37A)	111.0
C(17)-C(16)-C(2)	115.6(4)	C(36)-C(37)-H(37B)	111.0
C(17)-C(16)-C(18)	111.4(5)	C(38)-C(37)-H(37B)	111.0
C(2)-C(16)-C(18)	107.2(4)	H(37A)-C(37)-H(37B)	109.0
C(17)-C(16)-H(16A)	107.5	C(37)-C(38)-C(39)	105.8(4)
C(2)-C(16)-H(16A)	107.5	C(37)-C(38)-H(38A)	110.6
C(18)-C(16)-H(16A)	107.5	C(39)-C(38)-H(38A)	110.6
C(16)-C(17)-H(17A)	109.5	C(37)-C(38)-H(38B)	110.6
C(16)-C(17)-H(17B)	109.5	C(39)-C(38)-H(38B)	110.6
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(38A)-C(38)-H(38B)	108.7
C(16)-C(17)-H(17C)	109.5	C(40)-C(39)-C(38)	103.7(5)
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(40)-C(39)-H(39A)	111.0
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39A)	111.0
C(16)-C(18)-H(18A)	109.5	C(40)-C(39)-H(39B)	111.0
C(16)-C(18)-H(18B)	109.5	C(38)-C(39)-H(39B)	111.0
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.0
C(16)-C(18)-H(18C)	109.5	C(41)-C(40)-C(36)	122.0(5)
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(41)-C(40)-C(39)	127.8(5)
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(36)-C(40)-C(39)	110.1(5)

C(20)-C(19)-C(13)	113.7(5)	C(40)-C(41)-C(42)	115.9(5)
C(20)-C(19)-C(21)	107.1(5)	C(40)-C(41)-C(43)	122.8(5)
C(13)-C(19)-C(21)	109.1(5)	C(42)-C(41)-C(43)	121.3(5)
C(20)-C(19)-C(22)	107.9(5)	C(31)-C(42)-C(41)	130.5(5)
C(13)-C(19)-C(22)	109.7(5)	C(31)-C(42)-C(34)	106.9(4)
C(21)-C(19)-C(22)	109.4(5)	C(41)-C(42)-C(34)	122.6(5)
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5	C(31)-C(42)-Zr(1)	72.0(3)
C(19)-C(20)-H(20B)	109.5	C(41)-C(42)-Zr(1)	124.2(3)
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5	C(34)-C(42)-Zr(1)	69.9(3)
C(19)-C(20)-H(20C)	109.5	C(44)-C(43)-C(48)	116.8(5)
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5	C(44)-C(43)-C(41)	122.0(5)
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	C(48)-C(43)-C(41)	121.2(5)
C(19)-C(21)-H(21A)	109.5	C(43)-C(44)-C(45)	122.0(5)
C(19)-C(21)-H(21B)	109.5	C(43)-C(44)-H(44)	119.0
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	C(45)-C(44)-H(44)	119.0
C(19)-C(21)-H(21C)	109.5	C(44)-C(45)-C(46)	121.7(5)
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	C(44)-C(45)-H(45)	119.2
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(46)-C(45)-H(45)	119.2
C(19)-C(22)-H(22A)	109.5	C(47)-C(46)-C(45)	116.0(5)
C(19)-C(22)-H(22B)	109.5	C(47)-C(46)-C(49)	121.4(5)
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	C(45)-C(46)-C(49)	122.6(5)
C(19)-C(22)-H(22C)	109.5	C(46)-C(47)-C(48)	122.6(5)
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	C(46)-C(47)-H(47)	118.7
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(48)-C(47)-H(47)	118.7
Si(1)-C(23)-H(23A)	109.5	C(43)-C(48)-C(47)	120.9(5)
Si(1)-C(23)-H(23B)	109.5	C(43)-C(48)-H(48)	119.6
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5	C(47)-C(48)-H(48)	119.6
Si(1)-C(23)-H(23C)	109.5	C(52)-C(49)-C(46)	112.3(5)
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5	C(52)-C(49)-C(51)	107.2(5)
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(46)-C(49)-C(51)	110.9(5)
Si(1)-C(24)-H(24A)	109.5	C(52)-C(49)-C(50)	109.3(5)
Si(1)-C(24)-H(24B)	109.5	C(46)-C(49)-C(50)	108.8(5)
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5	C(51)-C(49)-C(50)	108.3(5)
Si(1)-C(24)-H(24C)	109.5	C(49)-C(50)-H(50A)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	C(49)-C(50)-H(50B)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5
C(32)-C(31)-C(42)	108.5(5)	C(49)-C(50)-H(50C)	109.5
C(32)-C(31)-Zr(1)	70.8(3)	H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5
C(42)-C(31)-Zr(1)	76.5(3)	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5
C(32)-C(31)-H(31)	125.8	C(49)-C(51)-H(51A)	109.5
C(42)-C(31)-H(31)	125.8	C(49)-C(51)-H(51B)	109.5
Zr(1)-C(31)-H(31)	118.8	H(51A)-C(51)-H(51B)	109.5
C(31)-C(32)-C(33)	110.4(4)	C(49)-C(51)-H(51C)	109.5
C(31)-C(32)-C(53)	121.6(5)	H(51A)-C(51)-H(51C)	109.5
C(33)-C(32)-C(53)	127.9(5)	H(51B)-C(51)-H(51C)	109.5
C(31)-C(32)-Zr(1)	77.0(3)	C(49)-C(52)-H(52A)	109.5
C(33)-C(32)-Zr(1)	72.3(3)	C(49)-C(52)-H(52B)	109.5
C(53)-C(32)-Zr(1)	120.5(3)	H(52A)-C(52)-H(52B)	109.5
C(32)-C(33)-C(34)	105.0(5)	C(49)-C(52)-H(52C)	109.5
C(32)-C(33)-Si(1)	127.2(4)	H(52A)-C(52)-H(52C)	109.5
C(34)-C(33)-Si(1)	124.1(4)	H(52B)-C(52)-H(52C)	109.5
C(32)-C(33)-Zr(1)	74.4(3)	C(32)-C(53)-H(53A)	109.5
C(34)-C(33)-Zr(1)	75.3(3)	C(32)-C(53)-H(53B)	109.5
Si(1)-C(33)-Zr(1)	98.5(2)	H(53A)-C(53)-H(53B)	109.5
C(35)-C(34)-C(42)	118.0(5)	C(32)-C(53)-H(53C)	109.5
C(35)-C(34)-C(33)	132.8(5)	H(53A)-C(53)-H(53C)	109.5
C(42)-C(34)-C(33)	109.2(5)	H(53B)-C(53)-H(53C)	109.5

Таблица П13. Величины длин связей (d, Å) и валентных углов (ω) в молекуле

2.22.

Связь	d [Å]	Угол	ω [град]
Zr(1)-Cl(11)	2.4205(7)	Cl(11)-Zr(1)-Cl(12)	100.06(2)
Zr(1)-Cl(12)	2.4213(7)	Cl(11)-Zr(1)-C(11)	121.49(6)
Zr(1)-C(11)	2.448(3)	Cl(12)-Zr(1)-C(11)	122.26(6)
Zr(1)-C(31)	2.475(2)	Cl(11)-Zr(1)-C(31)	122.57(6)
Zr(1)-C(32)	2.506(2)	Cl(12)-Zr(1)-C(31)	121.52(6)
Zr(1)-C(12)	2.509(2)	C(11)-Zr(1)-C(31)	69.03(8)
Zr(1)-C(22)	2.525(3)	Cl(11)-Zr(1)-C(32)	132.49(6)
Zr(1)-C(33)	2.562(2)	Cl(12)-Zr(1)-C(32)	88.25(6)
Zr(1)-C(42)	2.563(2)	C(11)-Zr(1)-C(32)	90.44(8)
Zr(1)-C(13)	2.600(2)	C(31)-Zr(1)-C(32)	33.71(8)
Zr(1)-C(14)	2.632(2)	Cl(11)-Zr(1)-C(12)	88.01(6)
Zr(1)-C(34)	2.633(2)	Cl(12)-Zr(1)-C(12)	132.80(6)
Zr(2)-Cl(21)	2.4199(7)	C(11)-Zr(1)-C(12)	33.81(8)
Zr(2)-Cl(22)	2.4287(7)	C(31)-Zr(1)-C(12)	90.06(8)
Zr(2)-C(51)	2.449(3)	C(32)-Zr(1)-C(12)	119.75(8)
Zr(2)-C(71)	2.483(2)	Cl(11)-Zr(1)-C(22)	131.65(6)
Zr(2)-C(72)	2.497(2)	Cl(12)-Zr(1)-C(22)	88.57(6)
Zr(2)-C(52)	2.516(3)	C(11)-Zr(1)-C(22)	34.10(8)
Zr(2)-C(62)	2.516(2)	C(31)-Zr(1)-C(22)	90.12(8)
Zr(2)-C(73)	2.551(2)	C(32)-Zr(1)-C(22)	94.91(8)
Zr(2)-C(82)	2.563(2)	C(12)-Zr(1)-C(22)	54.52(8)
Zr(2)-C(53)	2.590(2)	Cl(11)-Zr(1)-C(33)	103.58(6)
Zr(2)-C(54)	2.617(2)	Cl(12)-Zr(1)-C(33)	79.24(6)
Zr(2)-C(74)	2.630(2)	C(11)-Zr(1)-C(33)	121.22(8)
Si(1)-C(30)	1.861(3)	C(31)-Zr(1)-C(33)	54.88(8)
Si(1)-C(50)	1.867(3)	C(32)-Zr(1)-C(33)	31.92(8)
Si(1)-C(11)	1.878(2)	C(12)-Zr(1)-C(33)	144.04(8)
Si(1)-C(31)	1.881(3)	C(22)-Zr(1)-C(33)	124.74(8)
Si(2)-C(70)	1.856(3)	Cl(11)-Zr(1)-C(42)	89.43(6)
Si(2)-C(90)	1.865(3)	Cl(12)-Zr(1)-C(42)	132.30(6)
Si(2)-C(51)	1.872(3)	C(11)-Zr(1)-C(42)	89.37(8)
Si(2)-C(71)	1.886(3)	C(31)-Zr(1)-C(42)	33.48(8)
C(11)-C(12)	1.443(4)	C(32)-Zr(1)-C(42)	53.89(8)
C(11)-C(22)	1.460(3)	C(12)-Zr(1)-C(42)	93.81(8)
C(12)-C(13)	1.398(3)	C(22)-Zr(1)-C(42)	119.06(8)
C(12)-C(29)	1.511(3)	C(33)-Zr(1)-C(42)	53.17(8)
C(13)-C(14)	1.416(3)	Cl(11)-Zr(1)-C(13)	78.65(6)
C(13)-H(13)	0.9500	Cl(12)-Zr(1)-C(13)	104.23(6)
C(14)-C(15)	1.436(3)	C(11)-Zr(1)-C(13)	54.67(8)
C(14)-C(22)	1.447(3)	C(31)-Zr(1)-C(13)	120.71(8)
C(15)-C(16)	1.368(4)	C(32)-Zr(1)-C(13)	144.51(8)

