

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. Ломоносова
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Колосов Николай Александрович

**Координационные соединения ванадия (+3, +4, +5) с лигандами OO-, ONO- и OON-
типов как катализаторы реакции полимеризации и олигомеризации α -олефинов**

02.00.01 – неорганическая химия

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва 2017

Работа выполнена в лаборатории химии высоких давлений кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители: **Гагиева Светлана Черменовна**
кандидат химических наук, доцент
ведущий научный сотрудник
лаборатории химии высоких давлений
МГУ им. М.В. Ломоносова

Тускаев Владислав Алиханович
кандидат фармацевтических наук, доцент
ведущий научный сотрудник
лаборатории химии высоких давлений
МГУ им. М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты: **Сидоров Алексей Анатольевич**
доктор химических наук, профессор
главный научный сотрудник лаборатории
химии координационных полиядерных соединений
Института общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова РАН (Москва)

Новокшонова Людмила Александровна
доктор химических наук, профессор
заведующая лабораторией полимеризации
на твёрдых поверхностях
Института химической физики
имени Н.Н. Семёнова РАН (Москва)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики
Российской академии наук (Черноголовка)

Защита диссертации состоится **3 марта 2017 г. в 16 часов 30 минут** на заседании Диссертационного Совета Д 501.001.51 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Ленинские горы, д.1, стр.11, МГУ, кафедра химической технологии и новых материалов, ауд. 208

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: <http://www.chem.msu.ru/rus/theses/2016/2016-12-23-kolosov/>. Автореферат размещён на сайте ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации: <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат разослан « » _____ 2017 г.

Учёный секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.51
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы. В последнее десятилетие наблюдается повышенный спрос промышленности на одноцентровые катализаторы полимеризации олефинов, которые позволяют осуществлять контроль за различными характеристиками и свойствами получаемых полимеров, такими как микроструктура, молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение, температуры стеклования и плавления и т.п. Большая часть одноцентровых систем относится к металлоценовым катализаторам, заявившим о себе в 1979 г. и сформированным на основе комплексов Ti, Zr и Hf, содержащих циклопентадиенильные фрагменты (сэндвичевые и полусэндвичевые с «заданной геометрией»). Следует, однако, отметить, что применение этих катализаторов в промышленных масштабах затруднено из-за чрезвычайно трудоёмкого синтеза самих металлоценов и необходимости использовать для их активации такие дорогостоящие сокатализаторы, как полиметилалюмоксан (MAO) или «слабокоординирующие основания» – производные перфторфенилбората. В отличие от металлоценов катализаторы пост-металлоценового ряда, заявившие о себе существенно позже (1995-2000 гг.), являются обычными координационными соединениями и имеют бесконечный вариативный потенциал по природе, составу и структуре лигандов, по набору используемых атомов металлов (большая часть переходных металлов) и по составу активаторов; отсюда широчайший набор получаемых с их участием полимеров с самыми разнообразными свойствами. В подавляющем числе публикаций, посвящённых пост-металлоценовому катализу полимеризации этилена и высших олефинов, рассматриваются системы на основе металлов 4, 8, 9 и 10 групп. Существенно меньше работ посвящено использованию в пост-металлоценовом катализе соединений на основе металлов 5 группы (прежде всего, ванадия). Многочисленность работ по этому направлению позволяет сделать некоторые обобщения относительно составов и структур координационных соединений, которые могут быть использованы в качестве компонентов каталитических систем. Прежде всего, они должны содержать атомы или группы атомов, легко заменяемые при формировании каталитической системы на алкильные группы, поставляемые сокатализаторами (активаторами). Обычно это атомы галогенов, алкоксид- или амино-группы. Иметь в структуре координационные вакансии, что обычно определяется степенью окисления атома металла, или содержать в составе комплекса легко уходящие при действии активаторов группы или молекулы, создавая тем самым эти вакансии необходимые для координации субстрата. Иметь специфическое окружение центрального атома, задаваемое структурой органического лиганда, и определённые донорные способности лиганда. Поскольку выполнение этих

требований может быть подтверждено только из рентгеноструктурных данных, это метод анализа является основополагающим при проведении работ в данном направлении.

Как отмечалось выше, работы по применению комплексов ванадия в пост-металлоценовом катализе немногочисленны по сравнению с другими группами комплексов с ранними переходными металлами, хотя каталитические свойства систем с их участием выглядят довольно многообещающе. Вследствие этого до настоящего времени дискутируется вопрос о наиболее благоприятной для создания максимального каталитического эффекта степени окисления атома ванадия в его комплексных соединениях. Остаются малоизученными каталитические системы на основе соединений ванадия с лигандами OO-, ONO- и OON-типов, которые включают производные 8-гидроксихинолина, салигенина, тетраарилдиоксоландиола (ТАДДОЛа) и 2,6-бис-[гидрокси(диарил)-метил]пиридина: исследование каталитических свойств таких систем является актуальной научной проблемой.

Цель работы. Целью данной работы является синтез новых координационных соединений ванадия (+3), (+4) и (+5) с лигандами OO-, ONO- и OON-типов, определение их структуры и изучение их каталитических свойств в реакциях полимеризации, сополимеризации и олигомеризации этилена и гексена-1.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. синтез комплексных соединений ванадия в различных степенях окисления (+3, +4, +5) с тетраарилдиоксоландиольными (-OO-), салигениновыми (-OO-), пиридиновыми (-ONO-) и хинолиновыми (-OON- и -ONO-) лигандами;
2. изучение структуры и определение составов полученных координационных соединений методами ЯМР-, ИК-, ЭПР- спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа;
3. изучение каталитических свойств синтезированных комплексов ванадия при их активации алюминийорганическими соединениями (AlMe_3 , Et_2AlCl , $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $\{\text{AlMeO}\}_n$ (MAO)) и бинарными смесями ($\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$) в реакциях полимеризации этилена, олигомеризации гексена-1, и сополимеризации этилена и гексена-1.

Научная новизна. В настоящей работе были синтезированы 17 новых координационных соединений ванадия (+3, +4, +5) : 7 комплексов с лигандами OO-типа: η^2 -OO-(4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанолом, η^2 -OO-2,4-ди-*трет*-бутил-6-(гидрокси-R,R-метил)-фенолом (где R = H или CF_3); 7 комплексов с лигандами ONO-типа: η^3 -ONO-2-[гидрокси(дифенил)метил]-8-гидроксихинолином, η^3 -ONO-2,6-бис-[гидрокси(дифенил)метил]пиридином, η^3 -ONO-2-[гидрокси-бис(2,3,4,5,6-пентафтор-

фенил) метил]-8-гидроксихинолином; 3 комплекса с лигандом OON-типа: η^3 -OON-7-(гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-8-гидроксихинолином. Состав и строение полученных соединений были определены или подтверждены с помощью методов ЯМР-, ИК-, ЭПР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа (РСА). Прямое определение структуры проведено для 6 соединений.¹

Лиганды η^3 -ONO-2-[гидрокси(дифенил)метил]-8-гидроксихинолин и η^3 -ONO-2-[гидрокси-бис(2,3,4,5,6-пентафторфенил)метил]-8-гидроксихинолин были синтезированы впервые; их состав и строение были установлены с помощью ЯМР, ИК спектроскопии и элементного анализа.

Показано, что полученные координационные соединения ванадия при обработке алюминийорганическими соединениями (АОС) формируют высокоэффективные каталитические системы полимеризации этилена, олигомеризации гексена-1 и сополимеризации этилена и гексена-1. Отмечено положительное влияние солей непереходных металлов (лития или магния), образующихся в качестве побочных продуктов при взаимодействии литиевых или магниевых солей лигандов с исходными соединениями ванадия, на каталитическую активность систем на основе ванадия (+3, +4, +5) в реакции полимеризации олефинов (режим «*in-situ*»). Показано, что наибольшую активность в каталитических реакциях проявляют системы на основе комплексов ванадия(+5) в присутствии этилового или метилового эфиров трихлоруксусной кислоты как реактивирующих добавок.

Теоретическая и практическая значимость работы. С теоретической точки зрения значимыми результатами являются доказательство факта, что наиболее эффективными среди ванадиевых комплексов в реакциях превращения олефинов являются соединения ванадия (+5), и обнаружение положительного влияния на каталитические свойства ванадиевых систем хлоридов лития и магния. Последнее открывает новые перспективы для конструирования составов каталитических систем пост-металлоценового типа и полезно для осуждения новых моделей составов активных центров и механизмов каталитических реакций. Практическая значимость работы заключается в разработке методик синтеза новых координационных соединений ванадия, которые являются перспективными веществами для использования в качестве компонентов высокоэффективных каталитических систем пост-металлоценового типа. Рассматриваемые системы являются многофункциональными и приводят к получению олигомеров олефинов, обычных и сверхвысокомолекулярных

¹ эксперименты с монокристаллами комплексов проводились в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН. Обработку и расчёт полученных экспериментальных данных осуществляли А.О. Борисова и В.Н. Хрусталева.

полиолефинов и их сополимеров, представляющих практический интерес в различных отраслях промышленности. Кроме того, они позволяют реализовать тандемный процесс, катализируя одновременно олигомеризацию олефина и реакцию Фриделя-Крафтса, что приводит к получению полиалкилтолуолов, являющихся компонентами синтетических смазочных материалов.

