

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  $\alpha$ -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, алкоксо- 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 ( $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\{\text{AlMeO}\}_n$  (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:  $\eta^2$ -OO-(4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанолом,  $\eta^2$ -OO-2,4-ди-*трет*-бутил-6-(гидрокси-R,R-метил)-фенолом (где R = H или  $\text{CF}_3$ ); 7 комплексов с лигандами ONO-типа:  $\eta^3$ -ONO-2-[гидрокси(дифенил)метил]-8-гидроксихинолином,  $\eta^3$ -ONO-2,6-бис-[гидрокси(дифенил)метил]пиридином,  $\eta^3$ -ONO-2-[гидрокси-бис(2,3,4,5,6-пентафтор-

фенил) метил]-8-гидроксихинолином; 3 комплекса с лигандом OON-типа:  $\eta^3$ -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.<sup>1</sup>

Лиганды  $\eta^3$ -ONO-2-[гидрокси(дифенил)метил]-8-гидроксихинолин и  $\eta^3$ -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

---

<sup>1</sup> 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 металлоорганической 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, проведен 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  $\alpha$ -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

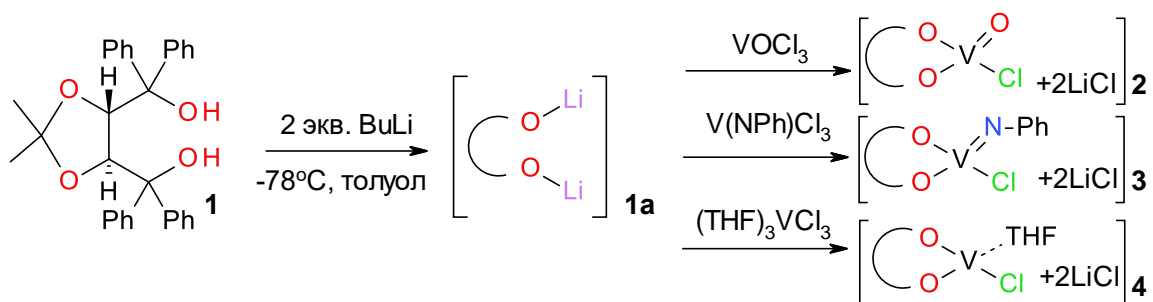
Координационные соединения ванадия, рассматриваемые в работе, представляют собой гигроскопические и нестойкие на воздухе соединения, поэтому все синтезы комплексов проводили в атмосфере аргона по стандартной технике Шленка. В качестве источников

ванадия были использованы хлористый оксованадил (+5) ( $\text{VOCl}_3$ ), хлорид фенилимидованадия (+5) ( $\text{V(NPh)Cl}_3$ ), 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 ( $\text{AlMe}_3$ ), метилалюмоксан (MAO), диэтилалюминийхлорид ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ), этилалюминийсесквихлорид ( $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ) и бинарный активатор ( $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$ ).

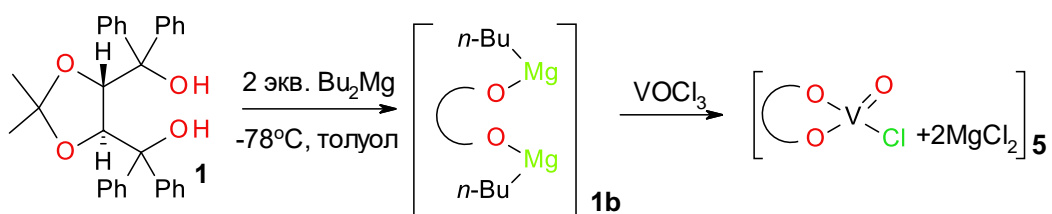
**Синтез комплексных соединений ванадия (+3) и (+5) с тетраарилдиоксоландиольным лигандом.** В настоящей работе в качестве хелатирующего лиганда ОО-типа, содержащего две спиртовые ОН группы был выбран (4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол (далее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

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



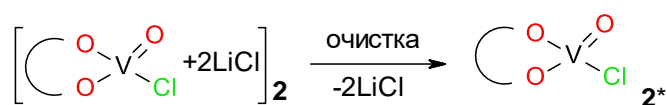
2. Металлирование лиганда **1** проведено с использованием 2 экв.  $\text{Bu}_2\text{Mg}$ . В этом случае при взаимодействии **1b** с  $\text{VOCl}_3$  получен комплекс ванадия (+5) **5**, содержащий хлорид магния.





