

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

Виноградов Алексей Андреевич

**Селективная димеризация и олигомеризация высших α -олефинов,
катализируемая сэндвичевыми комплексами Zr (IV)**

02.00.03 - Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в лаборатории координационных металлоорганических соединений кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

- Научный руководитель – Нифантьев Илья Эдуардович,
доктор химических наук, профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва)
- Официальные оппоненты – Устынюк Николай Александрович,
доктор химических наук, профессор
заведующий лабораторией металлоорганических соединений Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН (Москва)
- Булычев Борис Михайлович,
доктор химических наук, профессор
заведующий лабораторией химии высоких давлений кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва)
- Ромашов Леонид Владимирович,
кандидат химических наук, доцент
научный сотрудник лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва)

Защита диссертации состоится 8 декабря 2021 года в 11 часов на заседании Диссертационного совета МГУ.02.01 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: maloshitskaya@org.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/391827418>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Учёный секретарь

Диссертационного совета МГУ.02.01

кандидат химических наук

_____ О. А. Малошицкая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Этилен и пропилен, продукты первого "передела" нефти и сопутствующего нефтяного газа – основа современной нефтехимической индустрии. Несмотря на то, что наиболее массовыми продуктами нефтехимии в наши дни являются полиолефиновые пластики, полиэтилен и полипропилен, благодаря разработке эффективных методов неселективной и – в последние годы – селективной олигомеризации этилена стали более доступны и высшие α -олефины (гексен-1, октен-1, децен-1 и т.д.), а также продукты их функционализации, олигомеризации и полимеризации.

Традиционные технологии олигомеризации α -олефинов используют электрофильный катализ: процессы протекают по карбокатионному механизму с образованием многокомпонентных смесей разветвленных продуктов (рис 1а). Альтернативой классическим технологиям олигомеризации является координационная олигомеризация, продуктами которой при катализе сэндвичевыми комплексами циркония (IV), как правило, являются олигомеры однотипной структуры. Олигомеры α -олефинов, характеризующиеся степенью полимеризации $DP_n = 3$ и более (рис. 1б), после каталитического гидрирования представляют собой основы высококачественных масел, смазок и гидравлических жидкостей с опережающими вязкостными характеристиками и низкими температурами застывания. Предельным случаем металлоценовой олигомеризации является селективная димеризация с образованием метилалканов (рис. 1б). В последние годы метилалканы привлекают интерес исследователей как исходные соединения в синтезе функциональных производных разветвленных углеводородов.

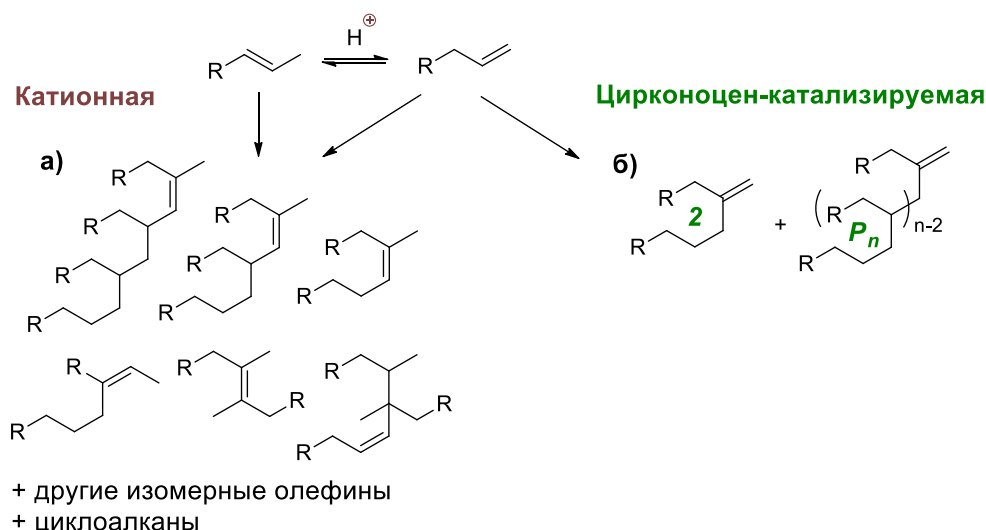


Рис. 1. Катионная олигомеризация (а) и селективная координационная димеризация/ олигомеризация (б) α -олефинов

Цель работы. Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию димеризации, олигомеризации и полимеризации высших α -олефинов, катализируемой сэндвичевыми комплексами циркония, и поиску эффективных прекатализаторов селективной димеризации и олигомеризации высших α -олефинов. Помимо решения этих фундаментально-научных проблем, работа нацелена на разработку эффективных ме-

тодов пост-модификации винилиденовых димеров и олигомеров α -олефинов с целью получения соединений, имеющих перспективы практического использования в различных областях науки, техники и химической технологии.

Научная новизна.

1. Выполнено сравнительное исследование каталитической активности цирконоцендихлоридов, активированных триизобутилалюминием (ТИБА) и минимальным количеством метилалюмоксана (МАО), в димеризации/олигомеризации высших α -олефинов. Найден эффективный прекатализатор селективной димеризации α -олефинов.
2. Синтезирован ряд винилиденовых димеров α -олефинов, включающий производные стерически затрудненных α -олефинов и α -олефинов, содержащих ароматические и гетероароматические фрагменты.
3. Предложена новая концепция механизма селективной димеризации при катализе бисциклопентадиенильными комплексами циркония (IV), активированных минимальными избытками МАО, основанная на предположении о координации R_2AlX фрагмента по атому Zr, облегчающей β -гидридное элиминирование после внедрения второй молекулы α -олефина. Для $(\eta^5-C_5H_5)ZrR^+$ и $[O(SiMe_2-\eta^5-C_5H_5)_2]ZrR^+$ выполнено DFT моделирование, интерпретирующее результаты экспериментов по димеризации с учетом факторов, влияющих на селективность реакции (присутствие R_2AlCl , координация O–Zr и O–Al в *ansa*-комплексе с SiOSi мостиком).
4. Исследована олигомеризация гексена-1, октена-1 и децена-1, катализируемая цирконоценами различных структурных типов, впервые выделены и охарактеризованы как индивидуальные соединения винилиденовые тримеры, тетрамеры и пентамеры гексена-1, октена-1 и децена-1.
5. Синтезирован ряд цирконоценов, содержащих пятичленные гетероциклы, конденсированные с η^5 -координированными фрагментами (гетероцены), исследована их каталитическая активность в полимеризации октена-1 при активации минимальными избытками МАО, установлены механизмы обрыва цепи в отсутствие и в присутствии H_2 .
6. С учетом результатов исследования возможных путей обрыва цепи при катализе гетероценами предложены формулы эффективных катализаторов олигомеризации α -олефинов, позволяющих получать с высоким выходом олигомеры с DP_n 3–5.
7. Исследовано взаимодействие метилалканов с H_3PO_3 , синтезирован ряд разветвленных алкилфосфиновых кислот.
8. Исследовано метоксикарбонилирование метилалканов, катализируемое дифосфиновыми комплексами Pd (II), установлена формула наиболее эффективного катализатора, синтезирован ряд метиловых эфиров разветвленных карбоновых кислот.
9. Исследовано взаимодействие метилалканов с малеиновым ангидридом при термическом иницировании (еновая реакция) и в присутствии свободнорадикальных инициаторов (образование сополимера с альтернирующей структурой). Для обеих реакций выполнено DFT моделирование, результаты которого коррелируют с результатами экспериментов.

Практическая значимость.

1. Найден эффективный катализатор селективной димеризации α -олефинов, с высокими выходами получен ряд димеров α -олефинов со стерически затрудненными, ароматическими и гетероароматическими заместителями.
2. Впервые выделены в чистом виде и охарактеризованы димеры, тримеры, тетрамеры и пентамеры гексена-1, октена-1 и децена-1, а также продукты их гидрирования. Показано, что гидрированные олигомеры октена-1 и децена-1 превосходят по своим вязкостным характеристикам гидрированные олигомеры, полученные с использованием кислотного катализа.
3. Продемонстрирована высокая эффективность разветвленных алкилфосфиновых кислот, полученных из димеров α -олефинов, в селективной экстракции и разделении редкоземельных элементов.
4. Продемонстрирована высокая эффективность разветвленных алкилфосфиновых кислот при использовании в качестве органических модификаторов трения.
5. Продемонстрирована высокая эффективность функционализированных сополимеров димеров α -олефинов и малеинового ангидрида в качестве депрессорных присадок для нефтепродуктов и биодизеля.
6. Продемонстрированы перспективы использования разветвленных сложных эфиров, полученных каталитическим метоксикарбонилированием димеров α -олефинов и последующей переэтерификацией, в качестве основы моторных масел 5 группы с опережающими вязкостными характеристиками.
7. Разработаны ферромагнитные "нефтяные губки" на основе α -олефин-диеновых сополимеров, полученные с использованием цирконоценового катализатора, нанесенного на поверхность SiO_2 -модифицированного Fe_3O_4 .

На защиту выносятся следующие положения:

1. Поиск эффективного катализатора селективной димеризации α -олефинов.
2. Новая концепция механизма селективной димеризации α -олефинов, основанная на предположении о важности образования Zr-Al комплексов, облегчающих обрыв цепи через β -гидридное элиминирование после внедрения второй молекулы α -олефина.
3. Разработка эффективных цирконоценовых катализаторов олигомеризации α -олефинов.
4. Уникальные каталитические характеристики гетероценовых катализаторов в олигомеризации и полимеризации α -олефинов.
5. Перспективы практического использования винилиденовых димеров и олигомеров α -олефинов.

Апробация работы и публикации.

По теме диссертации опубликовано 18 статей в научных журналах, реферируемых WoS и Scopus. Получено 4 патента РФ. Результаты исследований доложены на 8 международных и российских научных конференциях.

Личный вклад автора.

Автор самостоятельно систематизировал научную периодику и патентную литературу по теме диссертации, выполнил эксперименты по димеризации и олигомеризации α -олефинов, по пост-модификации синтезированных винилиденовых димеров и олигомеров α -олефинов, спланировал и выполнил эксперименты для подтверждения результатов DFT моделирования, исследовал вязкостные характеристики полученных соединений.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа изложена на 155 страницах, содержит 49 схем, 41 рисунок и 30 таблиц; включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение и список литературы. Библиография 276 ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование селективной димеризации α -олефинов

Постановка задачи.