На защиту выносятся следующие положения:

- синтез координационных соединений ванадия в степенях окисления +3, +4 и +5 с лигандами OO-, ONO- и OON-типов;
- результаты определения структуры и состава полученных координационных соединений;
- результаты изучения каталитических свойств комплексных соединений ванадия в реакциях полимеризации этилена, олигомеризации гексена-1 и сополимеризации этилена и гексена-1 с использованием различных активаторов и реактиваторов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на: 25-ой Международной конференции по металлорганической химии ICOMC-2012, Лиссабон, Португалия, 2012; Международной конференции “Catalysis in organic synthesis” ICCOS-2012, Москва, 2012; конференции «Ломоносовские чтения», секция «Химия» Москва, 2013; шестой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры — 2014», Москва, 2014; VIII Всероссийской конференции молодых учёных с международным участием “Менделеев-2014”, Санкт-Петербург, 2014; IV Всероссийской конференции по органической химии, Москва, 2015, XVIII молодёжной школе конференции по органической химии, Москва, 2015; IX Международной конференции молодых учёных по химии “Mendeleev-2015”, Санкт-Петербург, 2015; XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых учёных “Ломоносов-2016”: секция «Инновации в химии: достижения и перспективы», Москва, 2016.

Достоверность полученных результатов обеспечивается большим объёмом экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических и физических методов и их критическим анализом.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 9 тезисов в сборниках докладов научных конференций, и получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора. Автором самостоятельно был осуществлён подбор и анализ литературных данных по тематике диссертационной работы, проведён синтез лигандов и комплексных соединений ванадия, подготовлены образцы для ЯМР, ЭПР, ИК и масс-

спектроскопических исследований, выращены монокристаллы 6 соединений и проведено обсуждение и описание полученных спектроскопических и структурных данных. При непосредственном участии автора была создана установка для проведения полимеризации олефинов и самостоятельно проведены эксперименты по изучению каталитических свойств комплексных соединений ванадия и интерпретированы полученные результаты. Подготовлены публикации по материалам диссертационной работы.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 20 таблиц и 29 рисунков; включает введение, обзор литературы, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы. Библиография насчитывает 189 ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, отражены её новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов и личный вклад автора.

В обзоре литературы рассмотрены каталитические системы на основе координационных соединений ванадия в различных степенях окисления с различными типами лигандов (OO, OOO, OOOO, ONO, NNN, OSSO, PNP – типы и др.), используемые в реакциях полимеризации, сополимеризации и олигомеризации низших и высших α -олефинов. Проведён сравнительный анализ эффективности известных каталитических систем в зависимости от лигандного окружения соединения, степени окисления, а также от типа применяемого активатора и реактиватора.

В экспериментальной части приведены методы исследования исходных веществ и получаемых соединений, методики синтеза и очистки лигандов и координационных соединений ванадия с их участием. Описаны физико-химические параметры полученных соединений и ЯМР спектры, также приведены масс- и ИК спектры соединений и данные элементного анализа. Приведено подробное описание методик проведения полимеризации и сополимеризации олефинов в присутствии чрезвычайно активных (пожароопасных) алюминийорганических соединений и выделения получаемых полимеров, сополимеров и олигомеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

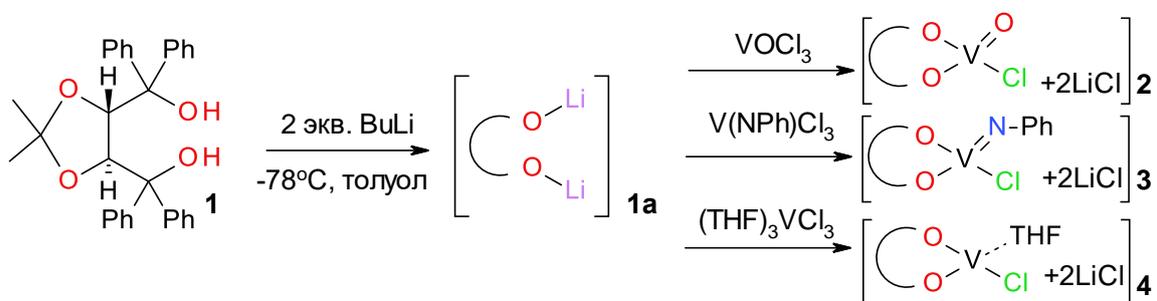
Координационные соединения ванадия, рассматриваемые в работе, представляют собой гигроскопические и нестойкие на воздухе соединения, поэтому все синтезы комплексов проводили в атмосфере аргона по стандартной технике Шленка. В качестве источников

ванадия были использованы хлористый оксованадил (+5) (VOCl_3), хлорид фенилимидованадия (+5) (V(NPh)Cl_3), тетрагидрофуранат трихлорида ванадия (+3) ($\text{VCl}_3(\text{THF})_3$), ацетилацетонат ванадия (+4) ($\text{VO}(\text{acac})_2$), трипропоксид оксованадия (+5) ($\text{VO}(\text{O}^n\text{Pr})_3$). Для анализа состава и строения комплексных соединений ванадия, а также лигандов были использованы следующие методы (приборы): ЯМР- (Bruker WP-300, Bruker AMX-400) ИК- (Magna-IR 750), ЭПР-спектроскопия ((Bruker Elexsys-E680X), масс-спектрометрия (Finnigan LCQ Advantage), элементный анализ (Carlo Erba-1106, Carlo Erba-1108) и PCA (Bruker SMART APEX II CCD).

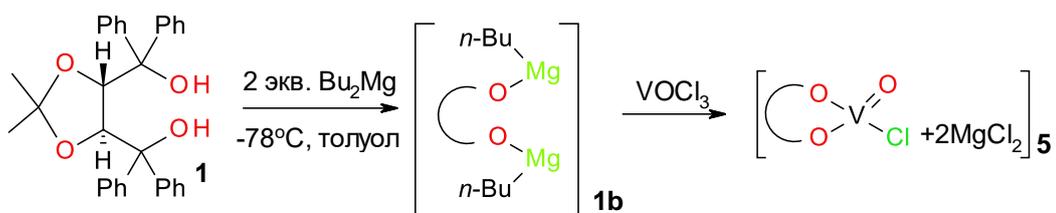
Каталитические свойства полученных координационных соединений ванадия были протестированы на модельной реакции полимеризации этилена. Каталитические системы, которые проявили высокие активности в этой реакции, были исследованы в реакциях сополимеризации этилена и гексена-1, и олигомеризации гексена-1. В данной работе в качестве активаторов (они же сокатализаторы) были использованы алюминийорганические соединения, такие как триметилалюминий (AlMe_3), метилалюмоксан (MAO), диэтилалюминийхлорид (Et_2AlCl), этилалюминийсесквихлорид ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$) и бинарный активатор ($\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$).

Синтез комплексных соединений ванадия (+3) и (+5) с тетраарилдиоксоландиольным лигандом. В настоящей работе в качестве хелатирующего лиганда ОО-типа, содержащего две спиртовые ОН группы был выбран (4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол (далее ТАДДОЛ). Комплексы ванадия с этим лигандом получены двумя способами:

1. По реакции исходного лиганда **1** и 2-х экв. BuLi в толуоле при -78°C была получена дилитиевая соль **1a**. Далее, добавлением различных источников ванадия – VOCl_3 , V(NPh)Cl_3 , $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$, были получены соответствующие координационные соединения ванадия **2-4**, содержащие в качестве побочного продукта хлорид лития.

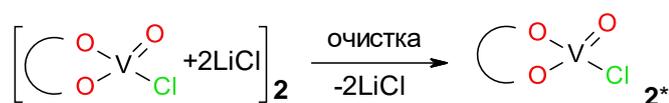


2. Металлирование лиганда **1** проведено с использованием 2 экв. Bu_2Mg . В этом случае при взаимодействии **1b** с VOCl_3 получен комплекс ванадия (+5) **5**, содержащий хлорид магния.



Образование соединений **2-5** было подтверждено с помощью ИК спектроскопии и элементного анализа. Так, в ИК спектрах наблюдались характеристические сигналы (для **2** – (V=O) 1020, (V-O) 679; для **3** – (V=N) 998, (V-O) 654; для **4** – (V-O) 670; для **5** – (V=O) 1010, (V-O) 680 cm^{-1}), указывая на ковалентное связывание ванадия с атомами кислорода (ОН) в лиганде **1** (область 650-680 cm^{-1}). Следует отметить, что комплексы ванадия с ТАДДОЛом, полученные через литиевые и магниевые соли, практически невозможно выделить в индивидуальном состоянии. Это обусловлено наличием в реакционной смеси галогенидов лития или магния, которые согласно ²⁻³ могут вступать в реакцию вторичного комплексообразования с основным продуктом, имеющим вакантную орбиталь и донорные атомы кислорода, образуя слабосвязанные гетеробиметаллические соединения. Однако из-за их неустойчивости нам не удалось выделить эти вещества в индивидуальном состоянии и экспериментально подтвердить это предположение, но, как будет показано ниже, сформированные с их участием каталитические системы имеют большую научную и практическую значимость.

Каталитическая активность координационных соединений ванадия с тетраарилдиоксоландиольным лигандом в полимеризации этилена. Для оценки влияния безводных хлоридов лития и магния на эффективность катализаторов на основе соединений **2-5** они были испытаны в реакции полимеризации этилена в режиме «*in-situ*», т.е. без отделения от солей лития и магния, за исключением соединения **2***.



В ходе изучения каталитических свойств было установлено, что в присутствии AlMe_3 они не проявляют каталитической активности (рис.1). Использование в качестве активатора полиметилалюмоксана (MAO) приводит к появлению относительно низкой активности, изменяющейся в диапазоне 28-130 кг ПЭ/(моль V атм час) (рис.1).