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  $\text{cm}^{-1}$ ), указывая на ковалентное связывание ванадия с атомами кислорода (ОН) в лиганде **1** (область 650-680  $\text{cm}^{-1}$ ). 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 <sup>2-3</sup> 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  $\text{AlMe}_3$  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 ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) 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),

<sup>2</sup> 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.

<sup>3</sup> 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,  $PDI \leq 9.5$ ).

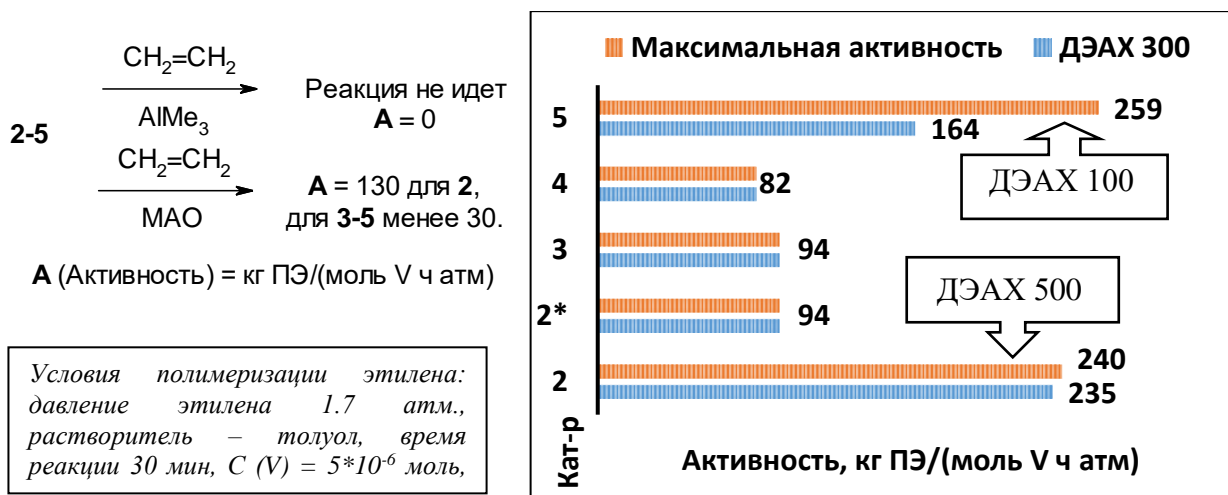


Рисунок 1. Каталитическая активность комплексов 2-5 в полимеризации этилена при активации MAO и TMA (слева) и ДЭАХ (справа).

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 ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Me}$  (МТХА),  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$  (ЭТХА)).

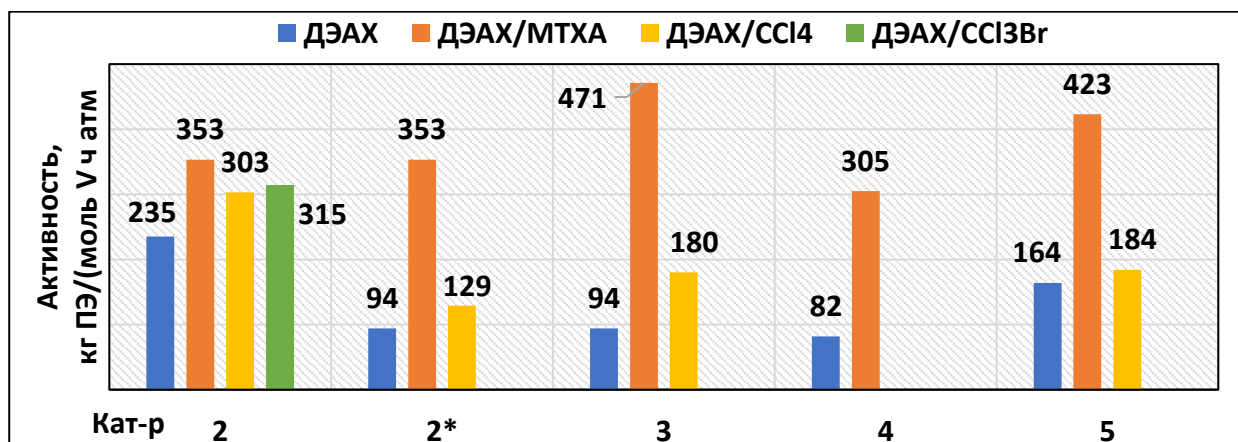


Рисунок 2. Каталитическая активность комплексов 2-5 в полимеризации этилена при использовании реактиваторов. Условия полимеризации: давление этилена 1.7 атм., растворитель – толуол, время полимеризации 30 мин,  $C(V) = 5 \cdot 10^{-6}$  моль, температура 30 °C, Al/реактиватор/V = 300/30/1.