C(15)-C(23)	1.490(3)	C(12)-Zr(1)-C(13)	31.70(7)
C(16)-C(20)	1.437(4)	C(22)-Zr(1)-C(13)	53.25(8)
C(16)-C(17)	1.513(3)	C(33)-Zr(1)-C(13)	175.59(8)
C(17)-C(18)	1.541(4)	C(42)-Zr(1)-C(13)	123.46(8)
C(17)-H(17A)	0.9900	Cl(11)-Zr(1)-C(14)	102.09(6)
C(17)-H(17B)	0.9900	Cl(12)-Zr(1)-C(14)	79.80(6)
C(18)-C(19)	1.538(4)	C(11)-Zr(1)-C(14)	55.28(8)
C(18)-H(18A)	0.9900	C(31)-Zr(1)-C(14)	121.47(8)
C(18)-H(18B)	0.9900	C(32)-Zr(1)-C(14)	125.41(8)
C(19)-C(20)	1.508(4)	C(12)-Zr(1)-C(14)	53.13(8)
C(19)-H(19A)	0.9900	C(22)-Zr(1)-C(14)	32.52(7)
C(19)-H(19B)	0.9900	C(33)-Zr(1)-C(14)	149.21(8)
C(20)-C(21)	1.357(4)	C(42)-Zr(1)-C(14)	143.80(8)
C(21)-C(22)	1.419(3)	C(13)-Zr(1)-C(14)	31.41(7)
C(21)-H(21)	0.9500	Cl(11)-Zr(1)-C(34)	79.66(6)
C(23)-C(24)	1.385(4)	Cl(12)-Zr(1)-C(34)	103.57(6)
C(23)-C(28)	1.392(3)	C(11)-Zr(1)-C(34)	120.69(8)
C(24)-C(25)	1.387(4)	C(31)-Zr(1)-C(34)	54.90(8)
C(24)-H(24)	0.9500	C(32)-Zr(1)-C(34)	53.04(8)
C(25)-C(26)	1.379(4)	C(12)-Zr(1)-C(34)	123.60(8)
C(25)-H(25)	0.9500	C(22)-Zr(1)-C(34)	144.42(8)
C(26)-C(27)	1.375(4)	C(33)-Zr(1)-C(34)	31.64(7)
C(26)-H(26)	0.9500	C(42)-Zr(1)-C(34)	32.21(8)
C(27)-C(28)	1.388(4)	C(13)-Zr(1)-C(34)	147.18(8)
C(27)-H(27)	0.9500	C(14)-Zr(1)-C(34)	175.95(8)
C(28)-H(28)	0.9500	Cl(21)-Zr(2)-Cl(22)	98.02(3)
C(29)-H(29A)	0.9800	Cl(21)-Zr(2)-C(51)	122.70(6)
C(29)-H(29B)	0.9800	Cl(22)-Zr(2)-C(51)	122.70(6)
C(29)-H(29C)	0.9800	Cl(21)-Zr(2)-C(71)	124.23(6)
C(30)-H(30A)	0.9800	Cl(22)-Zr(2)-C(71)	121.58(6)
C(30)-H(30B)	0.9800	C(51)-Zr(2)-C(71)	68.64(8)
C(30)-H(30C)	0.9800	Cl(21)-Zr(2)-C(72)	132.39(6)
C(31)-C(32)	1.444(3)	Cl(22)-Zr(2)-C(72)	88.60(6)
C(31)-C(42)	1.453(3)	C(51)-Zr(2)-C(72)	90.51(9)
C(32)-C(33)	1.395(4)	C(71)-Zr(2)-C(72)	33.50(8)
C(32)-C(49)	1.510(3)	Cl(21)-Zr(2)-C(52)	89.15(6)
C(33)-C(34)	1.418(3)	Cl(22)-Zr(2)-C(52)	134.13(6)
C(33)-H(33)	0.9500	C(51)-Zr(2)-C(52)	33.68(8)
C(34)-C(35)	1.425(3)	C(71)-Zr(2)-C(52)	88.93(8)
C(34)-C(42)	1.443(3)	C(72)-Zr(2)-C(52)	119.00(9)
C(35)-C(36)	1.362(4)	Cl(21)-Zr(2)-C(62)	130.92(6)
C(35)-C(43)	1.493(4)	Cl(22)-Zr(2)-C(62)	89.27(6)
C(36)-C(40)	1.433(4)	C(51)-Zr(2)-C(62)	33.97(8)
C(36)-C(37)	1.509(4)	C(71)-Zr(2)-C(62)	90.25(8)
C(37)-C(38B)	1.456(8)	C(72)-Zr(2)-C(62)	96.05(8)
C(37)-C(38A)	1.539(7)	C(52)-Zr(2)-C(62)	54.43(8)
C(37)-H(37C)	0.9900	Cl(21)-Zr(2)-C(73)	102.54(6)
C(37)-H(37D)	0.9900	Cl(22)-Zr(2)-C(73)	79.93(6)
C(37)-H(37A)	0.9598	C(51)-Zr(2)-C(73)	121.39(8)
C(37)-H(37B)	0.9601	C(71)-Zr(2)-C(73)	54.97(8)
C(38A)-C(39)	1.495(7)	C(72)-Zr(2)-C(73)	32.25(8)
C(38A)-H(38A)	0.9900	C(52)-Zr(2)-C(73)	142.53(8)
C(38A)-H(38B)	0.9900	C(62)-Zr(2)-C(73)	126.49(8)
C(38B)-C(39)	1.552(9)	Cl(21)-Zr(2)-C(82)	90.96(6)
C(38B)-H(38C)	0.9900	Cl(22)-Zr(2)-C(82)	133.07(6)
C(38B)-H(38D)	0.9900	C(51)-Zr(2)-C(82)	88.29(8)
C(39)-C(40)	1.515(4)	C(71)-Zr(2)-C(82)	33.44(8)

C(39)-H(39C)	0.9900	C(72)-Zr(2)-C(82)	53.81(8)
C(39)-H(39D)	0.9900	C(52)-Zr(2)-C(82)	91.70(8)
C(39)-H(39A)	0.9602	C(62)-Zr(2)-C(82)	118.46(8)
C(39)-H(39B)	0.9600	C(73)-Zr(2)-C(82)	53.19(8)
C(40)-C(41)	1.365(4)	Cl(21)-Zr(2)-C(53)	78.18(6)
C(41)-C(42)	1.433(3)	Cl(22)-Zr(2)-C(53)	105.73(6)
C(41)-H(41)	0.9500	C(51)-Zr(2)-C(53)	54.62(8)
C(43)-C(48)	1.377(4)	C(71)-Zr(2)-C(53)	119.81(8)
C(43)-C(44)	1.393(4)	C(72)-Zr(2)-C(53)	144.84(9)
C(44)-C(45)	1.381(4)	C(52)-Zr(2)-C(53)	31.75(7)
C(44)-H(44)	0.9500	C(62)-Zr(2)-C(53)	53.31(8)
C(45)-C(46)	1.382(5)	C(73)-Zr(2)-C(53)	174.20(8)
C(45)-H(45)	0.9500	C(82)-Zr(2)-C(53)	121.19(8)
C(46)-C(47)	1.377(4)	Cl(21)-Zr(2)-C(54)	100.70(6)
C(46)-H(46)	0.9500	Cl(22)-Zr(2)-C(54)	80.97(6)
C(47)-C(48)	1.392(4)	C(51)-Zr(2)-C(54)	55.24(8)
C(47)-H(47)	0.9500	C(71)-Zr(2)-C(54)	121.44(8)
C(48)-H(48)	0.9500	C(72)-Zr(2)-C(54)	126.87(8)
C(49)-H(49A)	0.9800	C(52)-Zr(2)-C(54)	53.23(8)
C(49)-H(49B)	0.9800	C(62)-Zr(2)-C(54)	32.57(7)
C(49)-H(49C)	0.9800	C(73)-Zr(2)-C(54)	151.65(8)
C(50)-H(50A)	0.9800	C(82)-Zr(2)-C(54)	142.30(8)
C(50)-H(50B)	0.9800	C(53)-Zr(2)-C(54)	31.54(8)
C(50)-H(50C)	0.9800	Cl(21)-Zr(2)-C(74)	79.59(6)
C(51)-C(52)	1.440(4)	Cl(22)-Zr(2)-C(74)	104.69(6)
C(51)-C(62)	1.452(3)	C(51)-Zr(2)-C(74)	119.77(8)
C(52)-C(53)	1.399(3)	C(71)-Zr(2)-C(74)	54.95(8)
C(52)-C(69)	1.507(3)	C(72)-Zr(2)-C(74)	53.33(8)
C(53)-C(54)	1.415(3)	C(52)-Zr(2)-C(74)	121.14(8)
C(53)-H(53)	0.9500	C(62)-Zr(2)-C(74)	144.94(8)
C(54)-C(55)	1.432(3)	C(73)-Zr(2)-C(74)	31.81(8)
C(54)-C(62)	1.443(3)	C(82)-Zr(2)-C(74)	32.15(8)
C(55)-C(56)	1.374(4)	C(53)-Zr(2)-C(74)	144.34(8)
C(55)-C(63)	1.488(3)	C(54)-Zr(2)-C(74)	174.27(8)
C(56)-C(60)	1.442(4)	C(30)-Si(1)-C(50)	105.94(14)
C(56)-C(57)	1.516(3)	C(30)-Si(1)-C(11)	112.62(12)
C(57)-C(58)	1.537(4)	C(50)-Si(1)-C(11)	113.08(12)
C(57)-H(57A)	0.9900	C(30)-Si(1)-C(31)	115.31(13)
C(57)-H(57B)	0.9900	C(50)-Si(1)-C(31)	114.19(12)
C(58)-C(59)	1.526(4)	C(11)-Si(1)-C(31)	95.82(11)
C(58)-H(58A)	0.9900	C(70)-Si(2)-C(90)	105.45(14)
C(58)-H(58B)	0.9900	C(70)-Si(2)-C(51)	113.29(12)
C(59)-C(60)	1.509(4)	C(90)-Si(2)-C(51)	112.41(13)
C(59)-H(59A)	0.9900	C(70)-Si(2)-C(71)	114.91(13)
C(59)-H(59B)	0.9900	C(90)-Si(2)-C(71)	115.44(13)
C(60)-C(61)	1.347(3)	C(51)-Si(2)-C(71)	95.50(11)
C(61)-C(62)	1.419(3)	C(12)-C(11)-C(22)	105.2(2)
C(61)-H(61)	0.9500	C(12)-C(11)-Si(1)	126.38(19)
C(63)-C(68)	1.390(4)	C(22)-C(11)-Si(1)	125.05(19)
C(63)-C(64)	1.397(4)	C(12)-C(11)-Zr(1)	75.42(14)
C(64)-C(65)	1.385(4)	C(22)-C(11)-Zr(1)	75.82(15)
C(64)-H(64)	0.9500	Si(1)-C(11)-Zr(1)	98.07(10)
C(65)-C(66)	1.374(4)	C(13)-C(12)-C(11)	109.7(2)
C(65)-H(65)	0.9500	C(13)-C(12)-C(29)	122.7(2)
C(66)-C(67)	1.381(4)	C(11)-C(12)-C(29)	127.6(2)
C(66)-H(66)	0.9500	C(13)-C(12)-Zr(1)	77.75(15)
C(67)-C(68)	1.387(4)	C(11)-C(12)-Zr(1)	70.77(14)