Селективная димеризация линейных α -олефинов с образованием метиленалканов известна с конца 1980-х годов. Эта реакция катализируется цирконоценодихлоридом (η^5 -C₅H₅)₂ZrCl₂ (**1**), активированным минимальным количеством метилалюмоксана (MAO), характеризуется высокими выходами (до 90%), заметным временем индукции и умеренной каталитической активностью. Причины высокой селективности при образовании метиленалканов до сих пор неясны. Целями нашего исследования являлись: поиск селективного цирконоценового катализатора димеризации α -олефинов, а также разработка концепции механизма реакции, позволяющей объяснить экспериментальные результаты.

Поиск эффективного катализатора димеризации α -олефинов.

Очевидно, окружение атома Zr, природа η^5 -связанного лиганда и геометрия комплекса должны напрямую влиять на каталитические свойства цирконоцена. Исследование каталитических свойств широкого круга цирконоценодихлоридов LZrCl₂, активированных минимальными количествами MAO (~10 экв. Al), объективно затруднены тем, что лишь малая часть LZrCl₂ образует растворимые в углеводородах продукты реакции с MAO при низких соотношениях Al/Zr (1–10). Мы разработали общий двухстадийный метод активации LZrCl₂ – взаимодействие с 10–20 экв. триизобутилалюминия (TIBA) с переводом LZrCl₂ в растворимую форму, с последующей обработкой 10 экв. растворимого в углеводородах модифицированного MMAO-12. Данная методика позволила нам исследовать каталитическую активность широкого круга цирконоценов (более 50 соединений) в димеризации гексена-1, высокую селективность продемонстрировали только комплекс **1** и *анса*-комплексы общей формулы Z(η^5 -C₅H₄)₂ZrCl₂ (**1–6**) (рис. 2).

Результаты сравнительного исследования каталитической активности цирконоценов **1–6** в димеризации 1-гексена представлены в таблице 1. При сопоставлении геометрии бис-циклопентадиенильных *анса*-комплексов **2–6** мы установили, что угол между плоскостями η^5 -циклопентадиенильных колец β , зависящий от природы мостика и меняющийся симбатно с общепринятой структурной характеристикой цирконоценов, доступным про-

странством для координации (coordination gap aperture, CGA), коррелирует с каталитической активностью. Среди цирконоценов с минимальным диэдральным углом β (**1**, **5**, **6**) максимальную каталитическую активность и селективность продемонстрировал комплекс **6** с трехзвенным –SiOSi– мостиком (Таблица 1).

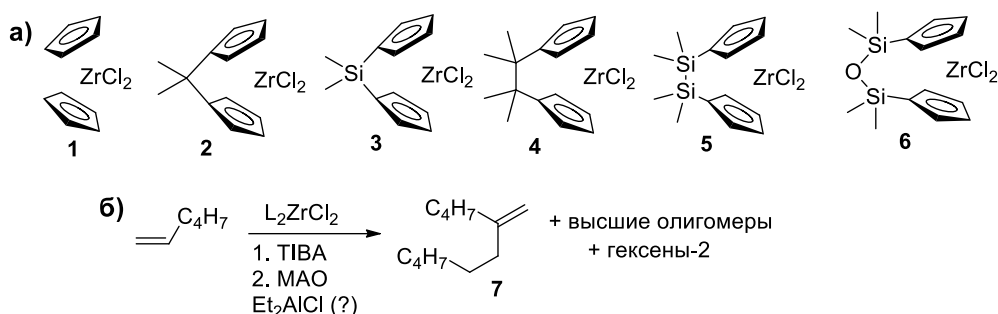


Рис. 2. Цирконоцены (а), исследованные в димеризации гексена-1 (б).

Таблица 1. Конверсия и распределение продуктов в цирконоцен-катализируемой олигомеризации гексена-1 в присутствии MAO (1 ч, 60 °C), а также основные геометрические параметры цирконоценов **1-6**.

Эксп.	Кат.	конв., %	Выход димера, % масс.	Распределение продуктов реакции, % масс.			Избранные геометрические параметры (PCA)					
				димер	олиг.	Гексены-2	α	β	γ	d(Zr-Cp)	CGA	
1	1	76	64.1	84.4	12.2	3.4	129.5	53.5	97.0	2.20	92	
2	1^{б)}	91	66.2	72.7	22.6	4.7	-	-	-	-	-	
3	1^{в)}	62	53.9	87.0	9.8	3.2	-	-	-	-	-	
6	2	38	31.7	83.4	8.1	8.5	116.7	71.1	100.3	2.19	108	
7	3	45	38.9	86.5	7.9	5.6	125.4	60.1	98.0	2.20	100	
8	4	86	70.3	81.8	13.3	4.9	125.0	55.9	97.5	2.19	95	
9	5	94	72.1	76.7	20.6	2.7	131.2	51.2	95.7 98.4 ^{д)}	2.21	90	
10	6	95	83.6	88.0	9.0	3.0	130.8	51.1	98.7	2.20	89	
11	6^{б)}	82	75.3	91.9	5.3	2.8	-	-	-	-	-	
12	6^{г)}	100	93.7	93.7	2.8	3.5	-	-	-	-	-	

^{а)} Al_{MAO}:Zr = 100:1. ^{б)} Et₂AlCl:Zr = 1:1. ^{в)} Две структурно независимые молекулы в кристаллической ячейке. ^{г)} Et₂AlCl:Zr = 2:1, 4 ч.

Также было установлено, что комплекс **6** позволяет получать димеры стерически затрудненных α -олефинов (3-метил-1-бутена, винилциклопентана), арил- и триметилсилил-замещенных α -олефинов, аллилфурана и аллилтиофенов (рис. 3).

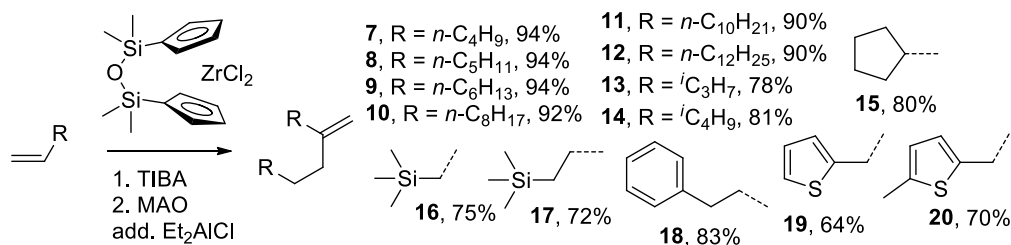


Рис. 3. Получение димеров R–CH=CH₂ при катализе **6**

Механизм селективной димеризации α -олефинов.

Еще в первой публикации, посвященной димеризации олефинов при катализе **1**/MAO, была выдвинута гипотеза о том, что каталитической частицей является комплекс,

содержащий атом Cl в координационной сфере атома Zr. С учетом важности роли цирконий-алюминиевых комплексов в полимеризации алкенов мы предложили новую концепцию механизма димеризации/олигомеризации α -олефинов (рис. 4).

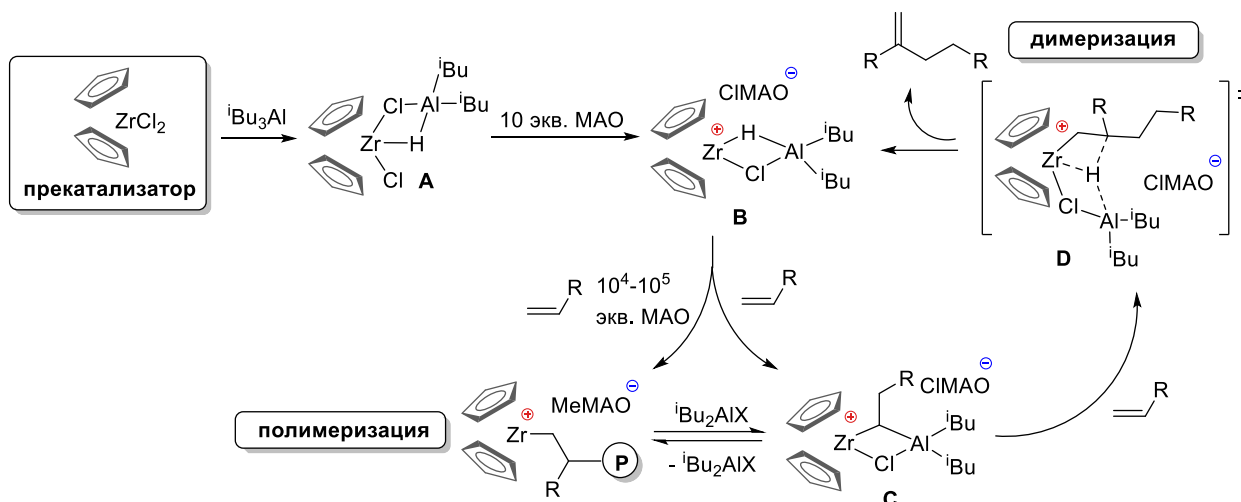


Рис. 4. Неклассический цирконоценовый катализ в димеризации/олигомеризации α -олефинов.

В соответствии с этой концепцией, на первой стадии происходит реакция $LZrCl_2$ с 10-20 экв. TIBA, в результате которой образуются растворимые Zr-Al гидридные комплексы предполагаемой структуры **A**. Образования α -олефиновых продуктов на стадии реакции с TIBA не происходит, однако реакция немедленно начинается при введении минимальных количеств MAO с образованием каталитических частиц **B**. После внедрения первой молекулы олефина для комплексов с относительно слабо донорными η^5 -лигандами ($\eta^5-C_5H_5$) координация атома Cl у атома циркония в алкильном комплексе **C** сохраняется. После внедрения второй молекулы α -олефина благодаря содействию iBu_2AlCl протекает β -гидридное элиминирование через переходное состояние **D** с образованием димера α -олефина и катионного комплекса **B**. Для комплексов с более донорными η^5 -лигандами координация Zr-Cl-Al ослаблена, и реакция протекает по традиционному катионному пути с образованием полимерных продуктов. Проявление слабой, обратимой координации R_2AlCl приводит к образованию олигомеров. Непосредственное участие R_2AlCl является специфическим дополнением классического катионного механизма полимеризации; при использовании избытков MAO, которые связывают R_2AlCl , мы приходим к традиционному катионному механизму полимеризации.