Замена активатора на ДЭАХ (Et_2AlCl) приводит к росту каталитической активности (рис. 1). При этом, максимальную эффективность проявляют системы на основе соединений **2** и **5** с атомом ванадия в ст. окисления +5 (240 и 259 кг ПЭ/(моль V атм час),

² Gagieva S. Ch., Tuskaev V.A., Bravaya N.M., Gadalova O.E., Khrustalev V.N., Borissova A.O., Bulychev B.M. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. – 2011. – V. 60. – № 11. – P. 2227-2235.

³ Ustynyuk L.Y., Bulychev B.M. // J. Organomet. Chem. – 2015. – V. 793. – P. 160-170.

соответственно). В то же время активность «чистого» комплекса 2* (94 кг ПЭ/(моль V атм час)) заметно уступает этим результатам.

Анализ полученных полимеров с помощью ИК, ЯМР спектроскопии и ГП хроматографии показал, что эти каталитические системы позволяют получать линейный ПЭ, который характеризуется невысокими молекулярными массами ($M_w \leq 6.2 \times 10^5$) с широким молекулярно-массовым распределением (ММР, $PDI \leq 9.5$).

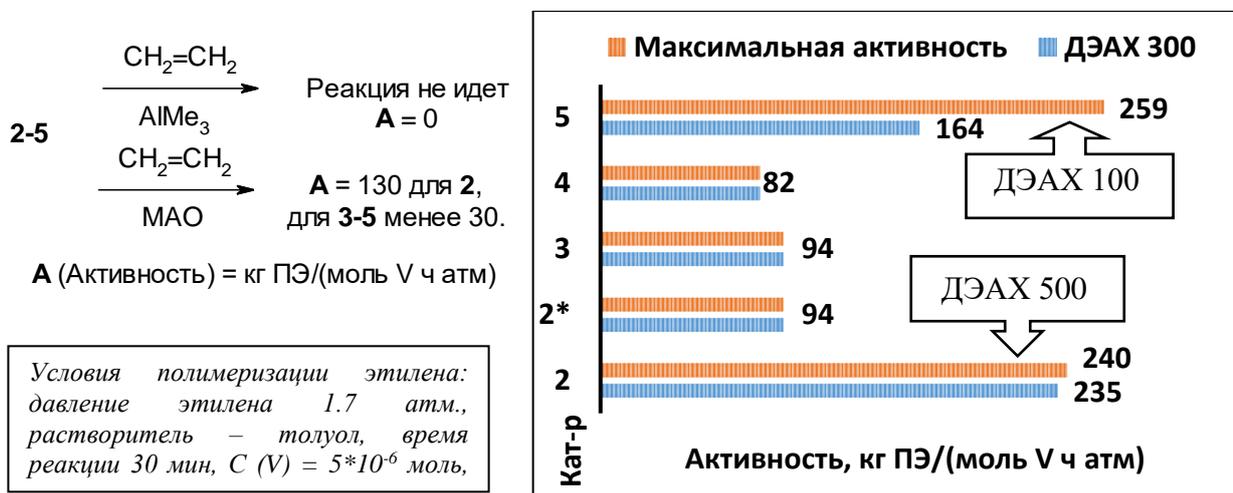


Рисунок 1. Каталитическая активность комплексов 2-5 в полимеризации этилена при активации MAO и TMA (слева) и ДЭАХ (справа).

Для циглеровских систем эмпирическим путём было обнаружено, что применение перхлорированных органических соединений (далее реактиваторы) – эфиров трихлоруксусной кислоты или перхлорциклопентадиена – приводит к значительному росту каталитической активности. Для повышения эффективности каталитических систем с тетраарилдиоксолановым лигандом 2-5 нами были использованы различные хлорсодержащие органические соединения (CCl_4 , CCl_3Br , $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Me}$ (МТХА), $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$ (ЭТХА)).

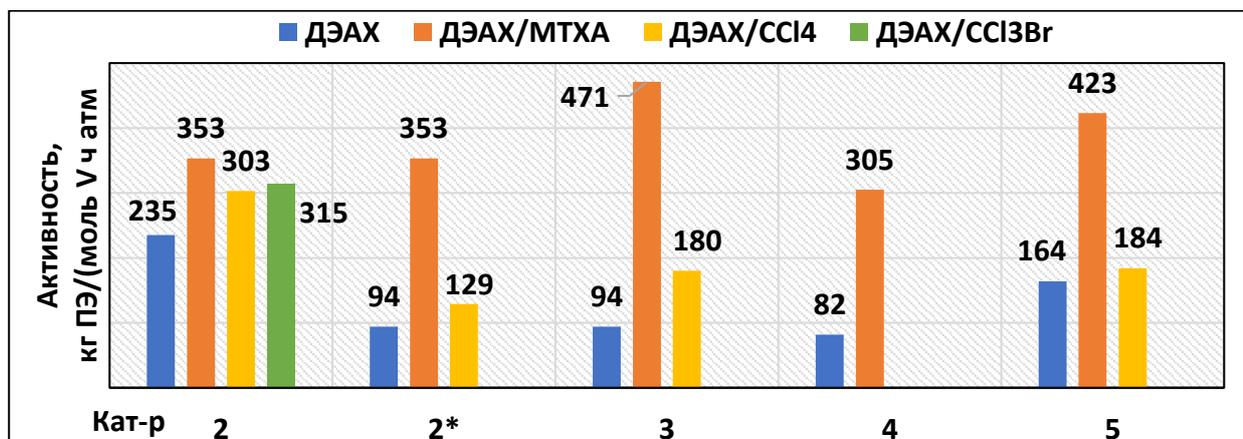


Рисунок 2. Каталитическая активность комплексов 2-5 в полимеризации этилена при использовании реактиваторов. Условия полимеризации: давление этилена 1.7 атм., растворитель – толуол, время полимеризации 30 мин, $C(V) = 5 \cdot 10^{-6}$ моль, температура 30 °C, Al/реактиватор/V = 300/30/1.

Полученные результаты показали (рис. 2), что применение реактивирующих добавок приводит к значительному увеличению каталитической активности, наиболее заметному в случае эфиров трихлоруксусной кислоты. Интересно отметить тот факт, что при добавлении МТХА к «чистому» комплексу **2***, также наблюдается резкий рост активности системы до значений, сравнимых с соединениями **2-5**, содержащими соли магния и лития. С одной стороны, это можно объяснить образованием активных центров, для которых вклад реактиватора в активность оказывается больше, чем в случае солей непереходных металлов. С другой – поскольку соединение **2*** полностью отделить от хлоридов непереходных металлов оказывается невозможным, даже небольшое их количество в составе каталитической системы, но в присутствии реактиватора, достаточно для поддержания её активности на высоком уровне.

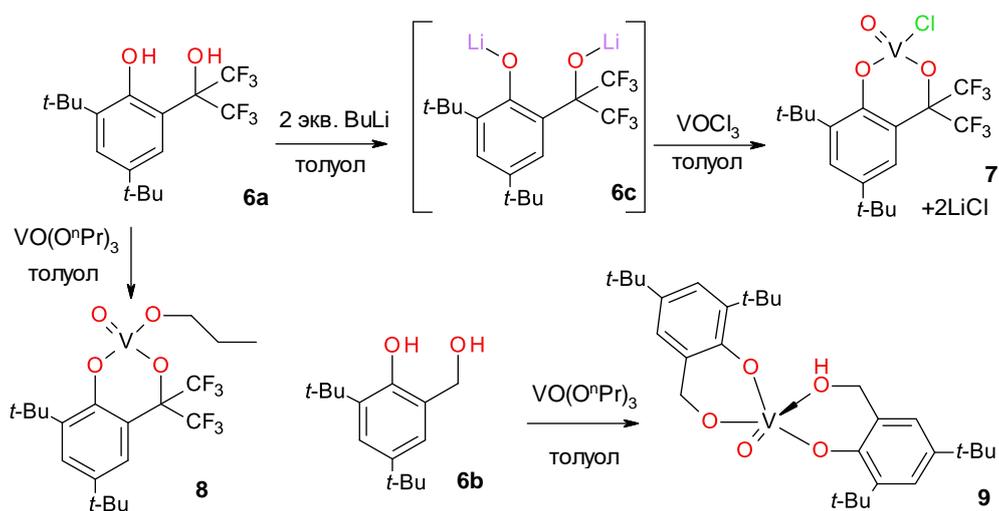
Добавка реактиваторов к катализаторам на основе соединений **2-5** приводит к формированию линейного ПЭ с меньшими молекулярными массами $M_w \leq 3.85 \times 10^5$ и более широким ММР (PDI = 3.2-44.6).

Как следует из вышерассмотренных данных, очень существенное влияние галогенидов лития и магния на каталитическую активность наблюдается в случае использования комплексных соединений ванадия **2-5**. По-видимому, наличие хлоридов магния и лития неминуемо приводит к изменению строения каталитически активных центров, а, следовательно, к изменению каталитических свойств рассматриваемых соединений (в нашем случае, к увеличению активности, и в очень редких экспериментах галогениды лития и магния не оказывают влияния на каталитические свойства).

Синтез комплексных соединений ванадия (+5) с лигандами салигенинового типа.

Для улучшения каталитических свойств ванадиевых соединений с лигандами ОО типа ТАДДОЛ был заменён на более «кислый» лиганд: 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(гидрокси-*R,R*-метил)-фенол **6a-b**, содержащий одну фенольную и одну спиртовую гидроксильные группы.