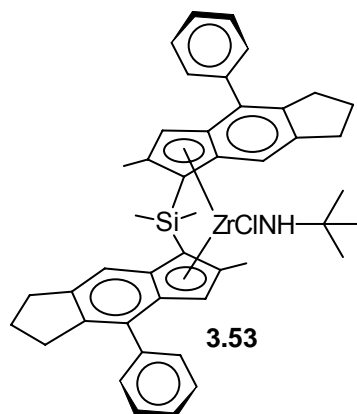
C(67)-H(67)	0.9500	C(29)-C(12)-Zr(1)	119.09(16)
C(68)-H(68)	0.9500	C(12)-C(13)-C(14)	109.7(2)
C(69)-H(69A)	0.9800	C(12)-C(13)-Zr(1)	70.56(14)
C(69)-H(69B)	0.9800	C(14)-C(13)-Zr(1)	75.51(14)
C(69)-H(69C)	0.9800	C(12)-C(13)-H(13)	125.1
C(70)-H(70A)	0.9800	C(14)-C(13)-H(13)	125.1
C(70)-H(70B)	0.9800	Zr(1)-C(13)-H(13)	120.4
C(70)-H(70C)	0.9800	C(13)-C(14)-C(15)	132.0(2)
C(71)-C(72)	1.436(4)	C(13)-C(14)-C(22)	106.7(2)
C(71)-C(82)	1.454(4)	C(15)-C(14)-C(22)	121.3(2)
C(72)-C(73)	1.403(4)	C(13)-C(14)-Zr(1)	73.09(14)
C(72)-C(89)	1.519(4)	C(15)-C(14)-Zr(1)	122.92(17)
C(73)-C(74)	1.422(3)	C(22)-C(14)-Zr(1)	69.67(14)
C(73)-H(73)	0.9500	C(16)-C(15)-C(14)	116.9(2)
C(74)-C(75)	1.429(4)	C(16)-C(15)-C(23)	122.7(2)
C(74)-C(82)	1.439(3)	C(14)-C(15)-C(23)	120.5(2)
C(75)-C(76)	1.376(4)	C(15)-C(16)-C(20)	121.7(2)
C(75)-C(83)	1.492(4)	C(15)-C(16)-C(17)	128.9(2)
C(76)-C(80)	1.428(4)	C(20)-C(16)-C(17)	109.4(2)
C(76)-C(77)	1.511(4)	C(16)-C(17)-C(18)	103.0(2)
C(77)-C(78)	1.534(4)	C(16)-C(17)-H(17A)	111.2
C(77)-H(77A)	0.9900	C(18)-C(17)-H(17A)	111.2
C(77)-H(77B)	0.9900	C(16)-C(17)-H(17B)	111.2
C(78)-C(79)	1.520(4)	C(18)-C(17)-H(17B)	111.2
C(78)-H(78A)	0.9900	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.1
C(78)-H(78B)	0.9900	C(19)-C(18)-C(17)	103.7(2)
C(79)-C(80)	1.511(4)	C(19)-C(18)-H(18A)	111.0
C(79)-H(79A)	0.9900	C(17)-C(18)-H(18A)	111.0
C(79)-H(79B)	0.9900	C(19)-C(18)-H(18B)	111.0
C(80)-C(81)	1.362(4)	C(17)-C(18)-H(18B)	111.0
C(81)-C(82)	1.427(3)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.0
C(81)-H(81)	0.9500	C(20)-C(19)-C(18)	103.1(2)
C(83)-C(84)	1.384(4)	C(20)-C(19)-H(19A)	111.1
C(83)-C(88)	1.394(4)	C(18)-C(19)-H(19A)	111.1
C(84)-C(85)	1.391(4)	C(20)-C(19)-H(19B)	111.1
C(84)-H(84)	0.9500	C(18)-C(19)-H(19B)	111.1
C(85)-C(86)	1.365(5)	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.1
C(85)-H(85)	0.9500	C(21)-C(20)-C(16)	122.5(2)
C(86)-C(87)	1.382(5)	C(21)-C(20)-C(19)	128.8(2)
C(86)-H(86)	0.9500	C(16)-C(20)-C(19)	108.7(2)
C(87)-C(88)	1.377(4)	C(20)-C(21)-C(22)	118.5(2)
C(87)-H(87)	0.9500	C(20)-C(21)-H(21)	120.7
C(88)-H(88)	0.9500	C(22)-C(21)-H(21)	120.7
C(89)-H(89A)	0.9800	C(21)-C(22)-C(14)	119.1(2)
C(89)-H(89B)	0.9800	C(21)-C(22)-C(11)	132.2(2)
C(89)-H(89C)	0.9800	C(14)-C(22)-C(11)	108.7(2)
C(90)-H(90A)	0.9800	C(21)-C(22)-Zr(1)	119.04(18)
C(90)-H(90B)	0.9800	C(14)-C(22)-Zr(1)	77.81(14)
C(90)-H(90C)	0.9800	C(11)-C(22)-Zr(1)	70.09(14)

Угол	ω [град]	Угол	ω [град]
C(24)-C(23)-C(28)	118.0(2)	C(55)-C(54)-C(62)	121.9(2)
C(24)-C(23)-C(15)	121.9(2)	C(53)-C(54)-Zr(2)	73.18(14)
C(28)-C(23)-C(15)	120.1(2)	C(55)-C(54)-Zr(2)	123.36(18)
C(23)-C(24)-C(25)	121.1(3)	C(62)-C(54)-Zr(2)	69.87(14)
C(23)-C(24)-H(24)	119.5	C(56)-C(55)-C(54)	116.4(2)

C(25)-C(24)-H(24)	119.5	C(56)-C(55)-C(63)	123.2(2)
C(26)-C(25)-C(24)	120.3(3)	C(54)-C(55)-C(63)	120.3(2)
C(26)-C(25)-H(25)	119.8	C(55)-C(56)-C(60)	121.8(2)
C(24)-C(25)-H(25)	119.8	C(55)-C(56)-C(57)	128.9(2)
C(27)-C(26)-C(25)	119.3(3)	C(60)-C(56)-C(57)	109.3(2)
C(27)-C(26)-H(26)	120.4	C(56)-C(57)-C(58)	102.8(2)
C(25)-C(26)-H(26)	120.4	C(56)-C(57)-H(57A)	111.2
C(26)-C(27)-C(28)	120.5(3)	C(58)-C(57)-H(57A)	111.2
C(26)-C(27)-H(27)	119.7	C(56)-C(57)-H(57B)	111.2
C(28)-C(27)-H(27)	119.7	C(58)-C(57)-H(57B)	111.2
C(27)-C(28)-C(23)	120.8(3)	H(57A)-C(57)-H(57B)	109.1
C(27)-C(28)-H(28)	119.6	C(59)-C(58)-C(57)	104.5(2)
C(23)-C(28)-H(28)	119.6	C(59)-C(58)-H(58A)	110.9
C(12)-C(29)-H(29A)	109.5	C(57)-C(58)-H(58A)	110.9
C(12)-C(29)-H(29B)	109.5	C(59)-C(58)-H(58B)	110.9
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(57)-C(58)-H(58B)	110.9
C(12)-C(29)-H(29C)	109.5	H(58A)-C(58)-H(58B)	108.9
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	C(60)-C(59)-C(58)	103.3(2)
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	C(60)-C(59)-H(59A)	111.1
Si(1)-C(30)-H(30A)	109.5	C(58)-C(59)-H(59A)	111.1
Si(1)-C(30)-H(30B)	109.5	C(60)-C(59)-H(59B)	111.1
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(58)-C(59)-H(59B)	111.1
Si(1)-C(30)-H(30C)	109.5	H(59A)-C(59)-H(59B)	109.1
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	C(61)-C(60)-C(56)	122.0(2)
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(61)-C(60)-C(59)	129.6(2)
C(32)-C(31)-C(42)	104.9(2)	C(56)-C(60)-C(59)	108.4(2)
C(32)-C(31)-Si(1)	126.09(19)	C(60)-C(61)-C(62)	119.2(2)
C(42)-C(31)-Si(1)	125.08(18)	C(60)-C(61)-H(61)	120.4
C(32)-C(31)-Zr(1)	74.32(13)	C(62)-C(61)-H(61)	120.4
C(42)-C(31)-Zr(1)	76.58(13)	C(61)-C(62)-C(54)	118.7(2)
Si(1)-C(31)-Zr(1)	97.08(10)	C(61)-C(62)-C(51)	132.5(2)
C(33)-C(32)-C(31)	109.8(2)	C(54)-C(62)-C(51)	108.8(2)
C(33)-C(32)-C(49)	122.3(2)	C(61)-C(62)-Zr(2)	120.44(17)
C(31)-C(32)-C(49)	127.9(2)	C(54)-C(62)-Zr(2)	77.57(14)
C(33)-C(32)-Zr(1)	76.27(14)	C(51)-C(62)-Zr(2)	70.48(14)
C(31)-C(32)-Zr(1)	71.97(13)	C(68)-C(63)-C(64)	118.1(2)
C(49)-C(32)-Zr(1)	120.43(16)	C(68)-C(63)-C(55)	120.0(2)
C(32)-C(33)-C(34)	109.5(2)	C(64)-C(63)-C(55)	121.9(2)
C(32)-C(33)-Zr(1)	71.81(14)	C(65)-C(64)-C(63)	120.5(3)
C(34)-C(33)-Zr(1)	76.94(14)	C(65)-C(64)-H(64)	119.8
C(32)-C(33)-H(33)	125.2	C(63)-C(64)-H(64)	119.8
C(34)-C(33)-H(33)	125.2	C(66)-C(65)-C(64)	120.9(3)
Zr(1)-C(33)-H(33)	117.8	C(66)-C(65)-H(65)	119.6
C(33)-C(34)-C(35)	131.4(2)	C(64)-C(65)-H(65)	119.6
C(33)-C(34)-C(42)	106.6(2)	C(65)-C(66)-C(67)	119.4(3)
C(35)-C(34)-C(42)	122.0(2)	C(65)-C(66)-H(66)	120.3
C(33)-C(34)-Zr(1)	71.42(13)	C(67)-C(66)-H(66)	120.3
C(35)-C(34)-Zr(1)	122.24(16)	C(66)-C(67)-C(68)	120.3(3)
C(42)-C(34)-Zr(1)	71.20(13)	C(66)-C(67)-H(67)	119.9
C(36)-C(35)-C(34)	117.0(2)	C(68)-C(67)-H(67)	119.9
C(36)-C(35)-C(43)	121.9(2)	C(67)-C(68)-C(63)	121.0(3)
C(34)-C(35)-C(43)	121.1(2)	C(67)-C(68)-H(68)	119.5
C(35)-C(36)-C(40)	122.0(2)	C(63)-C(68)-H(68)	119.5
C(35)-C(36)-C(37)	128.7(3)	C(52)-C(69)-H(69A)	109.5
C(40)-C(36)-C(37)	109.2(2)	C(52)-C(69)-H(69B)	109.5
C(38B)-C(37)-C(36)	104.8(4)	H(69A)-C(69)-H(69B)	109.5
C(36)-C(37)-C(38A)	103.2(3)	C(52)-C(69)-H(69C)	109.5