Для того, чтобы подтвердить или опровергнуть предложенную концепцию, мы предприняли комплексное исследование каталитической активности цирконоценов **1** и **6** в олигомеризации α -олефинов. На начальном этапе теоретических исследований мы рассмотрели олигомеризацию пропилена, катализируемую биядерными Zr-Al комплексами, образованными цирконоценом **1**. Результаты DFT моделирования (M-06x/DGDZVP) показали предпочтительность β -гидридного элиминирования после внедрения второй молекулы мономера для $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr-XAlR_2$ ($X = H, Cl$; $R = Me, iBu$), в то время как для моноядерной каталитической частицы и Zr-Al комплекса с $X = Me$ рассчитанные $\Delta G^\ddagger$ роста и

обрыва цепи оказались примерно одинаковыми, что позволяет объяснить образование олигомеров при активации значительными избытками МАО.

Мы продолжили исследования селективной димеризации сравнительным изучением каталитической активности комплексов **1** и **6**, а также их диметильных производных **1'** и **6'** в димеризации/олигомеризации октена-1 (Таблица 2).

Таблица 2. Результаты экспериментов по димеризации/олигомеризации октена-1 (60 °С, 2 ч, в качестве активатора использованы 10 экв. MMAO-12 или 1.5 экв. [Me₂NHPh][B(C₆F₅)₄] (NB^F)).

Эксп.	Пре- кат.	TiBA/Zr	Активатор	[Акт]/ [Прекаст]	H ₂	Конв. %	Димер (C16), тример (C24), тетрамер (C32) и пентамер (C40) wt. % в продуктах р-ции			
							C16	C24	C32	C40
1	1	20	MMAO-12	10	–	85	88.8	9.2	2.1	–
2	1	20	MMAO-12 +1 экв. Et ₂ AlCl	10	–	74	90.3	7.8	1.9	–
3	1	20	MMAO-12	10	1 атм	84	92.0	6.7	1.3	–
4	1	20	MMAO-12	200	–	68	77.6	15.1	5.4	1.9
5	1	20	NB ^F	1	–	53	81.6	13.2	4.2	1.0
6	1	20	NB ^F	1	1 атм	70	84.6	11.6	3.3	0.5
7	1'	–	MMAO-12	10	–	47	88.7	8.6	2.6	–
8	1'	–	MMAO-12 +1 экв. Et ₂ AlCl	10	–	60	93.4	5.6	1.0	–
9	1'	–	NB ^F	1	–	14	78.2	17.7	4.0	–
10	1'	20	NB ^F	1	–	8	75.2	18.9	5.8	–
11	1'	–	NB ^F +1 экв. Et ₂ AlCl	1	–	7	90.7	8.2	1.0	–
12	1'	20	NB ^F	1	1 атм	18	72.3	16.8	9.2	1.7
13	6	20	MMAO-12	10	–	82	92.4	7.1	0.5	–
14	6	20	MMAO-12 +1 экв. Et ₂ AlCl	10	–	79	96.3	3.5	0.2	–
15	6	20	MMAO-12	10	1 атм	86	92.3	7.2	0.5	–
16	6	20	MMAO-12	200	–	70	78.1	15.8	5.7	0.4
17	6	20	NB ^F	1	–	68	67.7	23.3	7.6	1.4
18	6	20	NB ^F	1	1 атм	85	82.2	13.6	3.4	0.8
19	6'	–	MMAO-12	10	–	65	58.4	25.1	11.5	5.0
20	6'	–	MMAO-12 +1 экв. Et ₂ AlCl	10	–	57	87.6	11.2	1.2	–
21	6'	–	NB ^F	1	–	60	25.2	25.2	22.9	26.7
22	6'	20	NB ^F	1	–	13	47.4	21.7	15.6	15.2
23	6'	–	NB ^F +1 экв. Et ₂ AlCl	1	–	38	70.3	22.1	6.3	1.3
24	6'	–	NB ^F	1	1 атм	73	48.3	26.0	14.6	11.1

DFT моделирование с использованием бутена-1 в качестве α-олефина показало, что для обоих комплексов в рамках традиционного катионного механизма предпочтительна олигомеризация. В присутствии R₂AlCl селективность димеризации возрастала, наиболее явно это было выражено для комплекса **6/6'**. В ходе DFT моделирования реакции, катализируемой этим комплексом, были найдены интермедиат и низкоэнергетическое переходное состояние с координацией мостикового атома кислорода по атомам Zr и Al, позволяющие объяснить высокую селективность **6** в образовании димеров α-олефинов.

2. Разработка эффективных катализаторов олигомеризации α-олефинов

Постановка задачи.

Ранее было продемонстрировано, что в ходе цирконоцен-катализируемой олигомеризации α-олефинов образуются либо димеры олефинов, либо олигомеры, характеризующиеся широким ММР. Реакция зачастую сопровождается изомеризацией исходных α-

олефинов с образованием 2-алкенов, а также восстановлением α -олефинов до n -алканов по механизму гидроалюминирования, которому способствуют высокие соотношения Al/Zr. Целью нашего исследования являлась разработка эффективного катализатора олигомеризации, обеспечивающего образование продуктов, характеризующихся DP_n в интервале 3–10. С учетом того, что современные полиолефиновые моторные масла (ПАО) используют в качестве основы тримеры–пентамеры α -олефинов, увеличение выхода соответствующей олигомерной фракции являлось приоритетной задачей.

Сравнительное исследование каталитической активности цирконоценов в олигомеризации гексена-1

На первом этапе исследований мы установили, что использование высоких соотношений Al_{MAO}/Zr снижает выход низкомолекулярных олигомеров за счет образования продуктов гидроалюминирования, и провели ряд экспериментов по олигомеризации гексена-1 в присутствии цирконоценов различных типов (рис. 5) при Al_{MAO}/Zr = 10. Результаты предоставлены в таблице 3. Комплексы **21** и **22** продемонстрировали наилучшие характеристики и были использованы при исследовании олигомеризации 1-гексена, 1-октена и 1-децена с целью оптимизации выходов низкомолекулярных олигомеров α -олефинов (таблица 4), однако с использованием этих цирконоценов удалось достичь не более чем 40% выходов низших олигомеров (DP_n 3–5).

При поиске перспективных катализаторов олигомеризации α -олефинов мы учли тот факт, что цирконоцены на основе лигандов, содержащих конденсированные донорные гетероциклические фрагменты, демонстрируют высокую термическую стабильность и производительность даже при низких соотношениях Al_{MAO}/Zr.

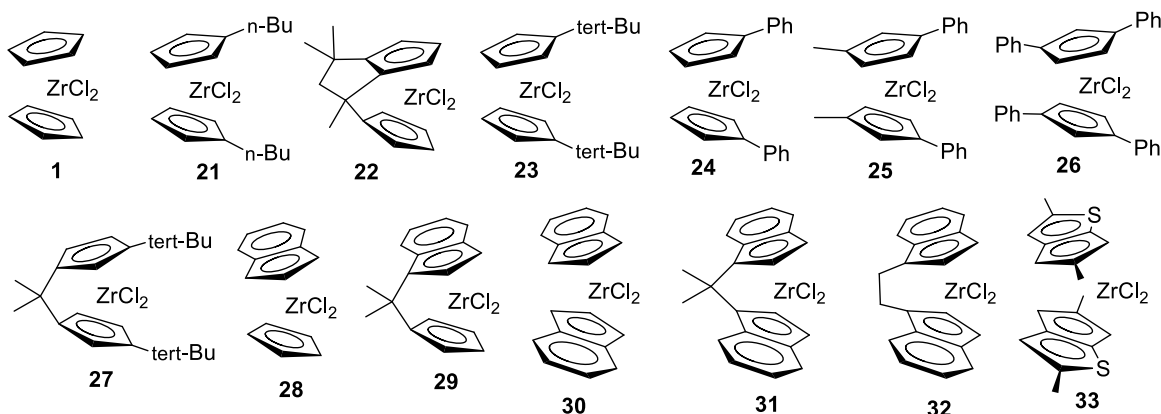


Рис. 5. Структурные формулы цирконоценов, исследованных в качестве прекатализаторов олигомеризации α -олефинов при соотношении Al_{MAO}/Zr = 10.

Мы предположили, что в олигомеризации α -олефинов может быть эффективно использован гетероаналог бис-инденильного комплекса **30** – цирконоцен **33**. Олигомеризация в атмосфере водорода при повышенной температуре в присутствии **33** (Таблица 4, эксп. 12–25) позволила достичь высоких выходов олигомеров октена и децена с потерями ~5% на восстановление мономера и ~15% на образование высокомолекулярных олигомеров. В ходе экспериментов по олигомеризации впервые были выделены и охарактеризова-

ны в виде индивидуальных соединений соответствующие тримеры, тетрамеры и (для гексена-1 и октена-1) пентамеры.

Таблица 3. Цирконоцен-катализируемая олигомеризация гексена-1 при $Al_{MMAO-12}/Zr = 10$. Время реакции: 4 ч, 60 °C, без растворителя.