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.

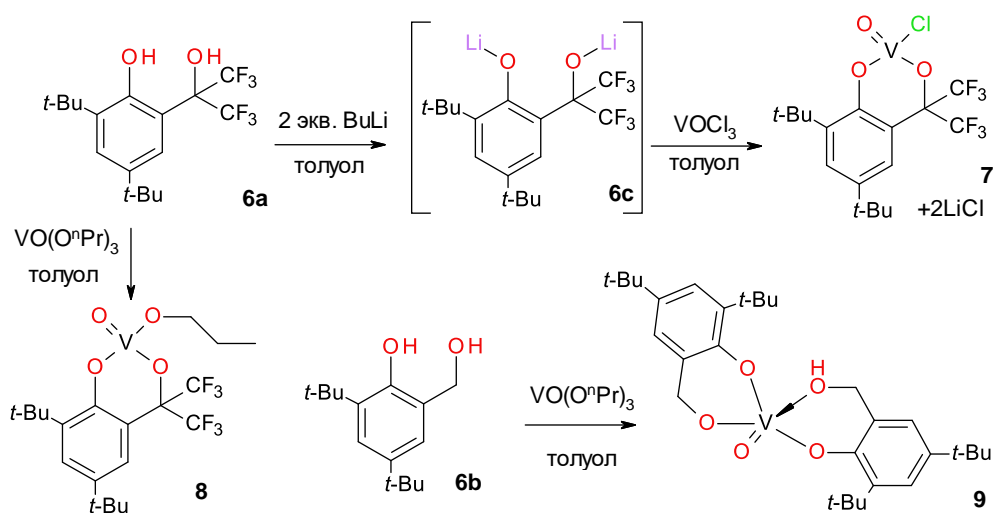
Добавка реактиваторов к катализаторам на основе соединений **2-5** приводит к формированию линейного ПЭ с меньшими молекулярными массами  $M_w \leq 3.85 \times 10^5$  и более широким ММР (PDI = 3.2-44.6).

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  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  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  $\text{LiCl}$ ) был отмечен заметный рост активности системы (1000 кг ПЭ/(моль  $\text{V}$  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.

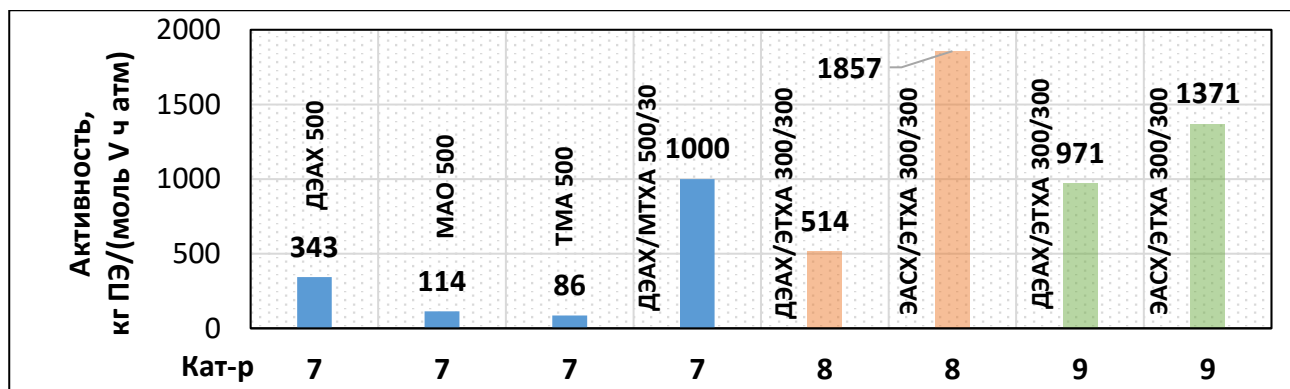
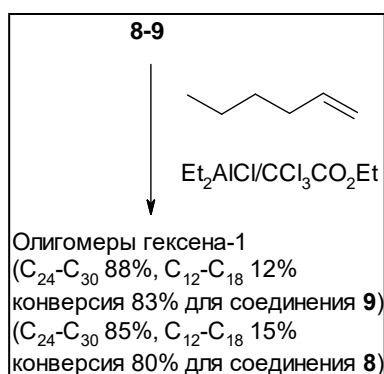