C(38B)-C(37)-H(37C)	110.8	H(69A)-C(69)-H(69C)	109.5
C(36)-C(37)-H(37C)	110.8	H(69B)-C(69)-H(69C)	109.5
C(38A)-C(37)-H(37C)	80.6	Si(2)-C(70)-H(70A)	109.5
C(38B)-C(37)-H(37D)	110.8	Si(2)-C(70)-H(70B)	109.5
C(36)-C(37)-H(37D)	110.8	H(70A)-C(70)-H(70B)	109.5
C(38A)-C(37)-H(37D)	137.6	Si(2)-C(70)-H(70C)	109.5
H(37C)-C(37)-H(37D)	108.9	H(70A)-C(70)-H(70C)	109.5
C(36)-C(37)-H(37A)	111.2	H(70B)-C(70)-H(70C)	109.5
C(38A)-C(37)-H(37A)	110.8	C(72)-C(71)-C(82)	104.9(2)
C(36)-C(37)-H(37B)	110.9	C(72)-C(71)-Si(2)	126.6(2)
C(38A)-C(37)-H(37B)	111.5	C(82)-C(71)-Si(2)	124.24(19)
H(37A)-C(37)-H(37B)	109.1	C(72)-C(71)-Zr(2)	73.78(14)
C(39)-C(38A)-C(37)	105.7(4)	C(82)-C(71)-Zr(2)	76.30(13)
C(39)-C(38A)-H(38A)	110.6	Si(2)-C(71)-Zr(2)	97.14(10)
C(37)-C(38A)-H(38A)	110.6	C(73)-C(72)-C(71)	109.9(2)
C(39)-C(38A)-H(38B)	110.6	C(73)-C(72)-C(89)	122.3(2)
C(37)-C(38A)-H(38B)	110.6	C(71)-C(72)-C(89)	127.8(2)
H(38A)-C(38A)-H(38B)	108.7	C(73)-C(72)-Zr(2)	75.99(14)
C(37)-C(38B)-C(39)	107.1(5)	C(71)-C(72)-Zr(2)	72.72(14)
C(37)-C(38B)-H(38C)	110.3	C(89)-C(72)-Zr(2)	119.77(17)
C(39)-C(38B)-H(38C)	110.3	C(72)-C(73)-C(74)	109.3(2)
C(37)-C(38B)-H(38D)	110.3	C(72)-C(73)-Zr(2)	71.76(15)
C(39)-C(38B)-H(38D)	110.3	C(74)-C(73)-Zr(2)	77.15(14)
H(38C)-C(38B)-H(38D)	108.6	C(72)-C(73)-H(73)	125.4
C(38A)-C(39)-C(40)	104.3(3)	C(74)-C(73)-H(73)	125.4
C(40)-C(39)-C(38B)	102.2(4)	Zr(2)-C(73)-H(73)	117.6
C(40)-C(39)-H(39C)	111.3	C(73)-C(74)-C(75)	131.4(2)
C(38B)-C(39)-H(39C)	111.3	C(73)-C(74)-C(82)	106.3(2)
C(40)-C(39)-H(39D)	111.3	C(75)-C(74)-C(82)	122.3(2)
C(38B)-C(39)-H(39D)	111.3	C(73)-C(74)-Zr(2)	71.04(14)
H(39C)-C(39)-H(39D)	109.2	C(75)-C(74)-Zr(2)	120.76(16)
C(38A)-C(39)-H(39A)	110.4	C(82)-C(74)-Zr(2)	71.37(14)
C(40)-C(39)-H(39A)	110.8	C(76)-C(75)-C(74)	116.3(2)
C(38A)-C(39)-H(39B)	111.4	C(76)-C(75)-C(83)	122.8(2)
C(40)-C(39)-H(39B)	110.9	C(74)-C(75)-C(83)	120.8(2)
H(39A)-C(39)-H(39B)	109.0	C(75)-C(76)-C(80)	121.9(2)
C(41)-C(40)-C(36)	122.2(2)	C(75)-C(76)-C(77)	129.2(2)
C(41)-C(40)-C(39)	129.0(3)	C(80)-C(76)-C(77)	108.9(2)
C(36)-C(40)-C(39)	108.8(2)	C(76)-C(77)-C(78)	102.5(2)
C(40)-C(41)-C(42)	118.3(2)	C(76)-C(77)-H(77A)	111.3
C(40)-C(41)-H(41)	120.9	C(78)-C(77)-H(77A)	111.3
C(42)-C(41)-H(41)	120.9	C(76)-C(77)-H(77B)	111.3
C(41)-C(42)-C(34)	118.5(2)	C(78)-C(77)-H(77B)	111.3
C(41)-C(42)-C(31)	132.4(2)	H(77A)-C(77)-H(77B)	109.2
C(34)-C(42)-C(31)	109.1(2)	C(79)-C(78)-C(77)	104.5(2)
C(41)-C(42)-Zr(1)	120.89(16)	C(79)-C(78)-H(78A)	110.9
C(34)-C(42)-Zr(1)	76.59(13)	C(77)-C(78)-H(78A)	110.9
C(31)-C(42)-Zr(1)	69.94(13)	C(79)-C(78)-H(78B)	110.9
C(48)-C(43)-C(44)	118.0(3)	C(77)-C(78)-H(78B)	110.9
C(48)-C(43)-C(35)	122.2(2)	H(78A)-C(78)-H(78B)	108.9
C(44)-C(43)-C(35)	119.8(2)	C(80)-C(79)-C(78)	102.5(2)
C(45)-C(44)-C(43)	121.4(3)	C(80)-C(79)-H(79A)	111.3
C(45)-C(44)-H(44)	119.3	C(78)-C(79)-H(79A)	111.3
C(43)-C(44)-H(44)	119.3	C(80)-C(79)-H(79B)	111.3
C(44)-C(45)-C(46)	119.7(3)	C(78)-C(79)-H(79B)	111.3
C(44)-C(45)-H(45)	120.2	H(79A)-C(79)-H(79B)	109.2
C(46)-C(45)-H(45)	120.2	C(81)-C(80)-C(76)	122.4(2)