Эксп.	Пре- кат.	Конв. через 4 ч, %	A ¹⁾	ГЖХ, %. олигомеров в смеси через 4 ч, для DP _n :				% компонентов, аппроксимация для 100% конверсии					Димер/ низш. олиг.
								% DP _n 2-5 олиг.	% ди- мер	% DP _n 3-5 (низшие) олиг.	% гексен- 2/ гексан	% ост.	
				2	3	4	5						
1	1	97	0.11	79.7	10.1	1.5	0.3	94.0	81.8	12.2	3.4/~2 ²⁾	~1 ²⁾	6.70
2	21	85	0.55	29.8	12.7	9.3	8.3	70.8	35.1	35.7	7.2/~2 ²⁾	~20 ²⁾	0.98
3	22	98	0.41	40.3	14.2	7.7	6.9	70.4	41.1	29.3	2.4/~3 ²⁾	~24 ²⁾	1.40
4	23	16	0.44	6.4	2.4	1.4	1.0	70.0	40.0	30.1	8.8/~2 ²⁾	~19 ²⁾	1.33
5	24	92	0.38	32.4	16.0	8.1	4.2	66.0	35.2	30.8	1.2/~2 ²⁾	~31 ²⁾	1.14
6	25	72	0.81	5.4	7.1	7.7	9.8	41.7	7.5	34.2	1.4/~2 ²⁾	~55 ²⁾	0.22
7	26	<2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	27	89	Полимер (изотактический); M _n = 3 730, Ð = 3.76										
9	28	95	0.50	21.3	13.7	9.2	7.8	54.7	22.4	32.3	4.6/~2 ²⁾	~39 ²⁾	0.69
10	29	94	0.52	19.2	12.6	8.8	7.6	51.3	20.4	30.9	6.4/~2 ²⁾	~40 ²⁾	0.66
11	30	88	Полимер (атактический); M _n = 2 140, Ð _M = 1.82										
12	31	94	Полимер (изотактический); M _n = 9 120, Ð _M = 1.79										
13	32	92	Полимер (изотактический); M _n = 3 110, Ð _M = 2.73										

¹⁾ α = мольное соотношение тетрамер/тример, фактор распределения Флори-Шульца. ²⁾ Определение точного содержания гексана в реакционной смеси затруднено, т.к. в реакции использован p-p TIBA в гексане.

Продукты гидрирования этих разветвленных олефинов представляют собой перспективные основы высококачественных смазочных материалов (см. раздел 3). Тем не менее, с использованием цирконоценов **1**, **21–33** нам не удалось решить практическую задачу по синтезу низкомолекулярных олигомеров α-олефинов с минимизацией образования димеров.

Таблица 4. Эксперименты по оптимизации синтеза олигомеров α-олефинов с использованием цирконоценов **21**, **22** и **33**.

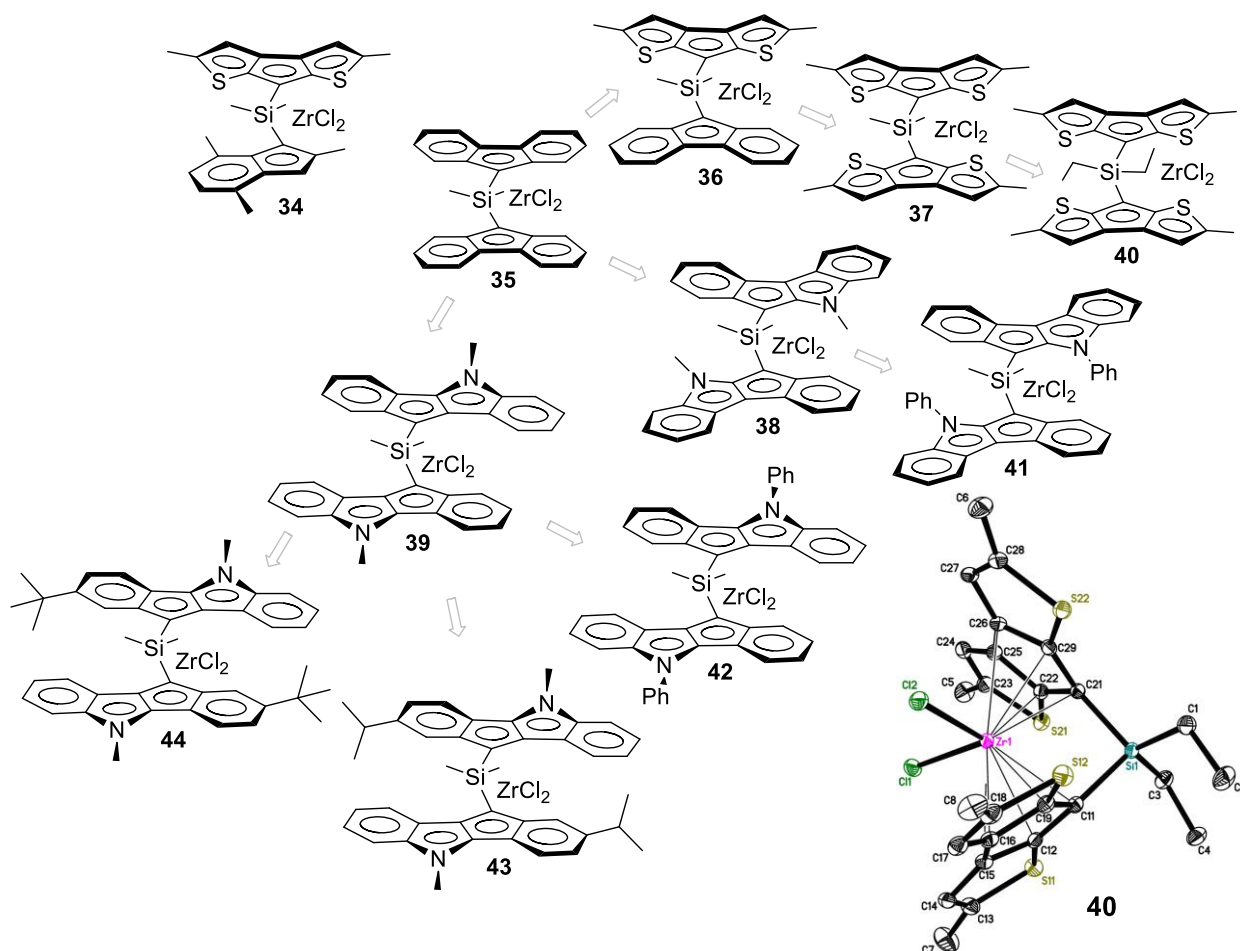
Экс	Кат.	α-олефин, р-ритель.	T, °C	H ₂	Конв. через 4 ч, %	ГЖХ, %. олигомеров в смеси через 4 ч, для DP _n :				% P _n 2-5 олигомеры,	% димеры,	% DP _n 3-5 (низшие) олигомеры	% алкены-2/алканы	% ост.	Димер/Низшие олиг.
						2	3	4	5						
1	21	H	60	-	85	29.8	12.7	9.3	8.3	70.8	35.1	35.7	7.2/~2	20.0	0.98
2		H	60	1	99	50.1	16.3	8.5	5.5	81.2	50.6	30.7	0.3/~8	10.5	1.65
3		O	60	-	83	33.0	13.1	9.0	10.9	76.6	39.8	39.8	7.0/2.6	10.8	1.00
4		D	60	-	72	27.5	14.3	11.0	n.d.	73.3	38.2	35.0	7.2/2.4	17.1	1.09
5		D	100	-	69	27.9	16.2	8.7	n.d.	76.4	40.4	36.1	11.2/3.1	9.7	1.12
6	22	H	60	-	98	40.3	14.2	7.7	6.9	70.4	41.1	29.3	2.4/~3	24.2	1.40
7		H+C7	60	-	96	40.3	14.2	8.0	7.8	73.2	42.0	31.2	2.7/~3	21.1	1.35
8		H+C7	60	-	98	33.7	14.2	10.1	9.8	68.4	34.0	34.4	2.4/~2	27.5	0.99
9		O	60	-	97	35.2	14.6	9.2	7.4	68.5	36.3	32.2	2.0/0.6	28.9	1.13
10		D	60	-	96	29.0	17.4	14.3	n.d.	63.3	30.2	33.1	1.4/0.6	34.7	0.91
11		D	100	-	86	35.6	19.5	5.6	n.d.	75.2	41.4	33.8	5.6/0.4	18.8	1.22
12	33	H	60	-	100	9.3	6.4	5.4	5.1	26.2	9.3	16.9	0.8/~1	72.1	0.55
13		O	60	-	100	23.3	12.8	8.0	8.9	52.9	23.3	29.6	0.9/1.1	45.1	0.79
14		O	80	-	100	27.5	14.3	6.8	5.2	53.8	27.5	26.3	0.9/1.1	44.3	1.05
15		O	100	-	100	27.0	16.2	8.9	8.6	60.7	27.0	33.6	1.1/1.2	37.0	0.80
16		O+C7	100	-	97	45.5	19.4	11.0	8.2	86.7	47.0	39.8	2.2/1.8	9.3	1.18
17		O	120	-	100	44.0	19.0	8.0	4.9	76.0	44.0	32.0	1.4/1.6	21.0	1.38

18	D	100	-	93	40.5	25.1	17.2	n.d.	89.1	43.5	45.5	2.1/1.4	7.4	0.96
19	H	60	1	100	13.4	8.6	7.6	7.4	36.9	13.4	23.5	0.4/~6	56.7	0.57
20	O	100	1	100	47.4	22.9	9.9	6.9	87.1	47.4	39.7	0.8/4.1	8.0	1.20
21	O	120	1	100	51.0	21.7	8.6	5.0	86.4	51.0	35.4	1.6/2.5	9.5	1.44
22	O	100	1	100	41.0	19.1	9.6	7.2	76.9	41.0	35.9	0.3/5.1	17.7	1.14
23	D	100	1	99	44.8	29.4	11.0	n.d.	85.2	44.8	40.5	0.3/8.2	6.3	1.11
24	D	120	1	99	50.0	23.9	9.0	n.d.	83.8	50.5	33.3	0.3/6.2	9.8	1.52
25	D	100	1	86	35.6	17.9	13.0	n.d.	77.2	41.3	35.9	0.3/6.1	15.3	1.15

Исследование каталитической активности гетероценов в полимеризации октена-1

С целью поиска перспективных катализаторов олигомеризации высших α -олефинов мы предприняли отдельное исследование, направленное на изучение каталитической активности, а также механизмов обрыва полиолефиновой цепи для широкого круга гетероценов, активированных минимальными избытками ММАО-12. Структурные формулы исследованных комплексов представлены на рис. 6, соединения **40**, **43** и **44** являются новыми, молекулярная структура **40** была подтверждена РСА (рис. 6).

С учетом возможных путей обрыва цепи (рис. 7) мы исследовали реакционные смеси, последовательно обработанные молекулярным кислородом и подвергнутые гидролизу. Анализ спектров ^1H ЯМР позволил установить пути обрыва цепи для всех исследуемых цирконоценов в отсутствие и в присутствии молекулярного водорода (Таблица 5).