Рисунок 3. Каталитическая активность комплексов 7-9 в полимеризации этилена. Условия полимеризации: давление этилена 1.7 атм., растворитель – толуол, время полимеризации 30 мин,  $C(V) = 5 \cdot 10^{-6}$  моль, температура 30 °C.

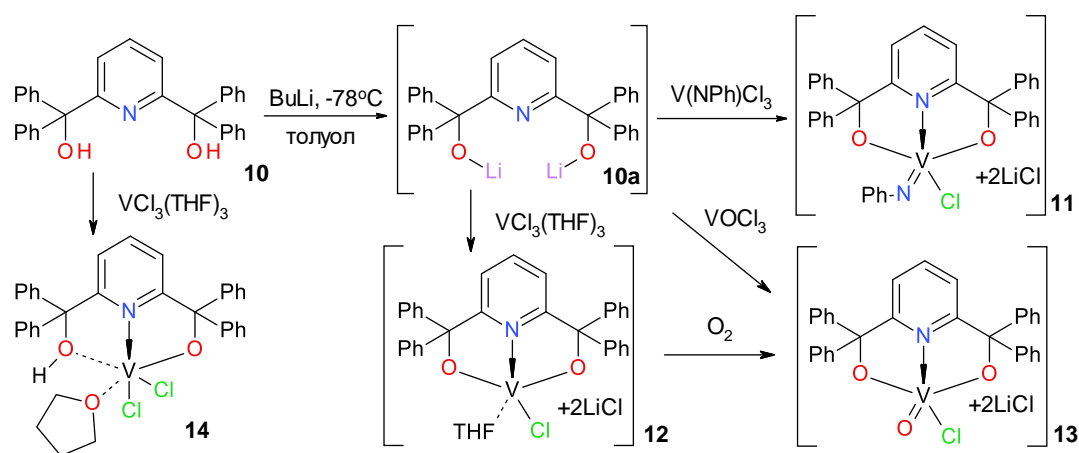


Комплексные соединений ванадия 8-9 содержат легко уходящие группы (пропанол), а также оксо-группы, которые по реакции с АОС могут формировать высокоэффективные каталитические системы. Так, в реакции полимеризация этилена при использовании в качестве активатора ЭАСХ они проявили высокую каталитическую 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.

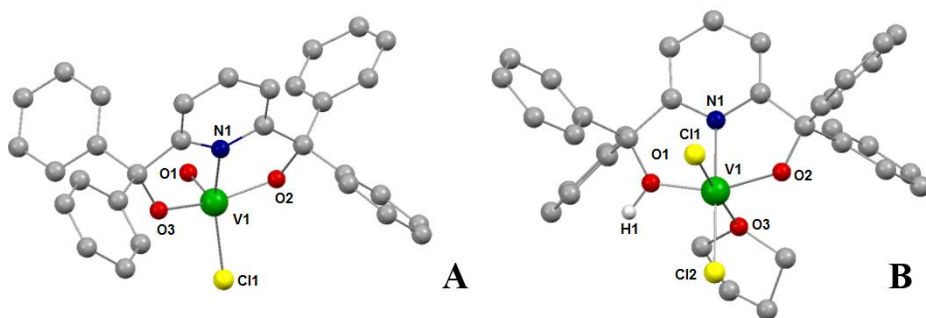
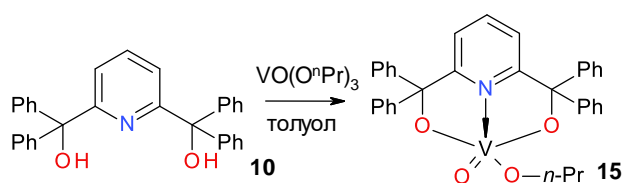


Рисунок 4А. Молекулярная структура комплекса **13**. В. Молекулярная структура комплекса **14** (по данным РСтА).