C(47)-C(46)-C(45)	119.9(3)	C(81)-C(80)-C(79)	128.3(3)
C(47)-C(46)-H(46)	120.0	C(76)-C(80)-C(79)	109.3(2)
C(45)-C(46)-H(46)	120.0	C(80)-C(81)-C(82)	118.4(2)
C(46)-C(47)-C(48)	119.9(3)	C(80)-C(81)-H(81)	120.8
C(46)-C(47)-H(47)	120.1	C(82)-C(81)-H(81)	120.8
C(48)-C(47)-H(47)	120.1	C(81)-C(82)-C(74)	118.6(2)
C(43)-C(48)-C(47)	121.2(3)	C(81)-C(82)-C(71)	131.9(2)
C(43)-C(48)-H(48)	119.4	C(74)-C(82)-C(71)	109.5(2)
C(47)-C(48)-H(48)	119.4	C(81)-C(82)-Zr(2)	120.39(17)
C(32)-C(49)-H(49A)	109.5	C(74)-C(82)-Zr(2)	76.48(14)
C(32)-C(49)-H(49B)	109.5	C(71)-C(82)-Zr(2)	70.27(13)
H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5	C(84)-C(83)-C(88)	118.1(3)
C(32)-C(49)-H(49C)	109.5	C(84)-C(83)-C(75)	122.1(3)
H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5	C(88)-C(83)-C(75)	119.8(2)
H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5	C(83)-C(84)-C(85)	120.3(3)
Si(1)-C(50)-H(50A)	109.5	C(83)-C(84)-H(84)	119.8
Si(1)-C(50)-H(50B)	109.5	C(85)-C(84)-H(84)	119.8
H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(86)-C(85)-C(84)	120.6(3)
Si(1)-C(50)-H(50C)	109.5	C(86)-C(85)-H(85)	119.7
H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	C(84)-C(85)-H(85)	119.7
H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5	C(85)-C(86)-C(87)	119.9(3)
C(52)-C(51)-C(62)	105.5(2)	C(85)-C(86)-H(86)	120.0
C(52)-C(51)-Si(2)	125.67(18)	C(87)-C(86)-H(86)	120.0
C(62)-C(51)-Si(2)	125.69(19)	C(88)-C(87)-C(86)	119.6(3)
C(52)-C(51)-Zr(2)	75.71(15)	C(88)-C(87)-H(87)	120.2
C(62)-C(51)-Zr(2)	75.55(14)	C(86)-C(87)-H(87)	120.2
Si(2)-C(51)-Zr(2)	98.68(11)	C(87)-C(88)-C(83)	121.4(3)
C(53)-C(52)-C(51)	109.3(2)	C(87)-C(88)-H(88)	119.3
C(53)-C(52)-C(69)	121.9(2)	C(83)-C(88)-H(88)	119.3
C(51)-C(52)-C(69)	128.7(2)	C(72)-C(89)-H(89A)	109.5
C(53)-C(52)-Zr(2)	77.05(15)	C(72)-C(89)-H(89B)	109.5
C(51)-C(52)-Zr(2)	70.62(14)	H(89A)-C(89)-H(89B)	109.5
C(69)-C(52)-Zr(2)	120.47(17)	C(72)-C(89)-H(89C)	109.5
C(52)-C(53)-C(54)	109.7(2)	H(89A)-C(89)-H(89C)	109.5
C(52)-C(53)-Zr(2)	71.20(14)	H(89B)-C(89)-H(89C)	109.5
C(54)-C(53)-Zr(2)	75.28(14)	Si(2)-C(90)-H(90A)	109.5
C(52)-C(53)-H(53)	125.1	Si(2)-C(90)-H(90B)	109.5
C(54)-C(53)-H(53)	125.1	H(90A)-C(90)-H(90B)	109.5
Zr(2)-C(53)-H(53)	120.1	Si(2)-C(90)-H(90C)	109.5
C(53)-C(54)-C(55)	131.5(2)	H(90A)-C(90)-H(90C)	109.5
C(53)-C(54)-C(62)	106.6(2)	H(90B)-C(90)-H(90C)	109.5

Таблица П14. Величины длин связей (d , Å) и валентных углов (ω) в молекуле 2.22.

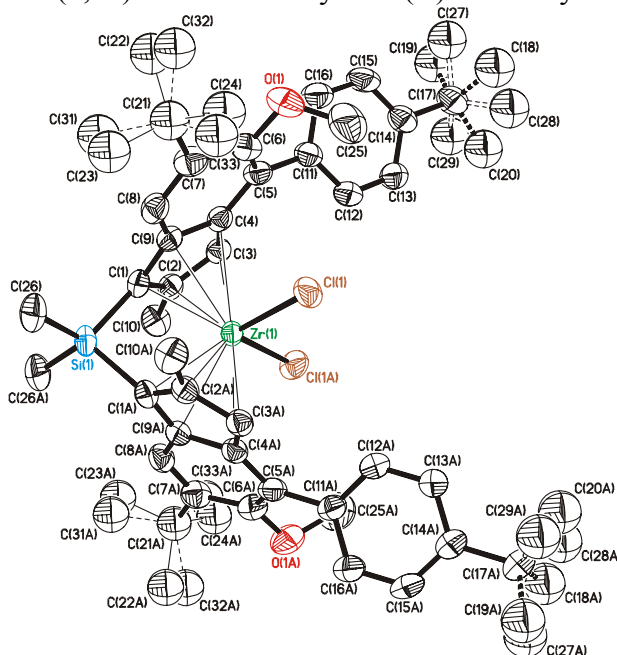
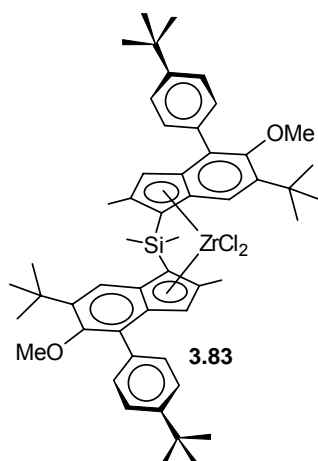
Связь	d [Å]	Угол	ω [град]
Zr(1)-N(1)	2.036(3)	N(1)-Zr(1)-Cl(1)	101.53(10)
Zr(1)-Cl(1)	2.4503(10)	N(1)-Zr(1)-C(11)	119.25(13)
Zr(1)-C(11)	2.478(4)	Cl(1)-Zr(1)-C(11)	119.80(9)
Zr(1)-C(32)	2.529(4)	N(1)-Zr(1)-C(32)	94.31(13)
Zr(1)-C(31)	2.538(4)	Cl(1)-Zr(1)-C(32)	132.12(9)
Zr(1)-C(12)	2.542(4)	C(11)-Zr(1)-C(32)	89.07(13)
Zr(1)-C(33)	2.568(4)	N(1)-Zr(1)-C(31)	126.36(13)
Zr(1)-C(22)	2.586(4)	Cl(1)-Zr(1)-C(31)	120.82(9)
Zr(1)-C(42)	2.619(4)	C(11)-Zr(1)-C(31)	67.84(13)
Zr(1)-C(13)	2.656(4)	C(32)-Zr(1)-C(31)	32.99(12)
Zr(1)-C(34)	2.665(4)	N(1)-Zr(1)-C(12)	128.16(13)
Zr(1)-C(14)	2.724(4)	Cl(1)-Zr(1)-C(12)	86.67(9)
Si(1)-C(30)	1.865(4)	C(11)-Zr(1)-C(12)	33.54(12)
Si(1)-C(50)	1.867(4)	C(32)-Zr(1)-C(12)	117.60(13)
Si(1)-C(31)	1.873(4)	C(31)-Zr(1)-C(12)	88.26(13)
Si(1)-C(11)	1.874(4)	N(1)-Zr(1)-C(33)	86.89(13)
N(1)-C(1)	1.484(5)	Cl(1)-Zr(1)-C(33)	103.82(9)
N(1)-H(1)	0.8800	C(11)-Zr(1)-C(33)	119.60(12)
C(1)-C(3)	1.517(6)	C(32)-Zr(1)-C(33)	31.94(12)
C(1)-C(2)	1.515(6)	C(31)-Zr(1)-C(33)	54.03(12)
C(1)-C(4)	1.531(6)	C(12)-Zr(1)-C(33)	141.14(13)
C(2)-H(2A)	0.9800	N(1)-Zr(1)-C(22)	86.45(13)
C(2)-H(2B)	0.9800	Cl(1)-Zr(1)-C(22)	130.52(9)
C(2)-H(2C)	0.9800	C(11)-Zr(1)-C(22)	32.97(13)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(32)-Zr(1)-C(22)	95.00(12)
C(3)-H(3B)	0.9800	C(31)-Zr(1)-C(22)	89.09(12)
C(3)-H(3C)	0.9800	C(12)-Zr(1)-C(22)	53.26(12)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(33)-Zr(1)-C(22)	125.47(12)
C(4)-H(4B)	0.9800	N(1)-Zr(1)-C(42)	139.42(13)
C(4)-H(4C)	0.9800	Cl(1)-Zr(1)-C(42)	88.73(9)
C(11)-C(22)	1.440(6)	C(11)-Zr(1)-C(42)	87.02(12)
C(11)-C(12)	1.450(5)	C(32)-Zr(1)-C(42)	52.98(12)
C(12)-C(13)	1.394(6)	C(31)-Zr(1)-C(42)	32.49(12)
C(12)-C(29)	1.496(5)	C(12)-Zr(1)-C(42)	91.20(13)
C(13)-C(14)	1.419(5)	C(33)-Zr(1)-C(42)	52.55(12)
C(13)-H(13)	0.9500	C(22)-Zr(1)-C(42)	116.31(12)
C(14)-C(15)	1.421(6)	N(1)-Zr(1)-C(13)	100.03(13)
C(14)-C(22)	1.445(5)	Cl(1)-Zr(1)-C(13)	78.65(9)
C(15)-C(16)	1.385(5)	C(11)-Zr(1)-C(13)	53.61(12)
C(15)-C(23)	1.480(5)	C(32)-Zr(1)-C(13)	142.39(13)
C(16)-C(20)	1.431(5)	C(31)-Zr(1)-C(13)	118.21(12)

