

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

### «Каталитические системы полимеризации и олигомеризации олефинов на основе 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II)»

*Антонов Артем Артемович*

#### *Введение*

На сегодняшний день объем мирового производства полиолефинов превышает 110 млн тонн в год и имеет тенденцию к дальнейшему увеличению. Одновременно с этим возрастает и потребность в жидких олигоолефинах, которые используются в промышленности в качестве сомономеров для получения полиолефинов специальных марок (полиэтилен высокой плотности, линейный полиэтилен низкой плотности). Поэтому разработка новых высокоактивных катализаторов полимеризации и олигомеризации олефинов, позволяющих получать продукты с заданным строением и молекулярной массой, остается весьма актуальной задачей.

В настоящее время значительный интерес представляют пост-металлоценовые катализаторы полимеризации и олигомеризации олефинов на основе комплексов поздних переходных металлов (Fe, Co, Ni, Pd) с различными органическими лигандами. По сравнению с предшествующими металлоценовыми катализаторами они более устойчивы, менее оксофильны, способны вести полимеризацию олефинов с использованием более дешевых сокатализаторов и позволяют получать ранее недоступные полимерные материалы.

Комплексы никеля(II) с бидентатными и тридентатными органическими лигандами все больше привлекают внимание исследователей, поскольку направленная модификация лиганда позволяет легко оказывать влияние как на каталитическую активность данных соединений, так и на строение продуктов полимеризации и олигомеризации, а меньшая оксофильность никеля по сравнению с «ранними» переходными металлами (Ti, V, Zr, Hf) открывает перспективы использования данных комплексов в качестве катализаторов гомо- и сополимеризации олефинов, содержащих полярные группы.

#### *Цель работы*

Целью данного проекта является поиск новых высокоактивных катализаторов полимеризации и олигомеризации олефинов на основе 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II). Для реализации данной цели были сформулированы следующие основные задачи.

#### *Основные задачи*

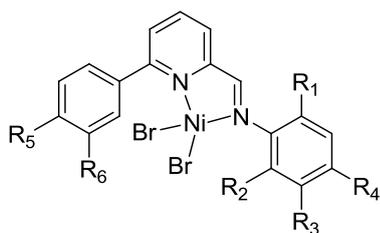
1. Синтезировать комплексы никеля(II) с 2-иминопиридиновыми лигандами, содержащими в своем составе электроноакцепторные заместители.
2. Исследовать каталитическую активность полученных комплексов никеля(II) в реакциях полимеризации и олигомеризации олефинов, выявить закономерности

влияния электронных свойств и пространственного строения лигандов на состав и строение получаемых продуктов.

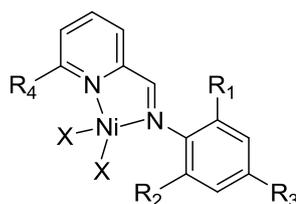
- Изучить природу предшественников активных центров и истинных интермедиатов полимеризации и олигомеризации олефинов в системах на основе 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II) методом спектроскопии ЯМР.

*Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)*

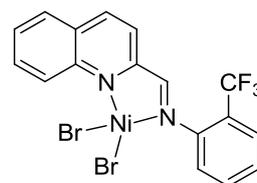
I этап: будет синтезирован ряд комплексов никеля(II) с 2-иминопиридиновыми лигандами, отличающихся природой и количеством заместителей в ароматических фрагментах.



R<sub>1</sub> = F, CF<sub>3</sub>, *i*Pr, 2-(*o*-MePh)Ph, *t*Bu, Cl  
R<sub>2</sub> = H, F, *i*Pr, Cl  
R<sub>3</sub> = H, *t*Bu  
R<sub>4</sub> = H, F, NO<sub>2</sub>  
R<sub>5</sub> = F, CN  
R<sub>6</sub> = H, CN



R<sub>1</sub> = CF<sub>3</sub>, F  
R<sub>2</sub> = H, F  
R<sub>3</sub> = H, F  
R<sub>4</sub> = H, Br, Me  
X = Cl, Br



Полученные комплексы будут охарактеризованы методами элементного и рентгеноструктурного анализа, а также при помощи спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР парамагнитных соединений.