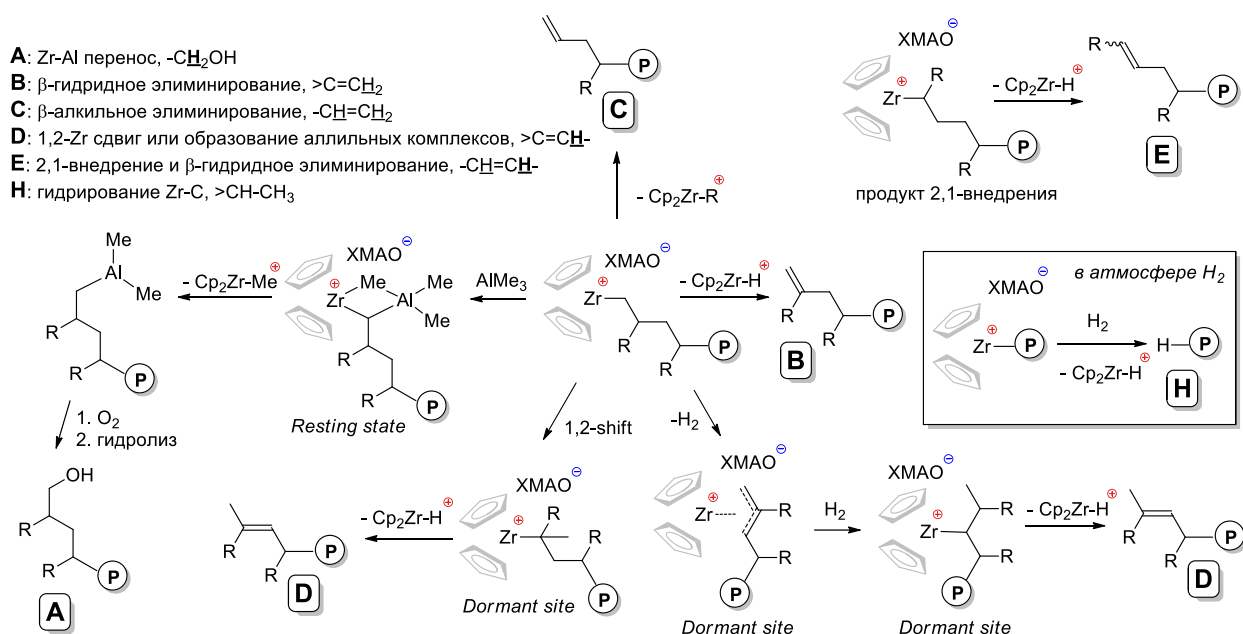


Рис. 7. Возможные пути обрыва полиолефиновой цепи с образованием ненасыщенных концевых групп (А–Е) и насыщенных полиолефинов (Н).

Таблица 5. Результаты полимеризации октена-1. (10 экв. MAO, 50 экв. ТИБА, 60 °С, [октен-1]/[Zr] = $5 \cdot 10^4$)

Эксп.	Кат.	H ₂ , bar	Время реакции, ч	Конв., %	$M_n^{\text{SEC}} \cdot 10^3$	$\bar{M}_w$	RU, %	Механизм обрыва цепи ^{c)}
Полимеризация в атмосфере аргона								
1	34	0	1	80	74.0	2.8	1	aB
2	35	0	4	22	65.4	3.0	2	BC
3	36	0	4	15	74.6	3.6	0	aBc
4	37	0	4	32	138.9	3.2	0	A
5	38	0	1	79	44.0	2.4	0	Ab
6	39	0	4	10	98.2	2.6	2	Ab
7	39	0	24	14	241.4	2.8	— ^{e)}	Ab
8	39	0	48	30	890.0	1.2	—	Ab
9	40	0	4	82	69.6	3.6	6	Ab
10	41	0	4	60	41.4	2.7	4	aB
11	42	0	4	2	—	—	—	Bd
12	42	0	48	22	52.4	2.2	0	aBd
13	43	0	4	15	54.8	2.3	0	aB
14	44	0	4	35	87.5	3.5	0	AB
Полимеризация в атмосфере водорода								
15	34	1	1	82	30.0	2.2	17	Ab
16	35	1	4	12	31.7	2.3	69	bC H
17	36	1	4	10	30.4	2.4	87	aBc H
18	37	1	4	78	17.3	2.9	70	aBC H
19	38	1	4	83	53.4	2.6	8	AB
20	39	1	4	73	7.3	3.0	61	BC H
21	40	1	4	83	34.3	2.4	91	abC H
22	41	1	4	84	17.9	2.2	0	BCde
23	42	1	4	48	2.8	3.2	74	ABC H
24	43	1	4	72	5.6	3.2	69	BC H
25	44	1	4	70	6.9	2.8	72	Bcd H

Индено[1,2-*b*]индольные комплексы **39**, **42–44** имели высокую чувствительность к молекулярному водороду: многократное увеличение каталитической активности было обнаружено даже при давлении водорода в 1 атм, причем наблюдалось существенное уменьшение молекулярной массы полимера. Не менее эффективным инструментом контроля DP_n являлась температура проведения олигомеризации (таблица 6).

Таблица 6. Полимеризация октена-1 при повышенной температуре (10 экв. ММАО-12, 75 экв. ТИБА, [октен-1]/[Zr] = $5 \cdot 10^4$)

Эксп.	Кат.	T, °C	H ₂ , атм	Время реакции, ч	Конв., %	$M_n \cdot 10^3$ SEC	$\bar{D}_M$	RU, %	Механизм обрыва цепи ^{c)}
1	35	80	1	4	18	24.4	2.1	56	B H
2	35	100	1	4	13	19.6	1.8	32	B H
3	35	120	1	4	10	10.6	2.0	12	B h
4	37	80	1	4	75	12.3	2.8	75	aBcde h
5	37	100	1	4	78	5.3	3.8	23	aBcde h
6	37	120	1	4	80	3.9	2.8	21	BCde h
7	38	80	1	1	78	47.0	2.0	0	aBc
8	38	100	1	4	82	19.6	3.7	4	aBc
9	38	120	1	4	84	29.8	2.5	0	aBc
10	39	80	1	2	85	9.7	2.1	29	ABC h
11	39	100	1	2	80	4.5	1.7	13	BCd
12	39	120	1	2	82	4.5	1.6	2	BCd

Полученные результаты позволили нам сделать вывод о том, что индено[1,2-*b*]индольные комплексы термически устойчивы и характеризуются высокой активностью в среде молекулярного водорода. С целью поиска эффективных катализаторов олигомеризации α -олефинов мы синтезировали гетероцены **45–47** с диметиленовым мостиком (рис. 8) и исследовали олигомеризацию децена-1, катализируемую **45–47** при активации минимальными избытками МАО или перфторарилборатами (Таблица 7).

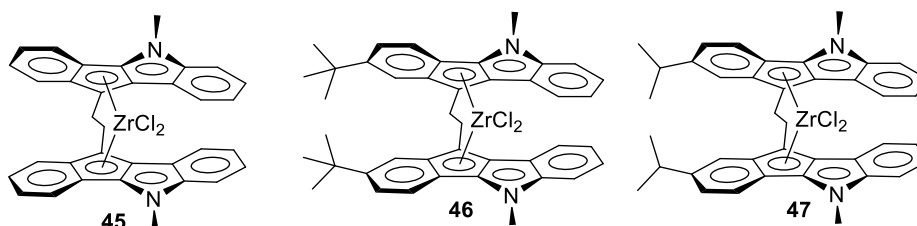


Рис. 8. Гетероцены с диметиленовым мостиком

Благодаря высокой каталитической активности индено[1,2-*b*]индольных комплексов в среде H₂ мы исследовали олигомеризацию при соотношении [децен-1]/[Zr] = $5 \cdot 10^5$. В ходе экспериментов было установлено, что активность гетероценов при активации [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] (NB^F) существенно выше активности гетероценов, активированных ММАО-12. С использованием гетероценов **45–47** нам удалось снизить содержание димера до 10–15%, выход низших олигомеров составил 40–55%.

Таблица 7. Результаты полимеризации децена-1. (10 экв. МАО, 50 экв. ТИБА).

Эксп.	Кат.	Активатор	T, °C	Время, ч	Конв. %	% $DP_n = 2$	% $DP_n = 3, 4$	% остаток
1	45	NB ^F	90	4	100	53	37	4

2	45	NB ^F	80	4	100	52	39	4
3	45	NB ^F	70	4	100	39	34	18
4	45	NB ^F	60	4	80	25	31	17
5	45	NB ^F	50	4	72	18	26	21
6	46	NB ^F	100	4	100	15	47	28
7	46	NB ^F	90	4	100	9	32	48
8	46	NB ^F	80	4	100	5	20	59
9	46	NB ^F	110-90	4	100	10	52	31
10	47	NB ^F	100	4	100	29	51	13
12	47	NB ^F	90	4	100	16	46	33
13	47	NB ^F	80	4	100	10	36	48
14	47	NB ^F	75	4	90	6	25	52
15	46	MMAO-12	90	4	82	12	55	12
16	46	MMAO-12	80	4	78	6	52	17
17	46	MMAO-12	70	4	75	5	45	22

3. Перспективы практического использования димеров и олигомеров α -олефинов

Постановка задачи.

Перспективы практического применения метилалканов в синтезе разветвленных α -олефиновых продуктов обусловлены их химической природой. С точки зрения реакционной способности, метилалканы подобны изобутилену, однако в отличие от изобутилена реакции с участием метилалканов осложняются изомеризацией с образованием более стабильных тризамещенных олефинов.

Синтез и практическое использование алкилфосфиновых и фосфиновых кислот.

Мы установили, что гидрофосфинирование димеров α -олефинов приводит к образованию β -разветвленных моноалкилфосфиновых кислот, которые могут быть использованы для получения целого семейства производных (рис. 9), представляющих собой перспективные экстрагенты РЗЭ. Мы установили, что подобные кислоты по своей экстракционной способности не уступают экстрагентам, используемым в промышленности, и существенно превосходят их по устойчивости к гидролизу.