По реакции 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(гидрокси-*R,R*-метил)-фенола **6a**, где $R = CF_3$, с 2 экв. $BuLi$ была получена дилитиевая соль **6c**, а при последующей обработке $VOCl_3$ было выделено комплексное соединение **7** в смеси с хлоридом лития. Состав и строение соединения **7** были подтверждены элементным анализом и методом ИК спектроскопии ($(V=O)$ 998; $(V-O)$ 680 cm^{-1}). Следует отметить, что отделить галогенид лития от **7** оказалось еще более затруднительно, чем в случае комплекса **2**, что также, вероятнее всего, обусловлено протеканием реакцией вторичного комплексообразования.



Прямое взаимодействие 2,4-ди-*tert*-бутил-6-(1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-гидроксипропан-2-ил)фенола **6a** и $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ в растворе толуола приводит к образованию мооядерного соединения ванадия (+5) **8** с одной химически связанной пропоксидной группой. Так, в ^1H ЯМР спектре в области 5.44-5.39 м.д. проявляется характеристический мультиплет двух протонов $\text{V}-\text{OCH}_2-$ пропексо группы. В масс-спектре комплекса **8** зафиксирован ион с массой 496, соответствующей составу $\text{LV}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})$. В случае 2,4-ди-*tert*-бутил-6-(гидрокси-*N,N*-метил)-фенола **6b** образуется комплекс ванадия (+5) **9**, в котором одна из гидроксильных групп лиганда образует координационную связь с центральным атомом. Строение и состав координационного соединения **9** было подтверждено с помощью ЯМР спектроскопии (в ^1H ЯМР спектре в области 4.13 м.д. и 4.22 м.д. наблюдаются сигналы протонов $\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{V}$ и $\text{CH}_2-\text{O} \rightarrow \text{V}$, соответственно), масс-спектрометрии (m/z 536 $[\text{M}]^+$) и элементного анализа.

Каталитическая активность ванадиевых соединений с фенолоспиртовыми лигандами. Вклад галогенидов непереходных металлов в каталитическую активность, отмеченный для соединений ванадия с ТАДДОЛЬным лигандом, позволяет предположить появление аналогичного эффекта и для соединений ванадия с лигандами салигенинового ряда. Действительно, при испытании комплекса **7** в реакции полимеризации этилена в режиме «*in-situ*» (в присутствии LiCl) был отмечен заметный рост активности системы (1000 кг ПЭ/(моль V час атм) при использовании ЭТХА). Это, возможно, объясняется лучшей стабилизацией атома ванадия (+5) данным лигандом по сравнению с тетраарилдиоксоландиолом и/или более высокой устойчивостью гетеробиметаллического комплекса с хлоридом лития, о чём отмечалось выше.

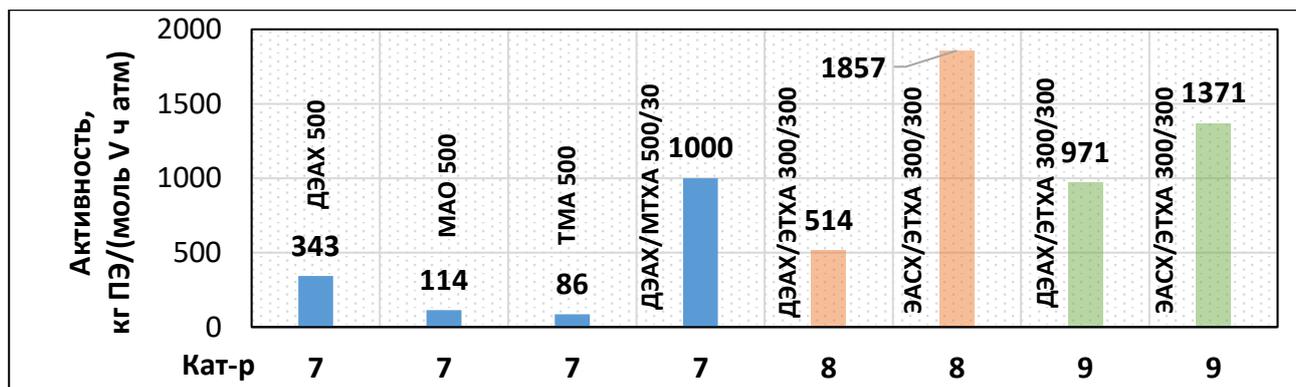
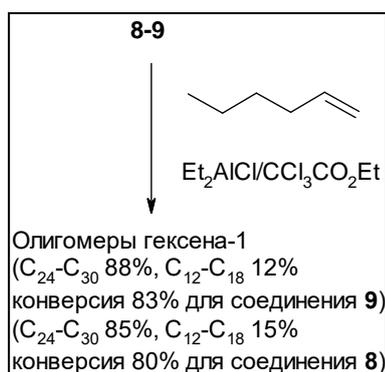


Рисунок 3. Каталитическая активность комплексов 7-9 в полимеризации этилена. Условия полимеризации: давление этилена 1.7 атм., растворитель – толуол, время полимеризации 30 мин, $C(V) = 5 \cdot 10^{-6}$ моль, температура 30 °С.

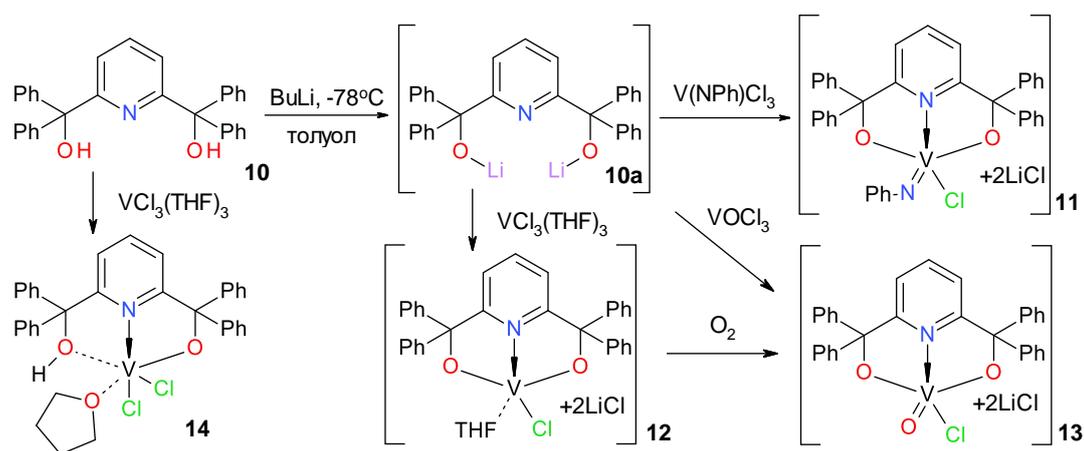


Комплексные соединений ванадия 8-9 содержат легко уходящие группы (пропанол), а также оксо-группы, которые по реакции с АОС могут формировать высокоэффективные каталитические системы. Так, в реакции полимеризация этилена при использовании в качестве активатора ЭАСХ они проявили высокую каталитическую активность ((514 – 1857 кг ПЭ)/(моль V час атм)). Поэтому они также были протестированы

в реакциях олигомеризации гексена-1. Максимальная конверсия мономера составила – 80 и 83 % для 8 и 9, соответственно. При этом основными продуктами реакции являются тетрамеры гексена-1 с незначительным содержанием димеров и тримеров.

Синтез комплексов ванадия (+3) и (+5) с пиридинным лигандом. Поскольку не исключалась возможность того, что координации ванадия с лигандами диольной природы окажется недостаточной для стабилизации атома металла и проявления выраженной каталитической активности, другим хелатирующим лигандом был выбран 2,6-бис-[гидрокси-(дифенил)-метил] пиридин 10, который содержит дополнительный «жесткий» донорный атом азота.

По реакции дилитиевой соли 10a с $V(NPh)Cl_3$, $VCl_3(THF)_3$ и $VOCl_3$ была синтезирована серия соответствующих соединений ванадия 11-13, содержащих хлорид лития. Состав и строение полученных соединений подтверждали ИК-спектроскопией (11 – (V=N) 988, (V-O) 630, (V-N) 575; 12 – (V-O) 657, (V-N) 583; 13 – (V=O) 985, (V-O) 630, (V-Cl) 450 cm^{-1}) и элементным анализом. Эти соединения, в отличие от комплексов с лигандами ОО типа, удалось достаточно легко отделить от LiCl и один из них – комплекс 13 – выделить в виде монокристаллов (рис. 4А).



По данным РСтА, в структуре **13** три донорных атома лиганда, атом хлора, ванадийный атом кислорода образуют полиэдр в виде тригональной бипирамиды. Бипирамида слегка искажена: угол O2-V1-O3 составляет 149.6(1)°. Две более длинные связи V-O практически эквиваленты (их длины - 1.808(3) Å и 1.788(2) Å для V1-O2 и V1-O3, соответственно). Двойная связь V1-O1 ожидаемо короче: 1.661(4) Å, но это значение несколько больше обычного для связей V=O (~1.60 Å). Связь V1-Cl1, наоборот, несколько короче «стандартной» - 2.186(1) Å *против* обычных ~2.3 Å.

