

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. Ломоносова  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра химической технологии и новых материалов  
Лаборатория химии высоких давлений



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**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия  
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

**Научные руководители:**  
кандидат химических наук, доцент  
Гагиева Светлана Черменовна  
кандидат фармацевтических наук, доцент  
Тускаев Владислав Алиханович

Москва 2017

## Оглавление

Введение .....	4
Обзор литературы .....	10
1. Классические циглеровские ванадийсодержащие каталитические системы. ....	10
2. Металлоценовые каталитические системы на основе ванадия.....	10
3. Пост-металлоценовые ванадиевые каталитические системы. ....	12
3.1. Ванадиевые комплексы на основе ацетилацетонатов и $\beta$ -дикетонатов. ....	12
3.2. Комплексные соединения ванадия с лигандами OO, OOO, OOOO-типа.....	13
3.2.1. Каликсареновые и фенолятные комплексы ванадия.....	13
3.2.2. Комплексные соединения имидованадия с фенольными лигандами.....	16
3.2.3. Комплекс ванадия с лигандом OOO-типа. ....	19
3.3. Комплексные соединения ванадия с лигандами NN, NNN-типа. ....	19
3.3.1. Комплексы ванадия с бис-(имино)-пиридилными лигандами.....	19
3.3.2. Соединения ванадия на основе дииминов, имидазолов и бензоимидазолов...21	
3.3.3. Бис-амидные комплексы ванадия. ....	21
3.3.4. Амидинатные комплексы ванадия. ....	22
3.3.5. Азотсодержащие комплексные соединения ванадия со связью C-V. ....	23
3.3.6. Комплексы ванадия с иминопиррольными лигандами.....	24
3.3.7. Комплексы имидованадия с азотсодержащими лигандами. ....	25
3.4. Комплексы ванадия с феноксииминными и другими лигандами O,N-типа. ....	28
3.5. Аминофенолятные комплексы ванадия.....	36
3.6. Комплексы ванадия с хинолиновыми лигандами.....	40
3.7. Комплексы ванадия с S-содержащими лигандами.....	40
3.8. Комплексы ванадия с другими лигандами. ....	43
4. Каталитически активная степень окисления ванадия в реакциях полимеризации $\alpha$ -олефинов.....	43
Выводы из обзора литературы.....	45
Экспериментальная часть .....	48
Синтез лигандов.....	50
Синтез комплексов. ....	54
Обсуждение результатов .....	64
5.1. Синтез комплексных соединений ванадия (+3) и (+5) с тетраарилдиоксоландиольным лигандом. ....	65
5.2. Каталитическая активность координационных соединений ванадия с тетраарилдиоксоландиольным лигандом в полимеризации этилена.....	68

5.3. Модифицирующий эффект безводных галогенидов магния и лития на каталитическую активность координационных соединений ванадия с тетраарилдиоксоландиольным лигандом.....	71
5.4. Синтез комплексных соединений ванадия (+5) с фенолоспиртовыми лигандами.	73
5.5. Каталитическая активность ванадиевых соединений с фенолоспиртовыми лигандами в реакции полимеризации этилена. ....	75
5.6. Каталитическая олигомеризация гексена-1 на комплексах ванадия с фенолоспиртовыми лигандами. ....	76
5.7. Синтез комплексов ванадия (+3) и (+5) с пиридилным лигандом ONO-типа.....	77
5.8. Каталитическая полимеризация этилена на комплексах ванадия с пиридилным лигандом ONO-типа. ....	80
5.9. Синтез комплексных соединений ванадия (+5) с хинолиновым лигандом OON-типа.....	83
5.10. Каталитическая полимеризация на комплексах ванадия (+4) и (+5) с хинолиновыми лигандами OON-типа. ....	90
5.11. Синтез комплексных соединений ванадия (+5) с хинолиновыми лигандами ONO-типа. ....	92
5.12. Каталитическая активность ванадиевых соединений (+5) с хинолиновыми лигандами ONO-типа. ....	99
5.13. Каталитическая олигомеризация гексена-1 на хинолиновых комплексах ванадия (+5).....	102
Выводы.....	105
Список Литературы .....	106