II этап: будут исследованы каталитические свойства полученных 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II) в реакциях полимеризации и олигомеризации этилена,  $\alpha$ -олефинов, циклических олефинов. В ходе проведения экспериментов будут варьироваться параметры проведения каталитической реакции (сокатализатор, давление мономера, концентрации, температура). Будет установлена корреляция между строением лиганда, каталитической активностью комплекса и строением продуктов реакции.

Полученные продукты полимеризации и олигомеризации будут изучены методом спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C: будет определено соотношение (мольн. %) олигомеров в реакционной смеси, установлено строение полученных полимерных материалов (число разветвлений, средняя длина цепи, количество концевых групп, среднечисловая молекулярная масса). Методом гель-проникающей хроматографии будут определены среднечисловая, средневесовая, *z*-средняя молекулярные массы и индекс полидисперсности, установлен вид молекулярно-массового распределения полимеров.

III этап: методом спектроскопии ЯМР на разных ядрах (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F) будет изучена активация полученных комплексов никеля(II) металлоорганическими активаторами (MAO, AlMe<sub>3</sub>/[CPh<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]) для установления структуры активных центров, степени окисления и спинового состояния атома металла. С помощью дозированного добавления этилена будут сгенерированы истинные активные частицы с растущей полимерной цепью. Будут изучены

механизмы внедрения этилена, обрыва и переноса цепи. На основании полученных данных будут выявлены основные пути дезактивации катализатора.

*Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование*

Впервые каталитические свойства 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II), содержащих электронодонорные заместители, были изучены группой М. Leskelä в 1999 году: полученные комплексы были способны вести полимеризацию этилена с активностями от умеренных до высоких с образованием разветвленного низкомолекулярного полиэтилена [1].

Впоследствии нами было показано, что замена алкильных заместителей в ароматическом кольце иминопиридиновых лигандов на электроноакцепторные (F, CF<sub>3</sub>, Cl, Br) может приводить к резкому увеличению каталитической активности комплексов никеля(II) в реакциях полимеризации олефинов [2]. Так, бис(имино)пиридиновые комплексы никеля(II), содержащие электроноакцепторные заместители, демонстрируют недостижимую ранее каталитическую активность в полимеризации норборнена по винильному типу (до 10<sup>7</sup> г полимера\*(моль Ni)<sup>-1</sup>\*ч<sup>-1</sup>). Помимо этого, нами была продемонстрирована возможность применения метода спектроскопии ЯМР для изучения предшественников активных интермедиатов полимеризации, образующихся в каталитических системах на основе иминопиридиновых комплексов никеля(II) при взаимодействии с металлоорганическими активаторами [3].

В распоряжении имеется всё необходимое для выполнения проекта оборудование: спектрометры ЯМР Bruker Avance 400 MHz и Bruker DPX 250 MHz, спектрометр ЭПР Bruker ER-200D, высокотемпературный гель-проникающий хроматограф Waters-150, установка для изучения каталитической олиго- и полимеризации олефинов при давлении мономера 1-20 атм и температуре 20-90 °С с системой автоматической подачи и измерения расхода мономера, монокристалльный рентгеновский дифрактометр Bruker Apex Duo, газовый хроматограф Agilent 6890N, технические и аналитические весы (Radwag XA 110/X), стандартное лабораторное оборудование и химическая посуда.

*Использованная литература*

[1] Laine, T. V., Lappalainen, K., Liimatta, J., Aitola, E., Lofgren, B., Leskela, M. «Polymerization of ethylene with new diimine complexes of late transition metals» // Macromol. Rapid. Commun. – 1999. – V. 20. – P. 487-491.

[2] Antonov, A. A., Semikolenova, N. V., Zakharov, V. A., Zhang, W., Wang, Y., Sun, W.-H., Talsi, E. P., Bryliakov, K. P. «Vinyl Polymerization of Norbornene on Nickel Complexes with Bis(imino)pyridine Ligands Containing Electron-Withdrawing Groups» // Organometallics – 2012. – V. 31. – P. 1143-1149.

[3] Antonov, A. A., Samsonenko, D. G., Talsi, E. P., Bryliakov, K. P. «Formation of Cationic Intermediates upon the Activation of Bis(imino)pyridine Nickel Catalysts»// Organometallics – 2013. – V. 32. – P. 2187-2191.