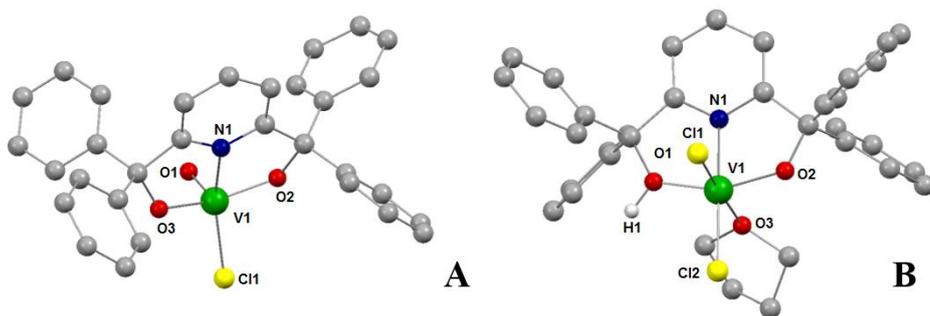
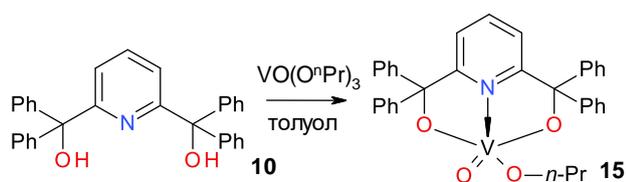


Рисунок 4А. Молекулярная структура комплекса **13**. В. Молекулярная структура комплекса **14** (по данным РСтА).

№	A	B
Пр. группа	<i>C</i> c	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	10.5834(10)	15.050(2)
<i>b</i> , Å	15.1756(10)	21.834(3)
<i>c</i> , Å	16.0379(12)	22.090(3)
α , °	90	83.905(3)
β , °	102.386(2)	70.256(3)
γ , °	90	89.896(3)
<i>R</i> ₁	0.0576;	0.1050;
<i>wR</i> ₂	0.1546	0.2432

При «прямом» взаимодействии исходного лиганда **10** и VCl₃(THF)₃ образуется протонсодержащий комплекс ванадия (+3) **14**, структура которого изображена на рисунке 4В. Координационный полиэдр в структуре этого комплекса – искажённая тетрагональная бипирамида. Хлоридные лиганды, лежащие в экваториальной плоскости, слабее связаны с атомом металла, чем в **13** (длины связей V1-Cl1 и V1-Cl2 в **14** равны 2.294(2) и 2.322(2) Å, а V1-Cl1 в **13** - 2.186(1) Å), что, впрочем, не удивительно, учитывая разный тип полиэдров в этих молекулах и более высокое значение координационного числа в **14**. Длины связей V-N в комплексах **13** и **14** близки к 2.05 Å. Согласно данным ИК спектроскопии, валентные колебания координированной гидроксильной группы в комплексе **14** претерпевают низкочастотный сдвиг по сравнению с несвязанной формой и проявляются при 3364 см⁻¹.



Реакция лиганда **10** с $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ в толуоле приводит к образованию комплекса **15**, в котором атом ванадия связан с лигандом посредством двух ковалентных связей с

атомами кислорода. Состав и строение комплекса **15** подтверждено методом ЯМР (в ^1H ЯМР спектре в области 6.05-5.94 м.д. характеристический пик двух протонов в $\text{V}-\text{OCH}_2-$), ИК ($(\text{V}=\text{O})$ 1003; $(\text{V}-\text{O})$ 700; $(\text{V}-\text{N})$ 538 cm^{-1}) и данными элементного анализа.

Каталитическая активность ванадиевых соединений с пиридинным лигандом.

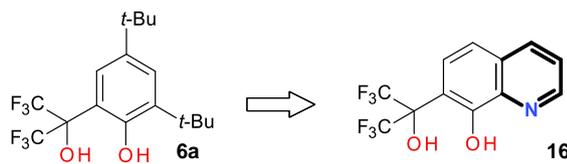
Как отмечалось выше, комплексы **11-13**, в отличие от комплексов с OO лигандами, достаточно легко отделяются от побочного продукта – LiCl , что указывает на отсутствие реакции вторичного комплексообразования между этими веществами. Согласно нашим представлениям, это должно привести к ослаблению их каталитических свойств активности в реакции полимеризации. Действительно, комплексы **11** и **13** проявили заметно меньшую каталитическую активность ((50-290 кг ПЭ/(моль V час атм) в зависимости от соотношения V/Al /реактиватор)) по сравнению с системами, содержащими лиганды диольного типа и образующие достаточно прочные комплексы с хлоридом лития (например, комплексы **3**, **5**, **7**). С другой стороны, его можно списать на недостаточную кислотность дифенилкарбинольных фрагментов в стабилизации каталитически активного центра или на какой-то другой пока неопределённый фактор. На последнее указывает очень высокая активность комплекса ванадия (+5) **15** с пропоксидной группой (1943 кг ПЭ/(моль V час атм)), также не содержащего хлоридов лития.

Комплексы **12** и **14**, в которых атом металла находится в степени окисления +3, либо не катализируют реакцию полимеризации (**14**), либо, если и катализируют (**12**), то с очень невысокой активностью даже в присутствии больших избытков АОС (<110 кг ПЭ/(моль V час атм). Однако, при добавлении реактиватора (МТХА), предположительно выполняющего функцию окислителя, активность комплекса **12** возрастает до 340 кг ПЭ/(моль V час атм).

Согласно данным ^{13}C ЯМР и ИК спектроскопии, в экспериментах с участием комплексов **11-15** был получен линейный ПЭ, при этом нерастворимый в 1,2,4-трихлорбензоле при 135 °С, что свидетельствует о высоком значении его молекулярной массы ($> 10^6$).

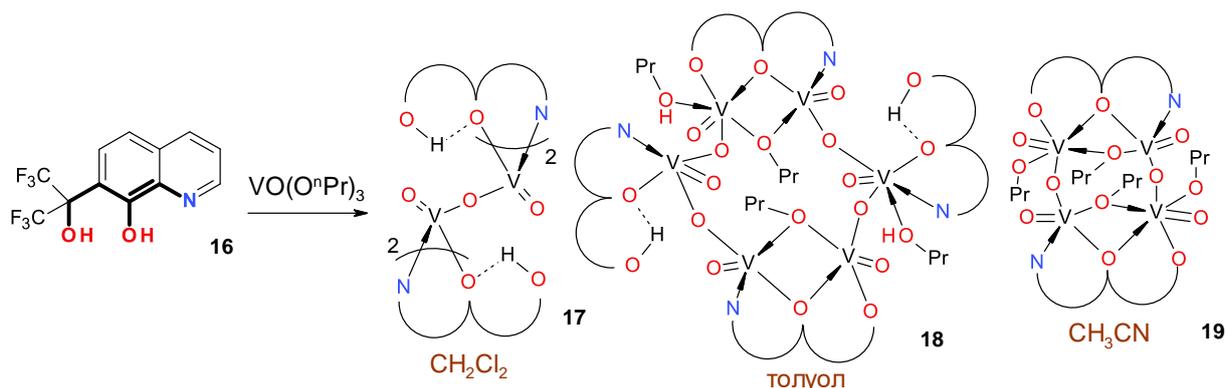
Синтез комплексных соединений ванадия с хинолиновыми лигандами OON -типа.

Следующим типом лигандов для синтеза ванадиевых комплексов был выбран $\eta^3\text{-OON-7-}$ (гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-8-гидроксихинолин **16**. Введение пиридинового кольца в структуру производного салигенина **6a** создаёт дополнительное место для координирования атомов ванадия, что в случае взаимодействия лиганда **16** с $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ приводит к

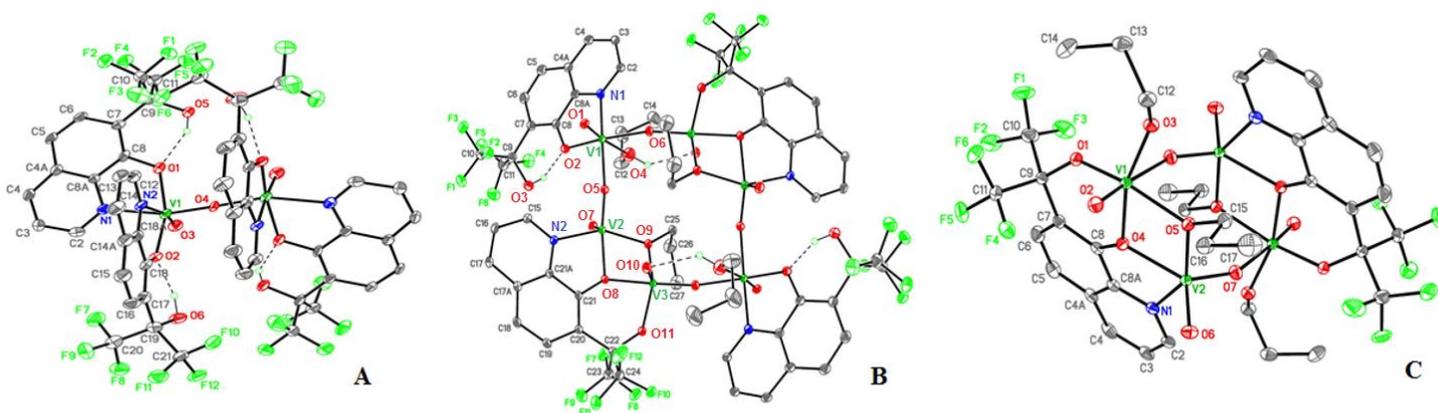


формированию полиядерных соединений. Так, при использовании в качестве растворителя хлористого метилена образуется биядерный

комплекс **17**, в котором атомы ванадия соединены через кислородный мостик (рис. 5А). Замена хлористого метилена на ацетонитрил сопровождается образованием тетраядерного комплекса состава $LV_2O_6(O^iPr)_4$ **19** (рис. 5С). Использование толуола в качестве растворителя приводит к образованию гексаядерного комплекса **18** (рис. 5В). Структура и состав комплексов **17-19** были установлены методами рентгеноструктурного анализа, ЯМР и масс-спектрологии, элементного анализа. Согласно данным РСА, в структуре соединения **18** (рис 5.В) три кристаллографически независимых полиэдра можно описать следующим образом: (1) атом ванадия V1 в ст. окисления +5 имеет искажённое октаэдрическое окружение из пяти атомов кислорода и атома азота; (2) атом ванадия V2 находится в степени окисления +4 и имеет искажённое квадратно-пирамидальное окружение из четырёх атомов кислорода и атома азота; (3) атом ванадия V3 находится в степени окисления +5 и имеет искажённое квадратно-пирамидальное окружение из пяти атомов кислорода.