№	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)
$\alpha$ , °	90	83.905(3)
$\beta$ , °	102.386(2)	70.256(3)
$\gamma$ , °	90	89.896(3)
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0576;	0.1050;
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1546	0.2432

При «прямом» взаимодействии исходного лиганда **10** и VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> 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<sup>-1</sup>.



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  $^1\text{H}$  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  $\text{cm}^{-1}$ ) и данными элементного анализа.

#### Каталитическая активность ванадиевых соединений с пиридинным лигандом.

Как отмечалось выше, комплексы **11-13**, в отличие от комплексов с  $\text{OO}$  лигандами, достаточно легко отделяются от побочного продукта –  $\text{LiCl}$ , 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  $\text{V}/\text{Al}$ /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.

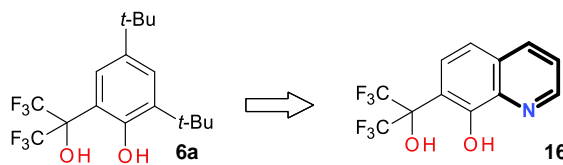
Комплексы **12** и **14**, в которых атом металла находится в степени окисления +3, либо не катализируют реакцию полимеризации (**14**), либо, если и катализируют (**12**), то с очень невысокой активностью даже в присутствии больших избытков АОС (<110 кг ПЭ/(моль V час атм). Однако, при добавлении реактиватора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

Согласно данным  $^{13}\text{C}$  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 $\text{OON}$ -типа.

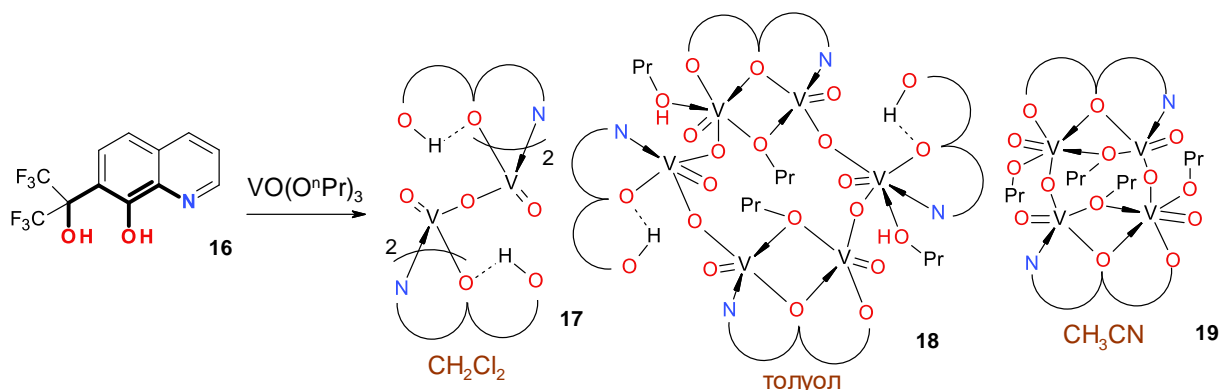
Следующим типом лигандов для синтеза ванадиевых комплексов был выбран  $\eta^3\text{-OON-7-}$  (гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-8-гидроксихинолин **16**. Введение пиридинового кольца в структуру производного салигенина **6a** создаёт дополнительное место для координирования атомов ванадия, что в случае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