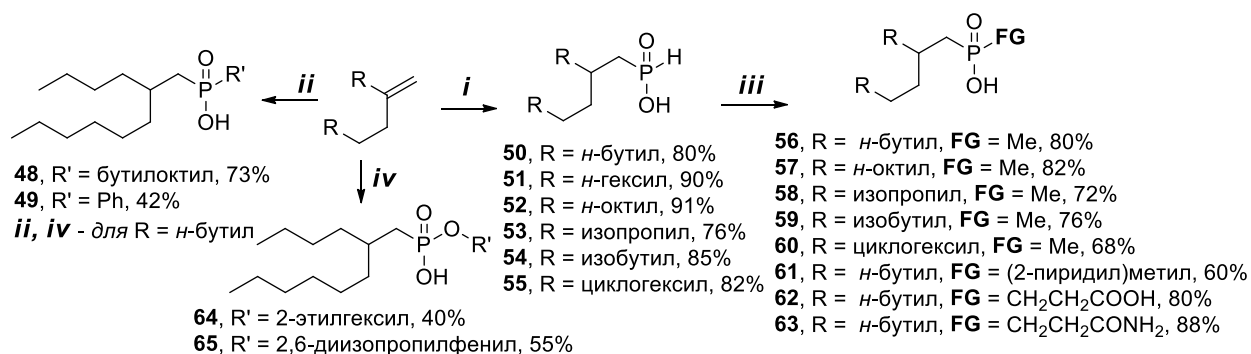


Рис. 9. Получение алкилфосфиновых кислот и их производных. Реагенты и условия: *i*) 2 экв. H₃PO₂, *i*PrOH, 90 °C. 3 ч, AIBN; *ii*) **8** или PhPO₃H, 145 °C. 5 ч, AIBN; *iii*) 1. TMSCl, NEt₃ в CH₂Cl₂, 2 ч; 2. RHal или CH₂=CHCOX, 16 ч; *iv*) 1. TIBA, 140 °C, 40 ч; 2. PCl₃, 10 экв.; 3. SO₂Cl₂, 16 ч; 4. R'OH, NEt₃ или Py, 16 ч.

Мы также предположили, что алкилфосфиновые кислоты могут найти применение в качестве органических модификаторов трения благодаря способности фрагмента фосфи-

новой кислоты связываться с поверхностью металла с образованием монослоя. Мы исследовали противоизносные свойства ряда разветвленных алкилфосфиновых кислот и обнаружили высокую эффективность этих соединений для масел различной природы, максимальный противоизносный эффект был достигнут для растворов разветвленных алкилфосфиновых кислот в углеводородных маслах.

Метоксикарбонилирование и синтез разветвленных сложных эфиров.

Целью исследований по метоксикарбонилированию метилалканов была разработка синтетических подходов к структурным аналогам эфиров 2-этилгексановой кислоты. В ходе этих исследований мы изучили влияние реакционных условий на метоксикарбонилирование димера гексена-1, сравнили эффективность палладиевых катализаторов на основе дифосфиновых лигандов **66–74** (рис. 10а) и разработали эффективный препаративный метод получения эфиров разветвленных карбоновых кислот на основе димеров гексена-1, октена-1, 3-метилбутена-1 и 4-метилпентена-1 (рис. 10б) при катализе $\text{PdCl}_2/\mathbf{68}$. Эфиры **75** и **76** были восстановлены до соответствующих спиртов (рис. 10б). Реакцией этих спиртов с хлорангидридом 2-этилгексановой кислоты были получены эфиры **79** и **80**. Сложные эфиры **81** и **82** были получены переэтерификацией метилового эфира **76** с октанолом и 2-этилгексанолом. Сравнительное исследование вязкости эфиров **76**, **79–82** и гидрированных тримеров октена-1 и децена-1 (**83** и **84**) в интервале от -60°C до 150°C позволило сделать следующие выводы: производные димера октена-1 **80–82** представляют собой перспективные основы смазочных масел 5 группы, учитывая характеристики высококачественных эталонных масел группы 4 **83** и **84**. При этом **82** имел минимальную вязкость при низкой температуре и высокое значение динамической вязкости при 100°C .

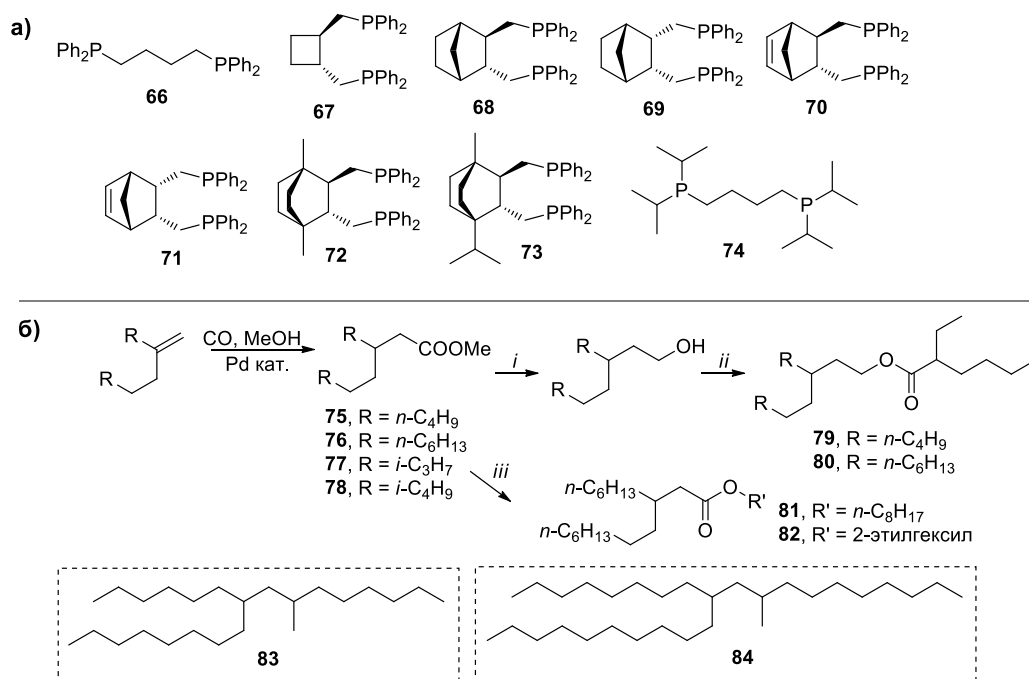


Рис. 10. (а) Дифосфиновые лиганды, исследованные в каталитическом метоксикарбонилировании метилалканов. (б) Новый подход к эфирам разветвленных карбоновых кислот; (i) $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$, гидролиз; (ii) хлорангидрид 2-этилгексановой кислоты, пиридин, CHCl_3 ; (iii) октанол-1 или 2-этилгексанол, NaOMe , 100°C .

Взаимодействие метилалканов с малеиновым ангидридом.

Интерес к сополимерам на основе малеинового ангидрида и донорных виниловых мономеров обусловлен их уникальной химической природой, наличием чередующихся липофильных углеводородных остатков и реакционноспособных фрагментов янтарного ангидрида. Мы синтезировали ряд сополимеров малеинового ангидрида с α -олефинами и димерами α -олефинов. Полученные сополимеры далее модифицировали взаимодействием с 1-октадеканамином и октадеканолом-1 (рис. 11).

Для оценки депрессорной эффективности мы исследовали изменение вязкости в ходе медленного охлаждения растворов парафинов в *n*-алканах с добавлением исследуемых полимеров и установили, что с увеличением длины алкильных заместителей появляется заметный депрессорный эффект (**94**), модифицированные *n*-C₁₈H₃₇NH₂ сополимеры на основе метилалканов **99** и **100** превосходили **94** по эффективности. Наилучшим депрессорным эффектом обладали **87**, **91**, **92** и **95**. Также мы исследовали изменение температуры потери фильтруемости (ТПФ) для 8% растворов парафина (Wax 53–57 °С) в декане и установили, что как **87**, так и **95** практически не влияют на ТПФ. В присутствии **92** снижение ТПФ составило 8 °С.

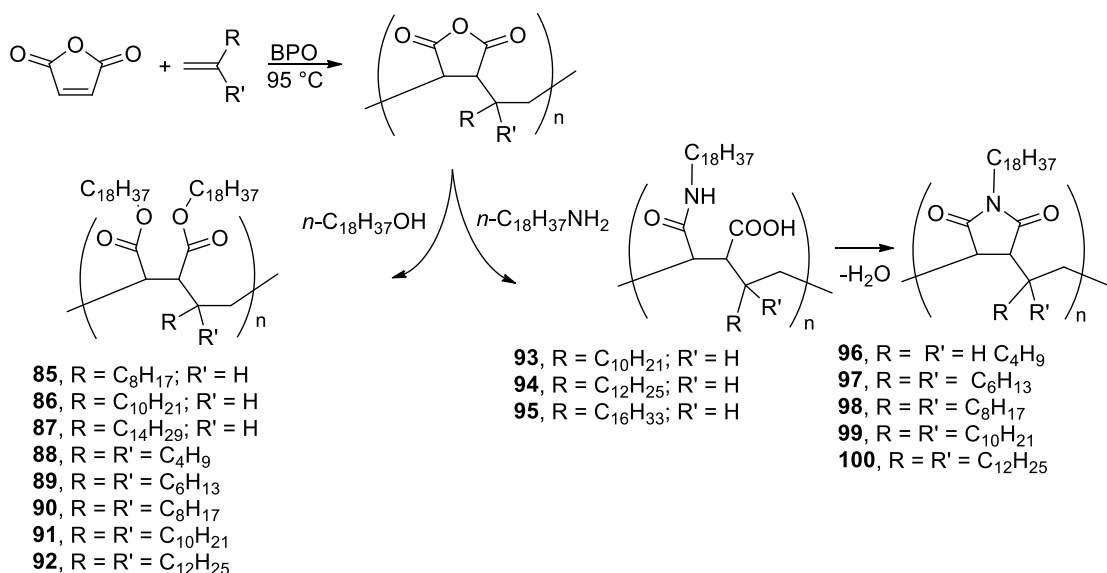


Рис. 11. Сополимеризация малеинового ангидрида с олефинами; модификация сополимеров высшими алифатическими спиртами и аминами.

С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и прецизионной реометрии мы также выполнили сравнительное исследование влияния коммерческих депрессорных присадок (Keroflux 5686, Dodiflow 8171 и сополимер этилена и винилацетата VW353) и функционализированных алыт-сополимеров МА на хладотекучесть биодизеля – метиловых эфиров, полученных из кукурузного масла. Результаты реологических экспериментов представлены на рис. 12. Максимальная эффективность наблюдалась для коммерческой добавки Keroflux 5686 и сополимера **92**.