Оксо-лиганды, в основном расположены на разных сторонах центрального двенадцатичленного ядра, а четырёхчленные кольца имеют предпочтительную конформацию *бабочка*. В результате транс-эффекта длина связи V1←N1 (2,105(3) Å) существенно короче, чем длина связи V1←O4 (2,369 (4) Å), что хорошо коррелирует с различием в донорных свойствах между концевыми и мостиковыми атомами кислорода. Связь V1=O1 характеризуется как двойная и её длина равна 1,595(3) Å. Остальные три связи металл-кислород - обычные ковалентные связи V—O, длина которых находится в пределах обычного диапазона 1.938(3)-1.991(3) Å.



Пр. группа	$C2/c$
$a, \text{Å}$	26.6776(3)
$b, \text{Å}$	9.8299(1)
$c, \text{Å}$	19.4676(3)
$\alpha, ^\circ$	90
$\beta, ^\circ$	100.136(1)
$\gamma, ^\circ$	90
$R_1; wR_2$	0.0588; 0.1570

Пр. группа	$P-1$
$a, \text{Å}$	10.8975(12)
$b, \text{Å}$	11.9459(13)
$c, \text{Å}$	15.7076(18)
$\alpha, ^\circ$	76.525(2)
$\beta, ^\circ$	83.727(2)
$\gamma, ^\circ$	86.896(2)
$R_1; wR_2$	0.0562; 0.1358

Пр. группа	$P2_1/n$
$a, \text{Å}$	10.0022(8)
$b, \text{Å}$	14.9230(12)
$c, \text{Å}$	15.2493(12)
$\alpha, ^\circ$	90
$\beta, ^\circ$	97.413(2)
$\gamma, ^\circ$	90
$R_1; wR_2$	0.0470; 0.1069

Рисунок 5. **А.** Молекулярная структура комплекса **17**. Штриховая линия отображает межмолекулярные O-H ... O водородные связи. На рисунке изображены только водороды гидроксильных групп. **В.** Молекулярная структура комплекса **18**. Неупорядоченные фрагменты соединения, также, как и неупорядоченная сольватная молекула толуола не изображены. Штриховая линия отображает межмолекулярные O-H ... O водородные связи. На рисунке изображены только водороды гидроксильных групп. **С.** Молекулярная структура комплекса **19**. Водородные атомы не отображены.

В искажённых V2 и V3 квадратных пирамидах в соединении **18**, терминальный оксолиганд занимает положение в вершине, а другие четыре атома образуют базисную плоскость (среднеквадратичные отклонения 0.109 и 0.095 Å, соответственно). Длины двойных связей V2=O7 (1.588(3) Å) и V3=O10 (1.601(3) Å), а также длина связи V2←N2 (2.110(3) Å) очень похожи на описанные в октаэдре V1. Интересно, что расстояния V2—O5 (1,685(3) Å) и V3—O6* (1.681(3) Å) внутри мостиковых связей V1—O5—V2 и V1—O6—V3* значительно короче расстояний V1—O5 (1.991(3) Å) и V1—O6 (1.938(3) Å). Возможно это указывает на гипервалентный характер связи атомов кислорода с атомами ванадия V2 и V3.

Из данных РСА следует, что соединение **18** представляет собой смешанновалентный комплекс, в котором 4 атома ванадия имеют степень окисления +5, а два остальных – +4. Действительно, в спектре ЭПР раствора комплекса **18** в толуоле проявляется характеристический сигнал VO (+4) (рис. 6). Хорошее экспериментальное разрешение спектра и его совпадение с рассчитанным предполагает отсутствие каких-либо обменных взаимодействий между соседними атомами металла и позволяет предположить, что диамагнитные атомы «экранированы» парамагнитными. Дополнительное дублетное расщепление наблюдается в высокополевой части спектра (рис. 6), что, по-видимому, вызвано некоторой неэквивалентностью в среде резонирующих атомов ($C_a = 41.4\%$; $g = 1.974$; $A = 9.12 \cdot 10^{-3}$, $C_b = 58.6\%$; $g = 1.959$; $A = 8.23 \cdot 10^{-3}$).

В то же время механизм восстановления атомов ванадия на стадии образования комплекса **18** остаётся не ясным. Однако известна лёгкость восстановления алкоксо

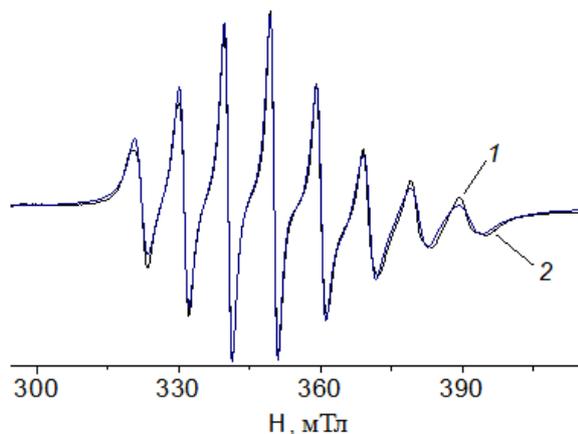


Рисунок 6. 1 – ЭПР спектр соединения **18** в толуоле при комнатной температуре, 2 – моделированный спектр.

комплексов ванадия (+5), что позволяет использовать их для окисления различных субстратов, в том числе и спиртов. Известно также, что эта реакция ускоряется в присутствии оснований. Поскольку побочным продуктом реакции лиганда **16** и $\text{VO}(\text{O}^n\text{Pr})_3$ является пропанол, а сам лиганд является основанием Льюиса, то, возможно, что именно эти факторы являются причиной появления комплекса с разновалентными атомами ванадия.

В отличие от **18**, все четыре атома ванадия в **19** находятся в степени окисления +5 (рис. 5.С). Атом ванадия V1 имеет искажённое октаэдрическое окружение, сформированное шестью атомами кислорода. Как и ожидалось, атомы мостиковых кислородов O4, O5 и O7* вследствие структурного транс-эффекта имеют транс-расположение относительно атомов кислорода O1, O3 и O2, соответственно. Связь $\text{V1}=\text{O2}$ характеризуется как двойная (1.587(2) Å), связь $\text{V1}-\text{O1}$ (1,847 (2) Å) короче, чем $\text{V1}-\mu\text{-O4}$ (2,037 (2) Å) и $\text{V1}-\mu\text{-O5}$ (1,992 (2) Å), а координационная связь $\text{V1} \leftarrow \text{O7}^*$ имеет наибольшую длину (2.386(2) Å).

Атом ванадия V2 имеет искажённое квадратно-пирамидальное окружение пятью атомами кислорода. Связи $\text{V2}=\text{O6}$ (1.611(2) Å) и $\text{V2}=\text{O7}$ (1.634(2) Å) можно характеризовать как ярко выраженные двойные. Остальные длины связей V–O и $\text{V} \leftarrow \text{N}$ сопоставимы с аналогичными длинами в комплексе **18**.

В отличии от **18** и **19** молекула биядерного комплекса **17** (рис. 5.А) расположена на оси второго порядка, проходящей через атом кислорода, связывающий два атома ванадия. Поэтому два фрагмента Quin_2VO_2 кристаллографически эквивалентны. Атом ванадия V1 находится в степени окисления +5 и имеет искажённое октаэдрическое окружение, сформированное одним атомом азота и пятью атомами кислорода. Две связи $\text{V1} \leftarrow \text{N1}$ и $\text{V1} \leftarrow \text{N2}$ (2.149(5) и 2.290(5) Å, соответственно) существенно различны. Связь $\text{V1}=\text{O3}$ характеризуется как двойная (1.594(4) Å). Мостиковая связь $\text{V1}-\text{O4}$ (1,773(1) Å) заметно короче, чем связи $\text{V1}-\text{O1}$ (1.933(4) Å) и $\text{V1}-\text{O2}$ (1.904(4) Å).