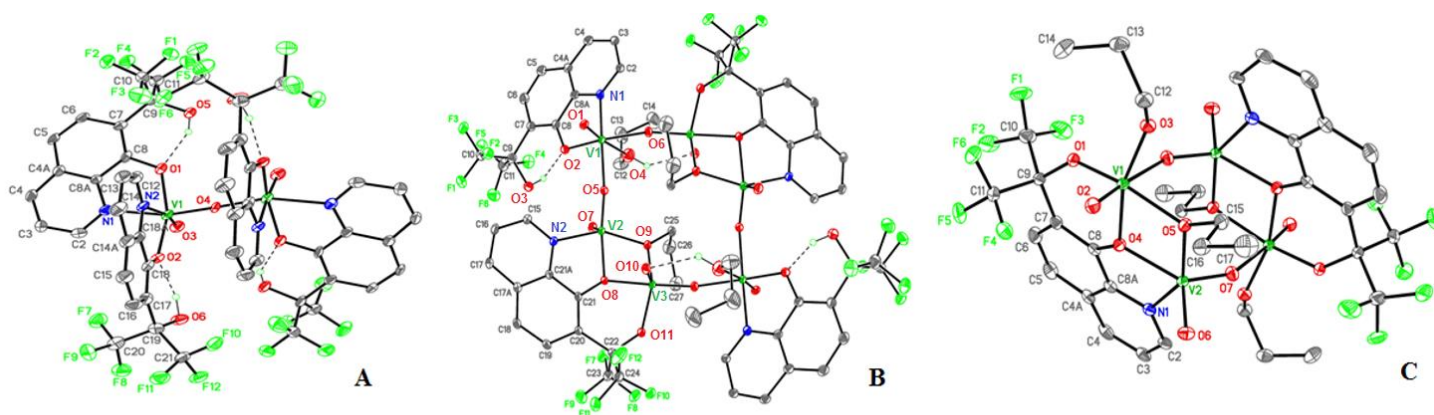
формированию полиядерных соединений. Так, при использовании в качестве растворителя хлористого метилена образуется биядерный

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

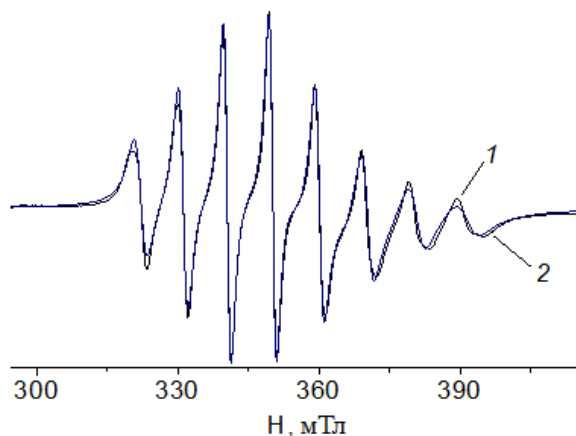


Рисунок 6. 1 – ЭПР спектр соединения **18** в толуоле при комнатной температуре, 2 – моделированный спектр.

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  $\text{Quin}_2\text{VO}_2$  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

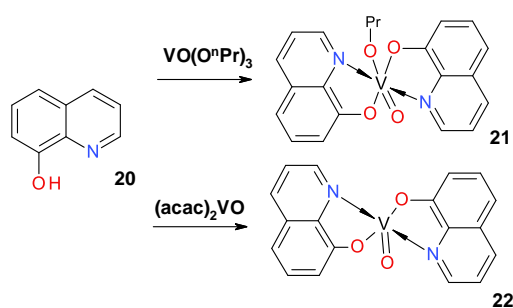
атома. При этом рассматриваемые полиэдры содержат оксо-группы и пропанол, легко заменяемые на алкильные группы путём реакции с АОС, что указывает на перспективу их использования в качестве компонентов каталитических систем в полимеризации этилена. Так, комплексы ванадия **17-19** продемонстрировали умеренную 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**<sup>a</sup>.

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

<sup>a</sup>Условия 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, <sup>b</sup>Без реактиватора, <sup>c</sup>со-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.



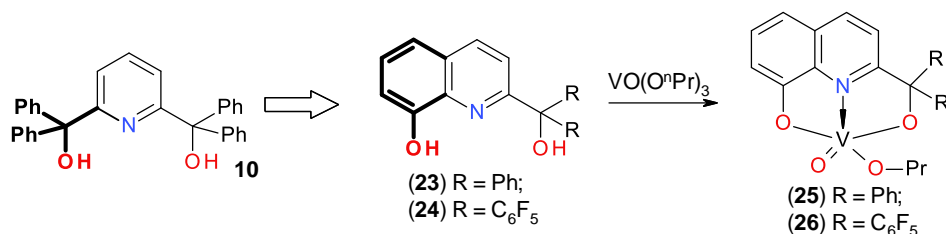
Получаемые при использовании в каталитических системах комплексные соединения **17-21** образцы полиэтиленов характеризуются невысокими значениями молекулярных масс, а коэффициенты полидисперсности PDI изменяются от 3.81 до 30. Следует отметить, что при сравнительно низких молекулярных массах ( $M_w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

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  $\text{cm}^{-1}$ ) и элементного анализа.