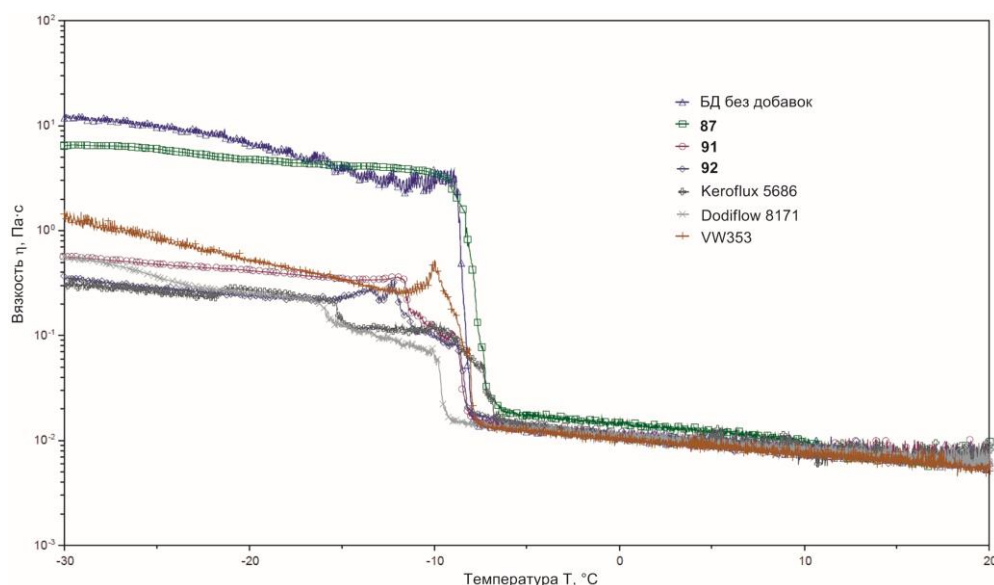


Рис. 12. Кривые зависимости вязкости от температуры для биодизеля (БД) на основе кукурузного масла и БД, содержащего 0.1 % полимерных добавок

Еновая реакция. Альтернативой сополимеризации в реакции с МА является термическая еновая реакция. Мы синтезировали аддукты с МА с димерами гексена-1, октена-1 и децена-1 (рис. 13), а также впервые выполнили сравнительное DFT моделирование сополимеризации и еновой реакции МА с олефинами и димерами α-олефинов, результаты которого подтвердили склонность к образованию сополимеров альтернирующей структуры в свободнорадикальной сополимеризации, а также необходимость использования высоких температур в еновой реакции.

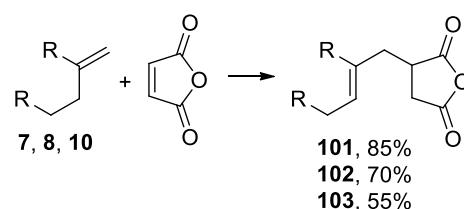


Рис. 13. Взаимодействие метиленалкенов с малеиновым ангидридом

Олигомеры α-олефинов и полиальфаолефиновые масла (ПАОМ).

В ходе исследования цирконоцен-катализируемой олигомеризации гексена-1, октена-1 и децена-1 нами впервые были выделены и охарактеризованы тримеры, тетрамеры и пентамеры этих α-олефинов, продукты их гидрирования, а также выполнено сравнительное изучение их вязкостных характеристик и физических свойств (таблица 8).

Таблица 8. Вязкостные характеристики олигомеров α-олефинов и их гидрированных продуктов.

Число ат. С	Олигомеры	KV ⁻⁴⁰ , сСт	KV ⁴⁰ , сСт	KV ¹⁰⁰ , сСт	VI	PP, °C
20	Димер децена (9)		4.55	1.7	14	
20	Гидр. димер децена (9H)		5.30	—	14	-18
24	Тетрамер гексена (105)		7.55	2.10	62	
24	Гидр. тетрамер гексена (105H)	1335.3	8.93	2.28	46	-78
24	Гидр. тетрамер гексена - BF ₃	1780	9.8	2.6	94	
24	Тример октена (106)		6.5	2.06	114	
24	Гидр. тример октена (106H, O3H)	552.09	7.56	2.20	92	-79
24	Гидр. тример октена - BF ₃ (O3)	580	8.0	2.3	92	< -55
30	Пентамер гексена (107, H5H)		17.55	3.6	76	

30	Гидр. пентамер гексена (107H)	6798.4	19.2	3.8	76	-77
30	Гидр. пентамер гексена - BF ₃ (H5)	7850	18.1	3.8	96	
30	Тример децена (108)		14.61	3.65	140	
30	Гидр. тример децена (108H, D3H)	1896.8	15.05	3.70	137	-65
30	Гидр. тример децена - BF ₃ , (D3)	2070	15.6	3.7	122	< -55
32	Тетрамер октена (109)		13.94	3.44	125	
32	Гидр тетрамер октена (109H, O4H)	3134.9	18.4	4.0	115	-74
32	Гидр тетрамер октена BF ₃ (O4)	4750	20.0	4.1	106	< -55
40	Пентамер октена (110)		32.9	6.05	132	
40	Гидр. пентамер октена (110H, O5H)	11651	36.2	6.4	129	-73
40	Гидр. пентамер октена - BF ₃ (O5)	10225	30.9	5.6	124	
40	Тетрамер децена (111)		31.3	6.03	142	
40	Гидр. тетрамер децена (111H, D4H)	8631	34.5	6.52	145	-66
30	Гидр. тетрамер децена - BF ₃ (D4)	7475	29.0	5.7	141	

Мы установили, что по наиболее важным характеристикам гидрированные продукты цирконоценовой олигомеризации октена-1 и децена-1 превосходят продукты электрофильной олигомеризации (Рис. 14).

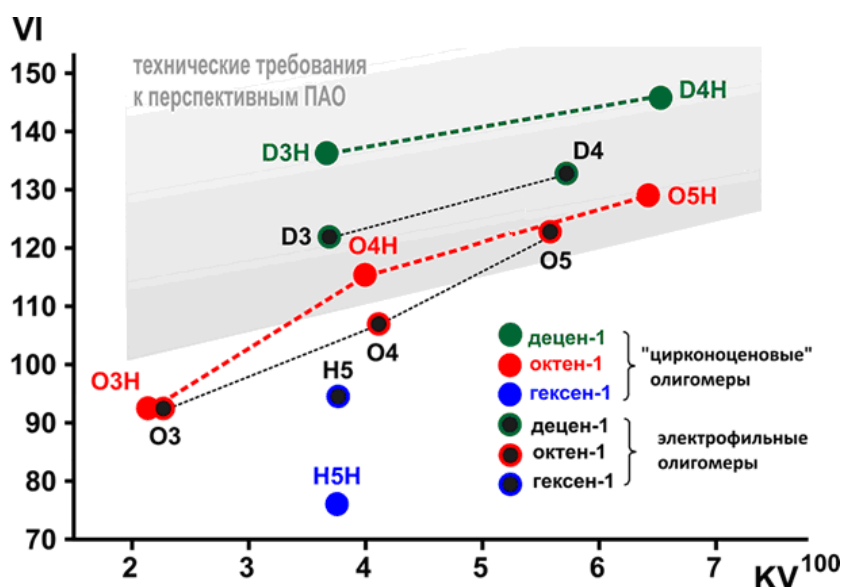


Рис. 14. Вязкостные характеристики различных олигомеров α -олефинов

На основе гидрированных олигомеров децена-1, синтезированных с использованием комплексов 45–47, были получены базовые поли- α -олефиновые масла (ПАОМ). В таблице 9 сопоставлены характеристики полученных ПАОМ с характеристиками ПАО производства компании Татнефть, использующей электрофильный катализ в олигомеризации.

Таблица 9. Основные физико-химические параметры базовых ПАОМ

Наименование показателя, единицы измерения	ПАОМ-4	ПАОМ-4 Татнефть	ПАОМ-6	ПАОМ-6 Татнефть
Вязкость кинематическая, при 100 °С, мм ² /с	3.6	3.8-4.2	6.3	5.8-6.3
Вязкость кинематическая, при 40 °С, мм ² /с	15	20	33	36
Индекс вязкости, не ниже	127	117	143	125
Плотность при 20 °С, кг\м ³	814	815	825	825
Температура застывания, °С	-80	-65	-74	-60
Температура вспышки в открытом тигле, °С	226	210	254	235
Испаряемость, % масс.	13	15	5	8
Бромное число, г Br\100 г	0.1	0.2	0.3	0.4

ВЫВОДЫ

1. Разработан эффективный метод активации цирконоценовых прекатализаторов LZrCl_2 , основанный на взаимодействии LZrCl_2 с ТИБА и минимальными избытками МАО (10–20 экв.), выполнено сравнительное исследование олигомеризации гексена-1 и октена-1, катализируемой цирконоценами различных типов при низких соотношениях $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr}$.
2. Установлено, что $\text{O}[\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ является селективным прекатализатором селективной димеризации линейных α -олефинов, стерически затрудненных α -олефинов и α -олефинов, содержащих ароматические и гетероароматические фрагменты.
3. Предложена новая концепция механизма селективной димеризации α -олефинов, основанная на предположении о дополнительной координации R_2AlX , облегчающей β -гидридное элиминирование после внедрения второй молекулы α -олефина. Выполнено DFT моделирование, результаты которого коррелируют с экспериментальными данными.
4. Исследована олигомеризация и полимеризация гексена-1 и октена-1, катализируемая цирконоценами различной природы при низких соотношениях $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr}$, установлены механизмы обрыва цепи, продемонстрированы преимущества комплексов Zr, содержащих гетероциклические фрагменты, сконденсированных с циклопентадиенильными кольцами – гетероценов – в олигомеризации α -олефинов. Впервые получены и охарактеризованы как индивидуальные соединения тримеры и тетрамеры гексена-1, октена-1 и децена-1.
5. Продemonстрированы перспективы практического использования винилиденовых димеров линейных и разветвленных α -олефинов в синтезе экстрагентов РЗЭ, органических модификаторов трения, разветвленных полиэфиров – основ моторных масел 5 группы, полимерных депрессорных присадок для углеводородных топлив и биодизеля.
6. На основе гидрированных олигомеров децена-1 получены базовые полиа- α -олефиновые масла, обладающие опережающими физико-химическими характеристиками.

Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ:

1. Nifant'ev I.E., **Vinogradov A.A.**, Vinogradov A.A., Ivchenko P.V. Zirconocene-catalyzed dimerization of 1-hexene: Two-stage activation and structure–catalytic performance relationship // *Catal. Commun.* – 2016. – V. 79. – No. 1. – P. 6–10. IF = 3.626.
2. Nifant'ev I.E., **Vinogradov A.A.**, Vinogradov A.A., Bezzubov S.I., Ivchenko P.V. Catalytic oligomerization of α -olefins in the presence of two-stage activated zirconocene catalyst based on 6,6-dimethylfulvene ‘dimer’ // *Mendeleev Commun.* – 2017. – V. 27. – No. 1. – P. 35–37. IF = 1.786.
3. Nifant'ev I., Ivchenko P., Tavgorkin A., **Vinogradov A.**, Vinogradov A. Non-traditional Ziegler-Natta catalysis in α -olefin transformations: reaction mechanisms and product design // *Pure Appl. Chem.* – 2017. – V. 89. – No. 8. – P. 1017–1032. IF = 2.463.
4. Nifant'ev I.E., Minyaev M.E., Tavgorkin A.N., **Vinogradov A.A.**, Ivchenko P.V. Branched alkylphosphinic and disubstituted phosphinic and phosphonic acids: effective synthesis based on α -olefin dimers and applications in lanthanide extraction and separation // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – No. 39. – P. 24122–24128. IF = 3.361.
5. Ивченко П.В., Нифантьев И.Э., **Виноградов А.А.**, Крутько Д.П., Шандрюк Г.А. Сшитые α -олефин-диеновые сополимеры, полученные с использованием металлоценового катализатора,

- нанесенного на поверхность SiO₂-модифицированного Fe₃O₄: ферромагнитные "нефтяные губки" // *Высокомогл. Соед. Б* – 2017. – Т. 59. – No. 1. – С. 71–79. IF = 1.049.
6. Nifant'ev I.E., **Vinogradov A.A.**, Vinogradov A.A., Sedov I.V., Dorokhov V.G., Lyadov A.S., Ivchenko P.V. Structurally uniform 1-hexene, 1-octene, and 1-decene oligomers: Zirconocene/MAO-catalyzed preparation, characterization, and prospects of their use as low-viscosity low-temperature oil base stocks // *Appl. Catal. A: General*. – 2018. – V. 549. – P. 40–50. IF = 5.706.
 7. Nifant'ev I.E., **Vinogradov A.A.**, Vinogradov A.A., Churakov A.V., Ivchenko P.V. Synthesis of zirconium (III) complexes by reduction of O[SiMe₂(η⁵-C₅H₄)]₂ZrCl₂ and its selectivity in catalytic dimerization // *Mendeleev Commun.* – 2018. – V. 28. – No 5 – P. 467–469. IF = 1.786
 8. Нифантьев И.Э., **Виноградов А.А.**, Бондаренко Г.Н., Корчагина С.А., Шляхтин А.В., Рознятовский В.А., Ивченко П.В. Сополимеры малеинового ангидрида и метиленалкенов: синтез, модификация и исследование депрессорных свойств // *Высокомогл. Соед. Б* – 2018. – Т. 60. – No. 4. – С. 319–331. IF = 1.049.
 9. I. Nifant'ev, **A. Vinogradov**, A. Vinogradov, S. Karchevsky, P. Ivchenko. Zirconocene-Catalyzed Dimerization of α-Olefins: DFT Modeling of the Zr-Al Binuclear Reaction Mechanism // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – No. 19. – P. 3565. IF = 4.411.
 10. Nifantev I.E., **Vinogradov A.A.**, Vinogradov A.A., Churakov A.V., Bagrov V.V., Kashulin I.A., Roznyatovsky V.A., Grishin Y.K., Ivchenko P.V. The catalytic behavior of heterocenes activated by TI-BA and MMAO under a low Al/Zr ratios in 1-octene polymerization // *Appl. Catal. A: General*. – 2019. – V. 571. – P. 12–24. IF = 5.706.
 11. Nifant'ev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., **Vinogradov A.A.**, Vinogradov A.A., Churakov A.V., Ivchenko P.V. Synthesis of methyl β-alkylcarboxylates by Pd/diphosphine-catalyzed methoxycarbonylation of methylenealkanes RCH₂CH₂C(R)=CH₂ // *Appl. Catal. A: General*. – 2019. – V. 581. – P. 123–132. IF = 5.706.
 12. Sagitova E.A., Nikolaeva G.Yu, Prokhorov K.A., Pashinin P.P., Ivchenko P.V., **Vinogradov A.A.**, Nifant'ev I.E. Raman spectroscopic identification of the chemical and conformational compositions of novel hydrogenated 1-hexene oligomers // *Laser Phys.* – 2019. – V. 29. – No. 1. – P. 015701. IF = 1.366.
 13. Kuznetsov S.M., Iablochnikova M.S., Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu, Ustynyuk L.Yu, Ivchenko P.V., **Vinogradov A.A.**, Vinogradov A.A., Nifant'ev I.E. Raman spectroscopy study of structurally uniform hydrogenated oligomers of α-olefins // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – No. 9. – P. 2153. IF = 4.329.
 14. I. Nifant'ev, V. Bagrov, **A. Vinogradov**, A. Vinogradov, S. Ilyin, N. Sevostyanova, S. Batashev, P. Ivchenko. Methylenealkane-Based Low-Viscosity Ester Oils: Synthesis and Outlook // *Lubricants*. – 2020. – V. 8. – No. 5. – P. 50. IF = 1.632.
 15. I. Nifant'ev, **A. Vinogradov**, A. Vinogradov, S. Karchevsky, P. Ivchenko. Experimental and Theoretical Study of Zirconocene-Catalyzed Oligomerization of 1-Octene // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – No. 7. – P. 1590. IF = 4.329.
 16. I. Nifant'ev, **A. Vinogradov**, A. Vinogradov, P. Ivchenko. DFT Modeling of the Alternating Radical Copolymerization and Alder-Ene Reaction between Maleic Anhydride and Olefins // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – No. 4. – P. 744. IF = 4.329.
 17. Vinogradov A.A., Nifant'ev I.E., **Vinogradov A.A.**, Borisov R.S., Ivchenko P.V. Precision rheological study of the effectiveness of polymer cold flow improvers for corn oil based biodiesel // *Mendeleev Commun.* – 2021. – V. 31. – No 5 – P. 709–711. IF = 1.786

18. Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V., **Vinogradov A.A.** Heterocycle-fused cyclopentadienyl metal complexes: Heterocene synthesis, structure and catalytic applications // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 426. – P. 213515. IF = 22.315.

Патенты:

1. Способ получения винилиденовых олефинов. / Нифантьев И.Э., **Виноградов А.А.**, Виноградов А.А., Ивченко П.В. // Патент РФ 2652118. – 2018.
2. Способ получения основы синтетических моторных масел. / Нифантьев И.Э., Ивченко П.В., **Виноградов А.А.**, Виноградов А.А. // Патент РФ 2731901. – 2020.
3. Способ производства олигомеров альфа-олефинов. / Нифантьев И.Э., Ивченко П.В., **Виноградов А.А.**, Виноградов А.А. // Патент РФ 2739445. – 2020.
4. Способ получения основы синтетических моторных масел. / Нифантьев И.Э., Ивченко П.В., **Виноградов А.А.**, Виноградов А.А., Багров В.В. // Патент РФ 2739446. – 2020.

Тезисы докладов на научных конференциях:

1. Нифантьев И.Э., **Виноградов А.А.**, Ивченко П.В., Тавторкин А.Н. Неклассический катализ Циглера-Натта в превращениях альфа-олефинов: от исследования механизмов процессов к дизайну новых продуктов // Сборник тезисов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 26–30.09.2016, г. Екатеринбург. – С. 42.
2. Ивченко П.В., Нифантьев И.Э., Миняев М.Е., Ройтерштейн Д.М., Тавторкин А.Н., **Виноградов А.А.** Одноцентровый катализ в синтезе димеров, олигомеров и полимеров α -олефинов // Сборник тезисов конференции "Фундаментальные химические исследования XXI-го века". 20–24.11.2016, г. Москва. – С. 403.
3. Ивченко П.В., **Виноградов А.А.** Димеры α -олефинов в синтезе полиакрилатов // Сборник тезисов V Всероссийской научной конференции "Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров" 25–28.10.2017, г. Уфа. – С. 176.
4. **Виноградов А.А.**, Нифантьев И.Э., Ивченко П.В. Неклассический координационный катализ в селективной димеризации и олигомеризации олефинов // Сборник тезисов конкурса-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров INEOS Open Cup, 20–23.11.2017, г. Москва. – С. 101.
5. Виноградов А.А., Нифантьев И.Э., **Виноградов А.А.**, Ивченко П.В. Превращения высших α -олефинов в условиях неклассического Циглер-Наттовского катализа // Сборник тезисов юбилейной научной конференции ИХХС РАН, 1–7.03.2019, г. Москва. – С. 1.
6. Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., **Vinogradov A.A.** Breaking the Rules in Zirconocene-Catalyzed α -Olefin Oligomerization: DFT Visualization of Zr-Al and Zr-Al₂ Mechanistic Concepts // Сборник тезисов XI Международной конференции "Mechanisms of Catalytic Reactions", 7–11.10.2019, г. Сочи. – С. 154.
7. Яблочникова М.С., **Виноградов А.А.** Определение по спектрам комбинационного рассеяния света длины CH₂-цепей в углеводородах // Сборник тезисов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных 'Ломоносов-2019', 8–12.04.2019, г. Москва. – С. 546.
8. Sagitova E.A., Iablochnikova M.S., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Ivchenko P.V., **Vinogradov A.A.**, Nifant'ev I.E. Raman Study of Novel Synthetic Hydrocarbons for Freeze-Resistant Engine Oils and Lubricants. Сборник тезисов XVth International Conference on Molecular spectroscopy, 15–19.09.2019, г. Вроцлав. – С. 28.