Каталитическая активность ванадиевых соединений с хинолиновыми лигандами OON-типа. Структура полученных комплексных соединений **17-19** в основном характеризуется октаэдрическим и квадратно-пирамидальным окружением центрального

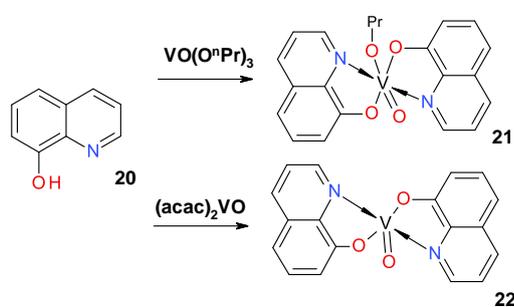
атома. При этом рассматриваемые полиэдры содержат оксо-группы и пропанол, легко заменяемые на алкильные группы путём реакции с АОС, что указывает на перспективу их использования в качестве компонентов каталитических систем в полимеризации этилена. Так, комплексы ванадия **17-19** продемонстрировали умеренную каталитическую активность в полимеризации этилена (170-1000 кг ПЭ/(моль V атм час, таблица 1). Из них максимальную активность показал прекатализатор **17**, в котором ванадий имеет одну степень окисления (+5) в то время как самую низкую эффективность демонстрирует смешанновалентный комплекс **18**.

Таблица 1. Каталитическая полимеризация этилена на комплексах ванадия **17-21**^a.

Комплекс	Активность, кг ПЭ/(моль V атм час)	Тпл, (°C)	Mw	PDI
17	1000	141.2	1.73×10^5	16.5
17^c	857	-	-	-
18	170	140.0	2.10×10^5	6.0
19	800	142.4	1.99×10^5	3.8
21	915	141.7	1.70×10^5	12.0
22	следы	-	-	-
22^b	следы	-	-	-

^aУсловия полимеризации: давление этилена 0.7 атм., время полимеризации 30 мин, $C(V) = 5 \cdot 10^{-6}$ моль, со-катализатор – 300 экв. Et_2AlCl , реактиватор – 300 экв. CCl_3COOEt , температура 30 °C, ^bБез реактиватора, ^cсо-катализатор – 600 экв. $Et_3Al_2Cl_3$.

Для оценки эффективности стабилизации ванадия лигандом **16** в качестве модельный соединений были получены оксихинолинат ванадия (+5) **21** и (+4) **22**. Каталитическая активность соединения **21** оказалась близка по значениям по сравнению с комплексом **17**, что косвенно свидетельствует о слабом влиянии перфторфенил карбинольного фрагмента. Соединение **22** на основе ванадия (+4) проявляет лишь следовую активность, как в отсутствии, так и в присутствии реактиватора. Этот факт, а также слабая активность комплекса **18** ещё раз свидетельствуют о том, что для проявления выраженных каталитических свойств необходимо использовать комплексы с атомом ванадия в ст. окисления +5.

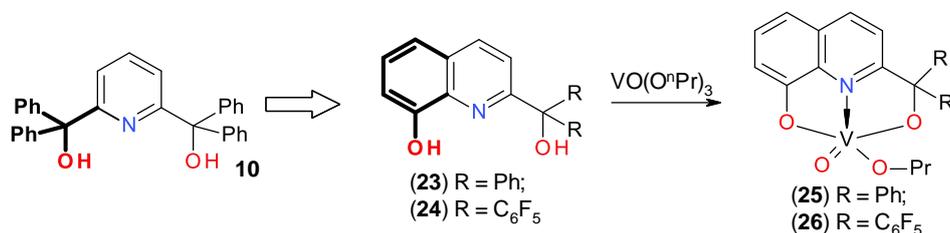


Получаемые при использовании в каталитических системах комплексные соединения **17-21** образцы полиэтиленов характеризуются невысокими значениями молекулярных масс, а коэффициенты полидисперсности PDI изменяются от 3.81 до 30. Следует отметить, что при сравнительно низких молекулярных массах ($M_w \leq 2.1 \times 10^5$)

полимеры характеризуются достаточно высокими температурами плавления (139-142 °C).

Синтез комплексных соединений ванадия с хинолиновыми лигандами ONO-типа. Другая попытка эффективной стабилизации металла в высшей степени окисления, которая

была использована в данной работе, заключалась в замене дифенилкарбинольного фрагмента в молекуле лиганда **10** на более кислый фенольный гидроксил. Подобные структуры могут быть реализованы на основе производных 8-гидроксихинолина типа **23**, **24**. При их прямом взаимодействии с $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ в толуоле были получены комплексы **25** и **26**.



Состав и строение этих соединений были подтверждены методами ЯМР (рис. 7), ИК спектроскопии (**25** – (V=O) 1000, (V-O) 695; **26** – (V=O) 995, (V-O) 691 cm^{-1}) и элементного анализа.

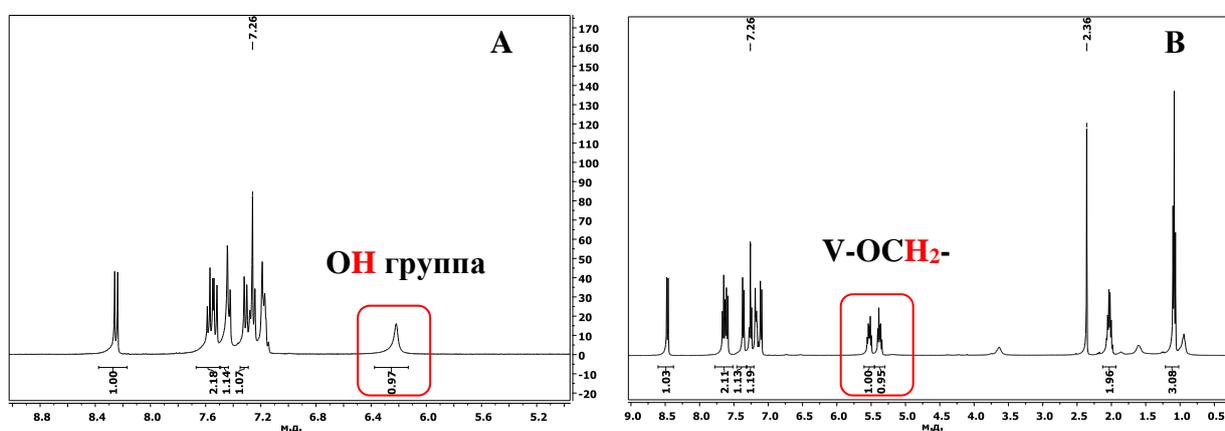
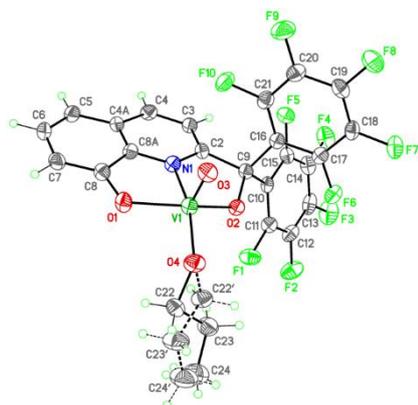


Рисунок 7. ^1H ЯМР спектр исходного лиганда **24** (A) и его комплекса ванадия (+5) **26** (B).

В ^1H ЯМР спектре (рис.7) соединения **26** уширенный синглет, соответствующий протону спиртовой группы, не проявляется. При этом в области 5.51 и 5.39 м.д. появляются два характеристических сигнала (мультиплет) двух протонов связанного с атомом ванадия пропилата, что свидетельствует об образовании связи $-\text{O}-\text{V}-\text{OCH}_2-$. Аналогичные сигналы (5.48 и 5.35 м.д.) наблюдается в ^1H ЯМР спектре комплекса **25**. Структура комплексного соединения **26** была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 8). Атом V1 ванадия в комплексе находится в степени окисления +5 и имеет искажённое квадратно-пирамидальное окружение, образованное атомами кислорода O1 и O2, атомом азота N1 оксихинолинового лиганда, оксо-лигандом O3 и атомом кислорода O4 пропоксо-группы. Терминальный оксо-лиганд занимает положение в вершине, а другие четыре атома образуют базисную плоскость, из которой атом ванадия отклоняется на 0.4820(12) Å по направлению к атому кислорода в вершине полиэдра. Связь $\text{V1}=\text{O3}$ (1.592(2) Å) имеет выраженный тип двойной. В кристалле, молекулы **26** образуют centrosymmetric димеры (невалентные взаимодействия $\text{F3}\dots\text{F3}$ (-1-x, -y, -z) 2,733(4) Å (рис.)) упакованные вдоль оси a.



Пр. групп	P-1
a, Å	7.8588(8)
b, Å	10.7505(11)
c, Å	15.9935(16)
α , °	84.280(2)
β , °	81.055(2)
γ , °	78.813(2)
R1; wR2	0.0599; 0.1258

Длины связей (Å) и углы (градусы):
 V(1)—O(1) 1.927(2), V(1)—O(2) 1.879(2),
 V(1)—O(3) 1.592(2), V(1)—O(4) 1.758(2),
 V(1)—N(1) 2.038(2),
 O(1)—V(1)—O(2) 144.06(9),
 O(1)—V(1)—O(3) 103.27(10),
 O(1)—V(1)—O(4) 96.48(10),
 O(2)—V(1)—O(3) 103.91(10),
 O(1)—V(1)—N(1) 76.79(9),
 O(2)—V(1)—N(1) 74.40(9),
 O(3)—V(1)—N(1) 103.38(10),
 O(4)—V(1)—N(1) 148.70(10).

Рисунок 8. Молекулярная структура комплекса **26**. Альтернативный вариант расположение неупорядоченной молекулы пропилового спирта изображён штриховыми линиями. Неупорядоченная сольватная молекула толуола не изображена.