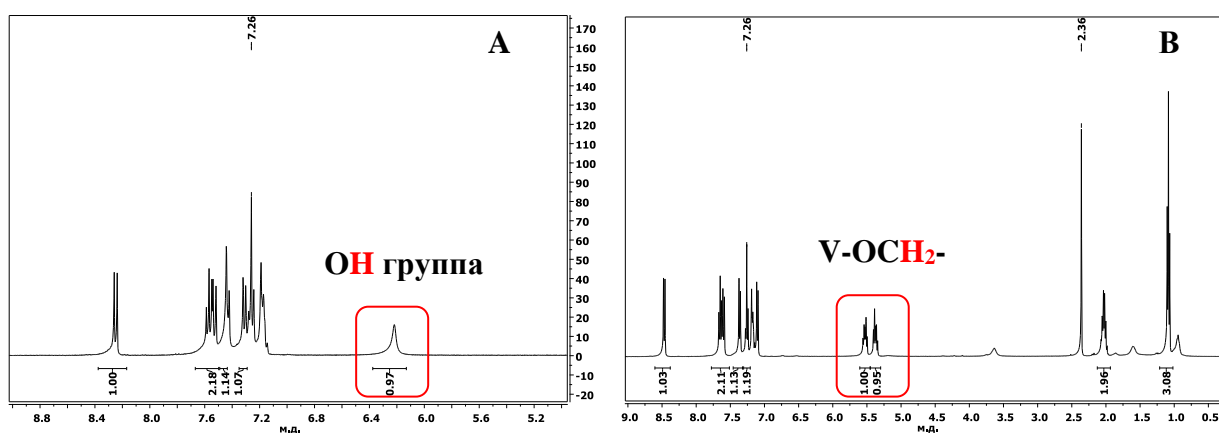
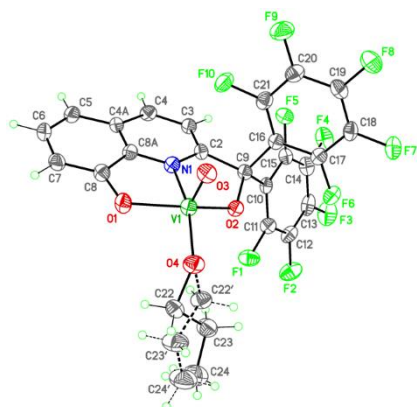


Рисунок 7.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр исходного лиганда **24** (A) и его комплекса ванадия (+5) **26** (B).

В  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  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 V1=O3 (1.592(2) Å) имеет выраженный тип двойной. В кристалле, молекулы **26** образуют centrosymmetric димеры (невалентные взаимодействия F3...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)
$\alpha$ , °	84.280(2)
$\beta$ , °	81.055(2)
$\gamma$ , °	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  $9.2 \times 10^5$ ) и линейной структурой цепей (по данным ИК- и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии).

Таблица 2. Каталитическая полимеризация этилена на комплексах ванадия **25-26**<sup>a</sup>.

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

<sup>a</sup>Условия полимеризации: давление этилена 0.7 атм., время полимеризации 30 мин, C (V) =  $5 \cdot 10^{-6}$  моль, реактиватор – 300 экв. CCl<sub>3</sub>COOEt.

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,



демонстрирует высокие результаты (активность до 1400 кг ПЭ/(моль V атм час)). Согласно данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии (рис.9), максимальная степень включения гексена-1 достигает 11.7 % в случае комплекса **26** и 8.1 % – для комплекса **25**.