C(16)-C(17)	1.519(6)	C(12)-Zr(1)-C(13)	31.01(13)
C(17)-C(18)	1.553(6)	C(33)-Zr(1)-C(13)	172.11(12)
C(17)-H(17A)	0.9900	C(22)-Zr(1)-C(13)	51.94(12)
C(17)-H(17B)	0.9900	C(42)-Zr(1)-C(13)	120.53(12)
C(18)-C(19)	1.528(6)	N(1)-Zr(1)-C(34)	111.24(13)
C(18)-H(18A)	0.9900	Cl(1)-Zr(1)-C(34)	79.80(8)
C(18)-H(18B)	0.9900	C(11)-Zr(1)-C(34)	117.92(12)
C(19)-C(20)	1.513(5)	C(32)-Zr(1)-C(34)	52.39(12)
C(19)-H(19A)	0.9900	C(31)-Zr(1)-C(34)	53.57(11)
C(19)-H(19B)	0.9900	C(12)-Zr(1)-C(34)	120.58(12)
C(20)-C(21)	1.360(6)	C(33)-Zr(1)-C(34)	31.29(12)
C(21)-C(22)	1.433(5)	C(22)-Zr(1)-C(34)	142.45(12)
C(21)-H(21)	0.9500	C(42)-Zr(1)-C(34)	31.70(11)
C(23)-C(28)	1.389(6)	C(13)-Zr(1)-C(34)	144.89(12)
C(23)-C(24)	1.406(5)	N(1)-Zr(1)-C(14)	76.83(12)
C(24)-C(25)	1.382(6)	Cl(1)-Zr(1)-C(14)	102.54(8)
C(24)-H(24)	0.9500	C(11)-Zr(1)-C(14)	53.47(12)
C(25)-C(26)	1.374(7)	C(32)-Zr(1)-C(14)	125.10(12)
C(25)-H(25)	0.9500	C(31)-Zr(1)-C(14)	119.06(12)
C(26)-C(27)	1.363(6)	C(12)-Zr(1)-C(14)	51.59(12)
C(26)-H(26)	0.9500	C(33)-Zr(1)-C(14)	151.27(12)
C(27)-C(28)	1.391(6)	C(22)-Zr(1)-C(14)	31.45(11)
C(27)-H(27)	0.9500	C(42)-Zr(1)-C(14)	139.47(12)
C(28)-H(28)	0.9500	C(13)-Zr(1)-C(14)	30.55(11)
C(29)-H(29A)	0.9800	C(34)-Zr(1)-C(14)	171.16(12)
C(29)-H(29B)	0.9800	C(30)-Si(1)-C(50)	105.5(2)
C(29)-H(29C)	0.9800	C(34)-Zr(1)-C(14)	171.16(12)
C(30)-H(30A)	0.9800	C(30)-Si(1)-C(50)	105.5(2)
C(30)-H(30B)	0.9800	C(30)-Si(1)-C(31)	114.65(19)
C(30)-H(30C)	0.9800	C(50)-Si(1)-C(31)	114.08(19)
C(31)-C(32)	1.439(5)	C(30)-Si(1)-C(11)	113.40(19)
C(31)-C(42)	1.445(5)	C(50)-Si(1)-C(11)	112.76(19)
C(32)-C(33)	1.403(5)	C(31)-Si(1)-C(11)	96.68(17)
C(32)-C(49)	1.508(5)	C(1)-N(1)-Zr(1)	147.7(3)
C(33)-C(34)	1.414(5)	C(1)-N(1)-H(1)	106.1
C(33)-H(33)	0.9500	Zr(1)-N(1)-H(1)	106.1
C(34)-C(42)	1.444(5)	N(1)-C(1)-C(3)	110.4(4)
C(34)-C(35)	1.445(5)	N(1)-C(1)-C(2)	110.1(4)
C(35)-C(36)	1.359(6)	C(3)-C(1)-C(2)	111.2(4)
C(35)-C(43)	1.480(5)	N(1)-C(1)-C(4)	107.4(3)
C(36)-C(40)	1.431(6)	C(3)-C(1)-C(4)	108.0(4)
C(36)-C(37)	1.528(5)	C(2)-C(1)-C(4)	109.7(4)
C(37)-C(38)	1.533(6)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(37)-H(37A)	0.9900	C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
C(37)-H(37B)	0.9900	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(38)-C(39)	1.519(6)	C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
C(38)-H(38A)	0.9900	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
C(38)-H(38B)	0.9900	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(39)-C(40)	1.502(6)	C(1)-C(3)-H(3A)	109.5
C(39)-H(39A)	0.9900	C(1)-C(3)-H(3B)	109.5
C(39)-H(39B)	0.9900	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(40)-C(41)	1.367(5)	C(1)-C(3)-H(3C)	109.5
C(41)-C(42)	1.429(6)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(41)-H(41)	0.9500	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(43)-C(44)	1.394(6)	C(1)-C(4)-H(4A)	109.5
C(43)-C(48)	1.395(6)	C(1)-C(4)-H(4B)	109.5
C(44)-C(45)	1.387(6)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5

C(44)-H(44)	0.9500	C(1)-C(4)-H(4C)	109.5
C(45)-C(46)	1.389(8)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(45)-H(45)	0.9500	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(46)-C(47)	1.374(8)	C(22)-C(11)-C(12)	105.4(3)
C(46)-H(46)	0.9500	C(22)-C(11)-Si(1)	126.2(3)
C(47)-C(48)	1.375(7)	C(12)-C(11)-Si(1)	126.0(3)
C(47)-H(47)	0.9500	C(22)-C(11)-Zr(1)	77.6(2)
C(48)-H(48)	0.9500	C(12)-C(11)-Zr(1)	75.7(2)
C(49)-H(49A)	0.9800	Si(1)-C(11)-Zr(1)	98.73(16)
C(49)-H(49B)	0.9800	C(13)-C(12)-C(11)	109.4(3)
C(49)-H(49C)	0.9800	C(13)-C(12)-C(29)	121.7(4)
C(50)-H(50A)	0.9800	C(11)-C(12)-C(29)	128.9(4)
C(50)-H(50B)	0.9800	C(13)-C(12)-Zr(1)	79.0(2)
C(50)-H(50C)	0.9800	C(11)-C(12)-Zr(1)	70.8(2)
C(10)-Cl(2)	1.702(8)	C(29)-C(12)-Zr(1)	118.8(3)
C(10)-Cl(3)	1.751(8)	C(12)-C(13)-C(14)	109.5(3)
C(10)-H(10A)	0.9900	C(12)-C(13)-Zr(1)	70.0(2)
C(10)-H(10B)	0.9900	C(14)-C(13)-Zr(1)	77.3(2)

Угол	ω [град]	Угол	ω [град]
C(12)-C(13)-H(13)	125.2	C(49)-C(32)-Zr(1)	120.3(3)
C(14)-C(13)-H(13)	125.2	C(32)-C(33)-C(34)	109.2(3)
Zr(1)-C(13)-H(13)	119.1	C(32)-C(33)-Zr(1)	72.5(2)
C(13)-C(14)-C(15)	131.1(4)	C(34)-C(33)-Zr(1)	78.1(2)
C(13)-C(14)-C(22)	106.6(3)	C(32)-C(33)-H(33)	125.4
C(15)-C(14)-C(22)	122.3(3)	C(34)-C(33)-H(33)	125.4
C(13)-C(14)-Zr(1)	72.1(2)	Zr(1)-C(33)-H(33)	115.9
C(15)-C(14)-Zr(1)	125.5(3)	C(33)-C(34)-C(42)	106.9(3)
C(22)-C(14)-Zr(1)	69.0(2)	C(33)-C(34)-C(35)	131.7(4)
C(16)-C(15)-C(14)	116.4(4)	C(42)-C(34)-C(35)	121.4(4)
C(16)-C(15)-C(23)	122.7(4)	C(33)-C(34)-Zr(1)	70.6(2)
C(14)-C(15)-C(23)	120.9(3)	C(42)-C(34)-Zr(1)	72.4(2)
C(15)-C(16)-C(20)	121.8(4)	C(35)-C(34)-Zr(1)	121.1(3)
C(15)-C(16)-C(17)	128.8(4)	C(36)-C(35)-C(34)	116.6(4)
C(20)-C(16)-C(17)	109.4(3)	C(36)-C(35)-C(43)	124.3(4)
C(16)-C(17)-C(18)	103.0(3)	C(34)-C(35)-C(43)	119.0(4)
C(16)-C(17)-H(17A)	111.2	C(35)-C(36)-C(40)	122.8(4)
C(18)-C(17)-H(17A)	111.2	C(35)-C(36)-C(37)	128.4(4)
C(16)-C(17)-H(17B)	111.2	C(40)-C(36)-C(37)	108.9(3)
C(18)-C(17)-H(17B)	111.2	C(36)-C(37)-C(38)	102.9(3)
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.1	C(36)-C(37)-H(37A)	111.2
C(19)-C(18)-C(17)	104.5(3)	C(38)-C(37)-H(37A)	111.2
C(19)-C(18)-H(18A)	110.8	C(36)-C(37)-H(37B)	111.2
C(17)-C(18)-H(18A)	110.8	C(38)-C(37)-H(37B)	111.2
C(19)-C(18)-H(18B)	110.8	H(37A)-C(37)-H(37B)	109.1
C(17)-C(18)-H(18B)	110.8	C(39)-C(38)-C(37)	105.9(4)
H(18A)-C(18)-H(18B)	108.9	C(39)-C(38)-H(38A)	110.6
C(20)-C(19)-C(18)	103.8(3)	C(37)-C(38)-H(38A)	110.6
C(20)-C(19)-H(19A)	111.0	C(39)-C(38)-H(38B)	110.6
C(18)-C(19)-H(19A)	111.0	C(37)-C(38)-H(38B)	110.6
C(20)-C(19)-H(19B)	111.0	H(38A)-C(38)-H(38B)	108.7
C(18)-C(19)-H(19B)	111.0	C(40)-C(39)-C(38)	103.7(3)
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.0	C(40)-C(39)-H(39A)	111.0
C(21)-C(20)-C(16)	122.4(4)	C(38)-C(39)-H(39A)	111.0
C(21)-C(20)-C(19)	128.2(4)	C(40)-C(39)-H(39B)	111.0
C(16)-C(20)-C(19)	109.4(4)	C(38)-C(39)-H(39B)	111.0