Каталитическая активность ванадиевых соединений с хинолиновыми лигандами ONO-типа. При изучении каталитических свойств систем на основе комплексных соединений **25-26** было отмечено, что они даже при отсутствии хлорида лития являются наиболее эффективными в реакции полимеризации этилена среди всех рассмотренных в данной работе. Так для комплекса **25** активность достигала 1960 кг ПЭ/(моль V атм час), а для комплекса **26** 2350 кг ПЭ/(моль V атм час) (таблица 2). Отметим, что повышение температуры реакции до 70 °С сопровождается быстрой дезактивацией каталитической системы.

Образцы ПЭ, полученные на ванадиевых системах **25-26**, характеризуются высокими значениями температуры плавления (до 142.7 °С), относительно высокими молекулярными массами (M_w до 9.2×10^5) и линейной структурой цепей (по данным ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии).

Таблица 2. Каталитическая полимеризация этилена на комплексах ванадия **25-26**^a.

Комплекс	T, (°C)	Активатор Al/V экв.	Активность, кг ПЭ/(моль V атм час)	Tпл, (°C)	Mw	PDI
25	30	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ 300	Следы	-	-	-
25	30	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ 600	1960	138.7	9.12×10^5	8.2
25	30	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ 1200	1630	142.5	8.26×10^5	8.5
25	70	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ 600	960	133.3	6.21×10^5	9.9
25	30	Et ₂ AlCl 300	980	142.7	9.90×10^5	11.3
26	30	Et ₂ AlCl 300	950	138.8	-	-
26	30	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ 600	2350	141.9	1.01×10^6	10.1
26	70	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ 600	1500	138.1	8.71×10^5	11.1

^aУсловия полимеризации: давление этилена 0.7 атм., время полимеризации 30 мин, C (V) = $5 \cdot 10^{-6}$ моль, реактиватор – 300 экв. CCl₃COOEt.

Высокая продуктивность ванадиевых комплексов **25-26** позволила перейти к изучению другого процесса – сополимеризации этилена с гексен-1. Результаты испытаний приведены в таблице 3. Следует отметить, что даже при высокой концентрации со-мономера (гексена-1) – 1.6 моль/л, комплекс **26**, содержащий фторированные фрагменты,

система на основе комплекса **26** малоактивна (конверсия не более 30 %), однако, замена активатора на $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ приводит к резкому увеличению конверсии до 77 %. Образующийся продукт реакции преимущественно содержит смесь олигомеров $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ (82 %) и выше (18 %).

ВЫВОДЫ

1. Получены 17 новых координационных соединений ванадия (+3, +4, +5) с лигандами различных типов (тетраарилдиоксоландиольными, салигениновыми, пиридилными и производными 8-гидроксихинолина), состав и строение которых подтверждены современными методами физико-химического анализа, в том числе ЯМР-, ЭПР- и ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией, элементным и рентгеноструктурным анализом.
2. На примере координационных соединений ванадия с лигандом OON-типа – 7-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-8-оксихинолином обнаружена лёгкость восстановления атомов ванадия до низших степеней окисления ($\leq +4$) уже в ходе их синтеза и отмечено сильное влияние природы органического растворителя на состав, структуру и нуклеарность получаемых при этом комплексов ванадия.
3. Показано, что стабилизация степени окисления атомов ванадия(+5) в комплексах, проявляющих наибольшую активность в качестве компонентов каталитических систем, наряду с введением реактивирующих добавок, может быть достигнута, в общем случае, за счёт увеличения основности лиганда, например, путём введения в его состав ароматических фрагментов (фенолоспирты), и, в частном, за счёт дополнительного образования слабокоординированных комплексов с хлоридами лития или магния.
4. Обнаружено, что каталитические системы, сформированные на основе комплексов ванадия в присутствии побочных продуктов их синтеза - хлоридов лития или магния - (режим *in-situ*), демонстрируют существенно более высокую каталитическую активность по сравнению с системами, сформированными на основе индивидуальных комплексов ванадия (2.5 кратный рост активности).
5. Показана возможность управлять составом и строением продуктов трансформации этилена и высших олефинов (от олигомерных до сверхвысокомолекулярных и полиалкилированных аренов) посредством вариации лигандного окружения, степени окисления атома ванадия, состава активаторов и реактиватора и природы растворителя. Найдено, что в ряду изученных комплексов максимальную каталитическую активность в реакции полимеризации проявили комплексы ванадия в степени окисления +5 с 2-[гидрокси(диарил)метил]-8-гидроксихинолиновым и 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(гидрокси-R,R-метил)-фенольным лигандами (до 2350 кг ПЭ/(моль V час там)).

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включённых в перечень ВАК РФ:

1. Kurmaev D.A., **Koloso**v N.A., Gagieva S.Ch., Borissova A.O., Tuskaev V.A., Bravaya N.M., Bulychev B.M. Coordination compounds of chromium (+3) and vanadium (+3) and (+5) with 2,6-bis(diphenylhydroxymethyl)pyridyl ligand: Synthesis and study of catalytic activity in the polymerization of ethylene // *Inorganica Chimica Acta*, – 2013. – V. 396. – P. 136–143.
2. Гагиева С.Ч., **Колосов Н.А.**, Курмаев Д.А., Федянин И.В., Тускаев В.А., Булычев Б.М. Олигомеризация высших олефинов на координационных соединениях титана(+4) и ванадия(+5) с фенолоспиртовыми лигандами // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2014. – Т. 63. – № 12. – С. 2748–2750.
3. Tuskaev V.A., **Koloso**v N.A., Kurmaev D.A., Gagieva S.Ch., Khrustalev V.N., Ikonnikov N.S., N.N. Efimov, Ugolkova E.A., Minin V.V., Bulychev B.M. Vanadium (IV), (V) coordination compounds with 8-hydroxyquinoline derivative: Synthesis, structure and catalytic activity in the polymerization of ethylene // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2015. – V. 798. – № 1. – P. 393–400.
4. **Колосов Н.А.**, Тускаев В.А., Гагиева С.Ч., Полякова О.В., Сизов А.И., Булычев Б.М. Олигомеризация высших олефинов и алкилирование толуола, катализируемые комплексами 2-[гидрокси(диарил)метил]-8-гидроксихинолин-оксованадия(V) // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2016. – № 11. – С. 2757–2759.

Публикации в других изданиях:

1. Арутюнов И.А., Кулик А.В., Потапова С.Н., Светиков Д.В., Тускаев В.А., **Колосов Н.А.**, Гагиева С.Ч., Курмаев Д.А. Способ получения олигомеров альфа-олефина С₆, С₈ или С₁₀ // Патент RU2570650 (2015).
2. **Колосов Н.А.**, Курмаев Д.А., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А. Комплексные соединения ванадия (+3) и (+5) с 2,6-бис-(дифенилметанол)-пиридином в качестве катализаторов полимеризации олефинов // Всероссийская научная молодежная школа-конференция. Химия под знаком сигма: исследования, инновации, технологии. Омск. 14-22 мая 2012. Сб. тез. С. 375–376.
3. **Koloso**v N.A., Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Makhaev V.D., Bravaya N.M. Vanadium 3+ and 5+ coordination compounds with tetraaryldioxolanedimethanol in polymerization of ethylene // 25th International conference on organometallic chemistry. Lisbon. Portugal. September 2-7. 2012. PA. 117.
4. **Koloso**v N.A., Kurmaev D.A., Solovyov M.V., Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Makhaev V.D., Bulychev B.M. Titanium (+4) and vanadium (+3) and (+5) complexes with OO-type ligands as alpha-olefin catalysts // International conference "Catalysis in organic synthesis ICCOS-2012". Moscow. Russia. September 15-20. 2012. P. 130.
5. Kurmaev D.A., **Koloso**v N.A., Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Bravaya N.M., Bulychev B.M. Investigation of the catalytic of chromium 3+ and vanadium 3+ and 5+ coordination compounds with pyridil ligand in the polymerization of ethylene // 25th International conference on organometallic chemistry. Lisbon. Portugal. September 2-7. 2012. PA. 125.
6. **Колосов Н.А.**, Курмаев Д.А., Сорочкина К.Р., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Булычев Б.М. Координационные соединения ванадия (+3), (+5) и титана (+4) на основе лигандов ОО-типа как катализаторы полимеризации олефинов // «Ломоносовские чтения», секция «Химия». Москва. Химический факультет МГУ. Россия. 15-22 апреля 2013. Сб. тез. С. 8.
7. **Колосов Н.А.**, Тускаев В.А. Новые координационные соединения ванадия (+5) на основе производных 8-оксихинолина в полимеризации этилена // Шестая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры – 2014». Москва. Россия. 27-31 января 2014 года. Сб. тез. С. 379.
8. **Колосов Н.А.**, Гагиева С.Ч., Тускаев В.А. Координационные соединения ванадия (+4) и (+5) с производными оксихинолина. Изучение их каталитических свойств в полимеризации этилена // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых учёных по химии "Менделеев-2014". Санкт-Петербург. Россия. 1-4 апреля 2014. Сб. тез. С. 174.
9. **Колосов Н.А.**, Гагиева С.Ч., Тускаев В.А. Новые ванадиевые(+5) и титановые(+4) пре-катализаторы со-полимеризации этилена и гексена-1 // IV Всероссийская конференция по органической химии, XVIII Молодёжная школа-конференция по органической химии. Москва. Россия. 22-27 ноября 2015. Сб. тез. С. 163.
10. **Колосов Н.А.** Катализаторы олигомеризации гексена на основе оксихинолинов ванадия(+5) // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2016". Секция "Инновации в химии: достижения и перспективы". Москва. Россия. 11-16 апреля 2016. Сб. тез. С. 327.