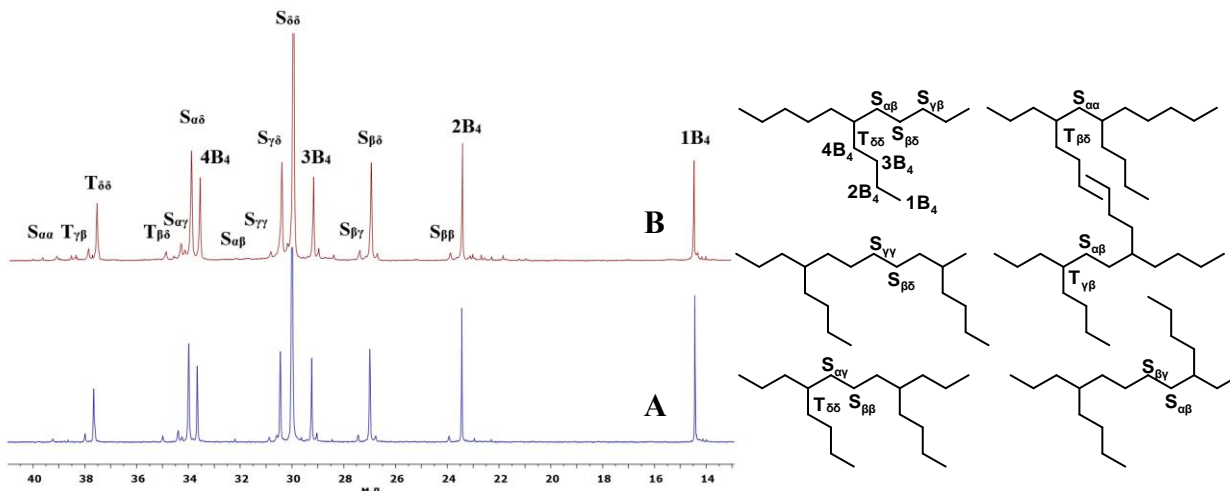


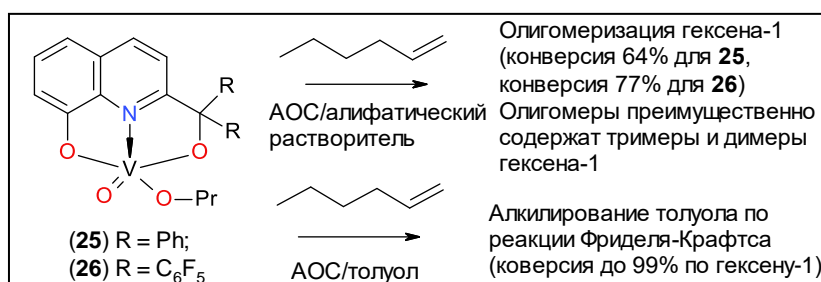
Рисунок 9.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры сополимеров, полученных на системах на основе соединений **25** (A) и **26** (B) (слева). Возможные продукты реакции сополимеризации этилена и гексена-1 (справа).

Таблица 3. Со-полимеризация этилена с гексеном-1 на комплексах ванадия **25-26**<sup>a</sup>.

Комплекс	Активатор Al/V экв.	Активность, кг ПЭ/(моль V атм час)	Тпл, (°C)	Mw	PDI	Ст. вкл. гексена, %
<b>25</b>	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> 600	1000	69.7	7.17 × 10 <sup>5</sup>	8.1	8.1
<b>26</b>	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> 600	1400	55.1	6.37 × 10 <sup>5</sup>	6.8	11.7

<sup>a</sup>Условия сополимеризации: давление этилена 0.7 атм., время полимеризации 30 мин, C (V) = 5\*10<sup>-6</sup> моль, температура 30 °C, реактиватор – 300 экв. CCl<sub>3</sub>COOEt, концентрация со-мономера - 1.6 моль/л.

Таким образом, каталитические системы на основе соединений **25-26** позволяют получать сополимеры этилена и гексена с молекулярными массами Mw ~ 7×10<sup>5</sup>, температурами плавления ~ 70 °C и степенью включения гексена-1 ~ 12 %.



Ванадиевые комплексы **25** и **26** проявили высокую эффективность в реакции олигомеризации гексена-1. Однако, по данным хромато-масс-спектроскопии и ЯМР

спектроскопии каталитические системы **25-26**/Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>/CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et/гексен-1/толуол являются эффективными катализаторам алкилирования толуола и в существенно меньшей степени катализаторами олигомеризации. Полученная в этой системе смесь преимущественно содержит изомеры гексил-, ди-гексил- и тригексилтолуолов, а также небольшое количество олигомеров гексена-1. При замене толуола на алифатический растворитель (петролейный эфир) образуются высшие олефины, содержащие смесь олигомеров гексена-1 с преобладающим содержанием димеров и тримеров. В присутствии Et<sub>2</sub>AlCl каталитическая

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 V.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 V.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 С<sub>6</sub>, С<sub>8</sub> или С<sub>10</sub> // 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 V.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 V.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.