C(20)-C(21)-C(22)	118.4(4)	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.0
C(20)-C(21)-H(21)	120.8	C(41)-C(40)-C(36)	121.7(4)
C(22)-C(21)-H(21)	120.8	C(41)-C(40)-C(39)	128.5(4)
C(21)-C(22)-C(11)	132.3(4)	C(36)-C(40)-C(39)	109.9(3)
C(21)-C(22)-C(14)	118.6(4)	C(40)-C(41)-C(42)	118.7(4)
C(11)-C(22)-C(14)	109.1(3)	C(40)-C(41)-H(41)	120.7
C(21)-C(22)-Zr(1)	120.0(2)	C(42)-C(41)-H(41)	120.7
C(11)-C(22)-Zr(1)	69.4(2)	C(41)-C(42)-C(34)	118.8(3)
C(14)-C(22)-Zr(1)	79.5(2)	C(41)-C(42)-C(31)	132.5(4)
C(28)-C(23)-C(24)	117.8(4)	C(34)-C(42)-C(31)	108.7(3)
C(28)-C(23)-C(15)	120.9(4)	C(41)-C(42)-Zr(1)	121.2(3)
C(24)-C(23)-C(15)	121.3(4)	C(34)-C(42)-Zr(1)	75.9(2)
C(25)-C(24)-C(23)	120.2(4)	C(31)-C(42)-Zr(1)	70.7(2)
C(25)-C(24)-H(24)	119.9	C(44)-C(43)-C(48)	118.4(4)
C(23)-C(24)-H(24)	119.9	C(44)-C(43)-C(35)	121.8(4)
C(26)-C(25)-C(24)	120.6(4)	C(48)-C(43)-C(35)	119.7(4)
C(26)-C(25)-H(25)	119.7	C(45)-C(44)-C(43)	120.7(5)
C(24)-C(25)-H(25)	119.7	C(45)-C(44)-H(44)	119.6
C(27)-C(26)-C(25)	120.3(4)	C(43)-C(44)-H(44)	119.6
C(27)-C(26)-H(26)	119.8	C(44)-C(45)-C(46)	119.7(5)
C(25)-C(26)-H(26)	119.8	C(44)-C(45)-H(45)	120.2
C(26)-C(27)-C(28)	119.8(4)	C(46)-C(45)-H(45)	120.2
C(26)-C(27)-H(27)	120.1	C(47)-C(46)-C(45)	119.9(5)
C(28)-C(27)-H(27)	120.1	C(47)-C(46)-H(46)	120.0
C(23)-C(28)-C(27)	121.2(4)	C(45)-C(46)-H(46)	120.0
C(23)-C(28)-H(28)	119.4	C(46)-C(47)-C(48)	120.6(5)
C(27)-C(28)-H(28)	119.4	C(46)-C(47)-H(47)	119.7
C(12)-C(29)-H(29A)	109.5	C(48)-C(47)-H(47)	119.7
C(12)-C(29)-H(29B)	109.5	C(47)-C(48)-C(43)	120.7(5)
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(47)-C(48)-H(48)	119.7
C(12)-C(29)-H(29C)	109.5	C(43)-C(48)-H(48)	119.7
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	C(32)-C(49)-H(49A)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	C(32)-C(49)-H(49B)	109.5
Si(1)-C(30)-H(30A)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5
Si(1)-C(30)-H(30B)	109.5	C(32)-C(49)-H(49C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5
Si(1)-C(30)-H(30C)	109.5	H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	Si(1)-C(50)-H(50A)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	Si(1)-C(50)-H(50B)	109.5
C(32)-C(31)-C(42)	105.6(3)	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5
C(32)-C(31)-Si(1)	125.6(3)	Si(1)-C(50)-H(50C)	109.5
C(42)-C(31)-Si(1)	124.2(3)	H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5
C(32)-C(31)-Zr(1)	73.2(2)	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5
C(42)-C(31)-Zr(1)	76.8(2)	Cl(2)-C(10)-Cl(3)	113.4(5)
Si(1)-C(31)-Zr(1)	96.72(16)	Cl(2)-C(10)-H(10A)	108.9
C(33)-C(32)-C(31)	109.4(3)	Cl(3)-C(10)-H(10A)	108.9
C(33)-C(32)-C(49)	123.5(4)	Cl(2)-C(10)-H(10B)	108.9
C(31)-C(32)-C(49)	127.0(3)	Cl(3)-C(10)-H(10B)	108.9
C(33)-C(32)-Zr(1)	75.5(2)	H(10A)-C(10)-H(10B)	107.7
C(31)-C(32)-Zr(1)	73.8(2)		

Таблица П15. Величины длин связей (d , Å) и валентных углов (ω) в молекуле 3.83.

Связь	d [Å]	Угол	ω [град]
Zr(1)-Cl(1)#1	2.4257(13)	Cl(1)#1-Zr(1)-Cl(1)	100.15(8)
Zr(1)-Cl(1)	2.4258(13)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(1)#1	122.83(12)
Zr(1)-C(1)#1	2.446(5)	Cl(1)-Zr(1)-C(1)#1	120.90(12)
Zr(1)-C(1)	2.446(5)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(1)	120.90(12)
Zr(1)-C(2)	2.496(5)	Cl(1)-Zr(1)-C(1)	122.83(12)
Zr(1)-C(2)#1	2.496(5)	C(1)#1-Zr(1)-C(1)	69.3(2)
Zr(1)-C(9)#1	2.544(5)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(2)	87.56(12)
Zr(1)-C(9)	2.544(5)	Cl(1)-Zr(1)-C(2)	132.29(12)
Zr(1)-C(3)#1	2.578(5)	C(1)#1-Zr(1)-C(2)	91.32(16)
Zr(1)-C(3)	2.578(5)	C(1)-Zr(1)-C(2)	33.81(16)
Zr(1)-C(4)#1	2.641(5)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(2)#1	132.29(12)
Zr(1)-C(4)	2.641(5)	Cl(1)-Zr(1)-C(2)#1	87.56(12)
Si(1)-C(26)	1.852(6)	C(1)#1-Zr(1)-C(2)#1	33.81(16)
Si(1)-C(26)#1	1.852(6)	C(1)-Zr(1)-C(2)#1	91.32(16)
Si(1)-C(1)#1	1.878(5)	C(2)-Zr(1)-C(2)#1	121.2(2)
Si(1)-C(1)	1.878(5)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(9)#1	89.38(12)
O(1)-C(6)	1.383(7)	Cl(1)-Zr(1)-C(9)#1	131.97(12)
O(1)-C(25)	1.432(9)	C(1)#1-Zr(1)-C(9)#1	33.75(16)
C(1)-C(2)	1.438(7)	C(1)-Zr(1)-C(9)#1	89.33(16)
C(1)-C(9)	1.452(7)	C(2)-Zr(1)-C(9)#1	94.75(16)
C(2)-C(3)	1.400(7)	C(2)#1-Zr(1)-C(9)#1	54.12(16)
C(2)-C(10)	1.516(7)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(9)	131.97(12)
C(3)-C(4)	1.419(7)	Cl(1)-Zr(1)-C(9)	89.37(12)
C(3)-H(3)	0.9300	C(1)#1-Zr(1)-C(9)	89.33(16)
C(4)-C(5)	1.422(7)	C(1)-Zr(1)-C(9)	33.76(16)
C(4)-C(9)	1.429(7)	C(2)-Zr(1)-C(9)	54.12(16)
C(5)-C(6)	1.373(7)	C(2)#1-Zr(1)-C(9)	94.74(16)
C(5)-C(11)	1.481(7)	C(9)#1-Zr(1)-C(9)	118.3(2)
C(6)-C(7)	1.442(8)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(3)#1	103.05(11)
C(7)-C(8)	1.354(8)	Cl(1)-Zr(1)-C(3)#1	79.09(11)
C(7)-C(21)	1.545(9)	C(1)#1-Zr(1)-C(3)#1	54.86(16)
C(8)-C(9)	1.416(7)	C(1)-Zr(1)-C(3)#1	121.92(16)
C(8)-H(8)	0.9300	C(2)-Zr(1)-C(3)#1	145.10(16)
C(10)-H(10A)	0.9600	C(2)#1-Zr(1)-C(3)#1	31.99(16)

C(10)-H(10B)	0.9600	C(9)#1-Zr(1)-C(3)#1	52.95(15)
C(10)-H(10C)	0.9600	C(9)-Zr(1)-C(3)#1	124.97(16)
C(11)-C(12)	1.383(8)	Cl(1)#1-Zr(1)-C(3)	79.09(11)
C(11)-C(16)	1.395(7)	Cl(1)-Zr(1)-C(3)	103.05(11)
C(12)-C(13)	1.382(8)	C(1)#1-Zr(1)-C(3)	121.92(16)
C(12)-H(12)	0.9300	C(1)-Zr(1)-C(3)	54.86(16)
C(13)-C(14)	1.380(7)	C(2)-Zr(1)-C(3)	31.99(16)
C(13)-H(13)	0.9300	C(2)#1-Zr(1)-C(3)	145.10(16)
C(14)-C(15)	1.381(9)	C(9)#1-Zr(1)-C(3)	124.98(15)
C(14)-C(17)	1.543(8)	C(9)-Zr(1)-C(3)	52.96(15)
C(15)-C(16)	1.381(8)	C(3)#1-Zr(1)-C(3)	176.7(2)
C(15)-H(15)	0.9300	Cl(1)#1-Zr(1)-C(4)#1	79.47(11)
C(16)-H(16)	0.9300	Cl(1)-Zr(1)-C(4)#1	103.60(11)
C(17)-C(28)	1.503(10)	C(1)#1-Zr(1)-C(4)#1	54.90(15)
C(17)-C(19)	1.505(9)	C(1)-Zr(1)-C(4)#1	120.52(16)
C(17)-C(20)	1.517(9)	C(2)-Zr(1)-C(4)#1	124.06(16)
C(17)-C(27)	1.519(10)	C(2)#1-Zr(1)-C(4)#1	53.12(16)
C(17)-C(29)	1.519(10)	C(9)#1-Zr(1)-C(4)#1	31.93(15)
C(17)-C(18)	1.526(9)	C(9)-Zr(1)-C(4)#1	143.79(15)
C(18)-H(18A)	0.9600	C(3)#1-Zr(1)-C(4)#1	31.52(15)
C(18)-H(18B)	0.9600	C(3)-Zr(1)-C(4)#1	148.23(15)
C(18)-H(18C)	0.9600	Cl(1)#1-Zr(1)-C(4)	103.60(11)
C(19)-H(19A)	0.9600	Cl(1)-Zr(1)-C(4)	79.47(11)
C(19)-H(19B)	0.9600	C(1)#1-Zr(1)-C(4)	120.52(16)
C(19)-H(19C)	0.9600	C(1)-Zr(1)-C(4)	54.90(15)
C(20)-H(20A)	0.9600	C(2)-Zr(1)-C(4)	53.12(16)
C(20)-H(20B)	0.9600	C(2)#1-Zr(1)-C(4)	124.06(16)
C(20)-H(20C)	0.9600	C(9)#1-Zr(1)-C(4)	143.79(15)
C(27)-H(27A)	0.9600	C(9)-Zr(1)-C(4)	31.93(15)
C(27)-H(27B)	0.9600	C(3)#1-Zr(1)-C(4)	148.22(15)
C(27)-H(27C)	0.9600	C(3)-Zr(1)-C(4)	31.52(15)
C(28)-H(28A)	0.9600	C(4)#1-Zr(1)-C(4)	175.3(2)
C(28)-H(28B)	0.9600	C(26)-Si(1)-C(26)#1	106.6(4)
C(28)-H(28C)	0.9600	C(26)-Si(1)-C(1)#1	113.1(3)
C(29)-H(29A)	0.9600	C(26)#1-Si(1)-C(1)#1	114.3(3)
C(29)-H(29B)	0.9600	C(26)-Si(1)-C(1)	114.3(3)
C(29)-H(29C)	0.9600	C(26)#1-Si(1)-C(1)	113.1(3)
C(21)-C(31)	1.548(9)	C(1)#1-Si(1)-C(1)	95.6(3)
C(21)-C(33)	1.548(9)	C(6)-O(1)-C(25)	115.6(5)
C(21)-C(32)	1.549(9)	C(2)-C(1)-C(9)	105.0(4)
C(21)-C(22)	1.549(8)	C(2)-C(1)-Si(1)	128.0(4)
C(21)-C(24)	1.551(9)	C(9)-C(1)-Si(1)	123.6(4)
C(21)-C(23)	1.555(8)	C(2)-C(1)-Zr(1)	75.0(3)
C(22)-H(22A)	0.9600	C(9)-C(1)-Zr(1)	76.8(3)
C(22)-H(22B)	0.9600	Si(1)-C(1)-Zr(1)	97.5(2)
C(22)-H(22C)	0.9600	C(3)-C(2)-C(1)	109.5(4)
C(23)-H(23A)	0.9600	C(3)-C(2)-C(10)	122.5(5)
C(23)-H(23B)	0.9600	C(1)-C(2)-C(10)	128.0(5)
C(23)-H(23C)	0.9600	C(3)-C(2)-Zr(1)	77.2(3)
C(24)-H(24A)	0.9600	C(1)-C(2)-Zr(1)	71.2(3)
C(24)-H(24B)	0.9600	C(10)-C(2)-Zr(1)	119.8(3)
C(24)-H(24C)	0.9600	C(2)-C(3)-C(4)	109.4(4)
C(31)-H(31A)	0.9600	C(2)-C(3)-Zr(1)	70.8(3)
C(31)-H(31B)	0.9600	C(4)-C(3)-Zr(1)	76.7(3)
C(31)-H(31C)	0.9600	C(2)-C(3)-H(3)	125.3
C(32)-H(32A)	0.9600	C(4)-C(3)-H(3)	125.3
C(32)-H(32B)	0.9600	Zr(1)-C(3)-H(3)	118.9

C(32)-H(32C)	0.9600	C(3)-C(4)-C(5)	132.7(5)
C(33)-H(33A)	0.9600	C(3)-C(4)-C(9)	106.6(4)
C(33)-H(33B)	0.9600	C(5)-C(4)-C(9)	120.7(4)
C(33)-H(33C)	0.9600	C(3)-C(4)-Zr(1)	71.8(3)
C(25)-H(25A)	0.9600	C(5)-C(4)-Zr(1)	124.4(3)
C(25)-H(25B)	0.9600	C(9)-C(4)-Zr(1)	70.3(3)
C(25)-H(25C)	0.9600	C(6)-C(5)-C(4)	117.4(5)
C(26)-H(26A)	0.9600	C(6)-C(5)-C(11)	122.0(5)
C(26)-H(26B)	0.9600	C(4)-C(5)-C(11)	120.6(4)
C(26)-H(26C)	0.9600	C(5)-C(6)-O(1)	119.8(5)
C(30)-Cl(14)	1.711(4)	C(5)-C(6)-C(7)	122.9(5)
C(30)-Cl(13)	1.714(4)	O(1)-C(6)-C(7)	117.2(5)
C(30)-Cl(11)	1.716(4)	C(8)-C(7)-C(6)	118.1(5)
C(30)-Cl(18)	1.730(5)	C(8)-C(7)-C(21)	120.6(5)
C(30)-Cl(19)	1.737(5)	C(6)-C(7)-C(21)	121.2(5)
C(30)-Cl(17)	1.741(5)	C(7)-C(8)-C(9)	121.8(5)
C(30)-Cl(16)	1.746(5)	C(7)-C(8)-H(8)	119.1
C(30)-Cl(15)	1.756(5)	C(9)-C(8)-H(8)	119.1
C(30)-Cl(12)	1.767(5)	C(8)-C(9)-C(4)	118.6(5)
C(30)-H(30C)	0.9800	C(8)-C(9)-C(1)	131.8(5)
C(30)-H(30B)	0.9599	C(4)-C(9)-C(1)	109.4(4)
C(30)-H(30A)	0.9598	C(8)-C(9)-Zr(1)	124.2(3)
Cl(17)-H(30B)	1.7753	C(4)-C(9)-Zr(1)	77.8(3)

Угол	ω [град]	Угол	ω [град]
C(1)-C(9)-Zr(1)	69.4(3)	C(7)-C(21)-C(22)	107.6(7)
C(2)-C(10)-H(10A)	109.5	C(7)-C(21)-C(24)	112.9(8)
C(2)-C(10)-H(10B)	109.5	C(31)-C(21)-C(24)	120.6(11)
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(22)-C(21)-C(24)	109.4(6)
C(2)-C(10)-H(10C)	109.5	C(7)-C(21)-C(23)	110.4(7)
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(22)-C(21)-C(23)	109.2(6)
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(24)-C(21)-C(23)	107.3(6)
C(12)-C(11)-C(16)	116.8(5)	C(21)-C(22)-H(22A)	109.5
C(12)-C(11)-C(5)	122.3(4)	C(21)-C(22)-H(22B)	109.5
C(16)-C(11)-C(5)	120.9(5)	C(21)-C(22)-H(22C)	109.5
C(13)-C(12)-C(11)	121.8(5)	C(21)-C(23)-H(23A)	109.5
C(13)-C(12)-H(12)	119.1	C(21)-C(23)-H(23B)	109.5
C(11)-C(12)-H(12)	119.1	C(21)-C(23)-H(23C)	109.5
C(14)-C(13)-C(12)	121.4(5)	C(21)-C(24)-H(24A)	109.5
C(14)-C(13)-H(13)	119.3	C(21)-C(24)-H(24B)	109.5
C(12)-C(13)-H(13)	119.3	C(21)-C(24)-H(24C)	109.5
C(13)-C(14)-C(15)	116.9(5)	C(21)-C(31)-H(31A)	109.5
C(13)-C(14)-C(17)	121.6(5)	C(21)-C(31)-H(31B)	109.5
C(15)-C(14)-C(17)	121.5(5)	C(21)-C(31)-H(31C)	109.5
C(16)-C(15)-C(14)	122.2(5)	C(21)-C(32)-H(32A)	109.5
C(16)-C(15)-H(15)	118.9	C(21)-C(32)-H(32B)	109.5
C(14)-C(15)-H(15)	118.9	C(21)-C(32)-H(32C)	109.5
C(15)-C(16)-C(11)	120.8(5)	C(21)-C(33)-H(33A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16)	119.6	C(21)-C(33)-H(33B)	109.5
C(11)-C(16)-H(16)	119.6	C(21)-C(33)-H(33C)	109.5
C(19)-C(17)-C(20)	109.0(6)	O(1)-C(25)-H(25A)	109.5
C(28)-C(17)-C(27)	109.1(8)	O(1)-C(25)-H(25B)	109.5
C(28)-C(17)-C(29)	109.2(8)	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(27)-C(17)-C(29)	107.8(7)	O(1)-C(25)-H(25C)	109.5
C(19)-C(17)-C(18)	108.8(6)	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(20)-C(17)-C(18)	107.5(6)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5

C(28)-C(17)-C(14)	112.5(11)	Si(1)-C(26)-H(26A)	109.5
C(19)-C(17)-C(14)	111.4(7)	Si(1)-C(26)-H(26B)	109.5
C(20)-C(17)-C(14)	113.3(6)	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(27)-C(17)-C(14)	111.5(11)	Si(1)-C(26)-H(26C)	109.5
C(29)-C(17)-C(14)	106.6(11)	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(18)-C(17)-C(14)	106.7(7)	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5	Cl(14)-C(30)-Cl(13)	109.1(4)
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5	Cl(13)-C(30)-Cl(11)	115.9(3)
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5	Cl(14)-C(30)-Cl(19)	105.9(8)
C(17)-C(19)-H(19A)	109.5	Cl(18)-C(30)-Cl(19)	112.7(4)
C(17)-C(19)-H(19B)	109.5	Cl(18)-C(30)-Cl(17)	112.5(4)
C(17)-C(19)-H(19C)	109.5	Cl(19)-C(30)-Cl(17)	111.6(4)
C(17)-C(20)-H(20A)	109.5	Cl(14)-C(30)-Cl(16)	113.4(3)
C(17)-C(20)-H(20B)	109.5	Cl(17)-C(30)-Cl(16)	109.7(7)
C(17)-C(20)-H(20C)	109.5	Cl(14)-C(30)-Cl(15)	112.9(4)
C(17)-C(27)-H(27A)	109.5	Cl(19)-C(30)-Cl(15)	103.3(9)
C(17)-C(27)-H(27B)	109.5	Cl(16)-C(30)-Cl(15)	109.4(3)
C(17)-C(27)-H(27C)	109.5	Cl(13)-C(30)-Cl(12)	112.2(3)
C(17)-C(28)-H(28A)	109.5	Cl(11)-C(30)-Cl(12)	110.8(3)
C(17)-C(28)-H(28B)	109.5	Cl(15)-C(30)-Cl(12)	107.8(5)
C(17)-C(28)-H(28C)	109.5	Cl(18)-C(30)-H(30C)	106.5
C(17)-C(29)-H(29A)	109.5	Cl(19)-C(30)-H(30C)	106.5
C(17)-C(29)-H(29B)	109.5	Cl(17)-C(30)-H(30C)	106.5
C(17)-C(29)-H(29C)	109.5	Cl(14)-C(30)-H(30B)	106.8
C(7)-C(21)-C(31)	111.5(9)	Cl(16)-C(30)-H(30B)	107.6
C(7)-C(21)-C(33)	108.0(9)	Cl(15)-C(30)-H(30B)	106.3
C(31)-C(21)-C(33)	109.5(7)	Cl(12)-C(30)-H(30B)	125.8
C(7)-C(21)-C(32)	109.8(9)	Cl(13)-C(30)-H(30A)	106.0
C(31)-C(21)-C(32)	108.8(7)	Cl(11)-C(30)-H(30A)	105.5
C(33)-C(21)-C(32)	109.2(7)	Cl(12)-C(30)-H(30A)	105.5