## Введение

**Актуальность и степень разработанности темы.** Каталитическая полимеризация олефинов – это одна из наиболее интенсивно изучаемых синтетических реакций последнего пятидесятилетия [1–8]. Такое внимание вызвано стремительно развивающимся рынком потребления полиолефинов, являющихся наиболее востребованными синтетическими макромолекулами. В настоящее время их мировое производство превышает 140 миллионов тонн в год [9]. Основную долю промышленного производства полиолефинов составляют полипропилен (ПП) и полиэтилен (ПЭ). За исключением ПЭ низкой плотности, который получают радикальной полимеризацией в жестких условиях при высоком давлении и температуре, все остальные полимеры этого ряда синтезируют методами каталитической полимеризации мономеров. В настоящее время большую часть ПЭ и ПП синтезируют с использованием гетерогенных мультицентровых катализаторов Циглера-Натта, представляющих собой сложные системы, содержащие соединения титана или ванадия (например,  $TiCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VCl_4$  и т.д.), активаторы или сокатализаторы (кислоты Льюиса – триметилалюминий ( $AlMe_3$ ), триизобутилалюминий ( $Al^iBu_3$ ) и т.п.), внутренние и внешние доноры (органические соединения различного состава), а также минеральный носитель, обычно хлорид магния. Тем не менее, в последнее десятилетие наблюдается повышенный спрос промышленности на одноцентровые катализаторы полимеризации олефинов, которые позволяют осуществлять контроль за различными свойствами получаемых полимеров, таких как микроструктура, молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение, температуры стеклования и плавления и т.п. Например, в 2009 году четверть мирового производства линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП, около 5 млн. тонн), а также полиэтилена высокой плотности (ПЭВП, около 3 млн. тонн) и 1 млн. тонн полипропиленовых каучуков были синтезированы с использованием в технологии одноцентровых катализаторов [10]. Из них большая часть относится к т.н. металлоценовым катализаторам, содержащим циклопентадиенильные фрагменты (сэндвичевые или полусэндвичевые комплексы с «заданной геометрией») и, пока существенно меньшая, к пост-металлоценовым каталитическим системам, в состав которых входят координационные комплексы ряда переходных металлов [11]. Следует, однако, отметить, что эпоха металлоценовой тематики в химии полиолефинов, начавшаяся в 1979 г., в настоящее время близка к завершению. Прежде всего, это обусловлено экономическими причинами – чрезвычайно трудоемким синтезом этих соединений и необходимостью использовать для их активации такие дорогостоящие

сокатализаторы, как полиметилалюмоксан (МАО) или т.н. «слабокоординирующие основания» - производные перфторфенилбората. Кроме того, ассортимент металлоценов, хотя и достаточно широк, но все же ограничен тремя базовыми лигандами одной природы – циклопентадиеном, инденом и флуореном, их вариациями и функционализированными производными, и четырьмя атомами металлов (Ti, Zr, Hf, V). В этом отношении катализаторы пост-металлоценового ряда, заявившие о себе существенно позже (1995-2000 гг.) [12–15], 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. А отсюда широчайший набор получаемых с их участием полимеров с самыми разнообразными свойствами. Тем не менее, интерес к пост-металлоценовым каталитическим системам со стороны промышленности все еще остается невысоким. Гораздо большее внимание уделяется научным исследованиям в области каталитической полимеризации олефинов.

В подавляющем числе публикаций, посвященных пост-металлоценовому катализу полимеризации этилена и высших олефинов, рассматриваются системы на основе металлов 4, 8, 9 и 10 групп [16–26]. Существенно меньше работ посвящено использованию соединений на основе металлов 3 группы [27,28] и координационных соединений на основе металлов 5 группы (ванадия [29–31]), хотя каталитические свойства систем с их участием выглядят довольно многообещающе. Несмотря на тот факт, что эффективность комплексных соединений ванадия практически на порядок ниже, чем у соединений на основе металлов 4-ой группы, уникальность полимеров, получаемых на таких системах, делает их незаменимыми в производстве синтетических каучуков и эластомеров. Помимо этого, огромный научный и практический интерес представляет возможность использования ванадиевых соединений в синтезе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с узким молекулярно-массовым распределением, а также сополимеров этилена с высшими, циклическими, а в некоторых случаях и с полярными олефинами.

Основная проблема, связанная с использованием катализаторов на основе ванадия, заключается в том, что металл в составе активного центра каталитической системы во время проведения полимеризации может менять свою степень окисления в пределах от +5 до +2, в результате чего происходит неминуемое изменение состава и строения активных центров и, как следствие, резко снижается активность системы вплоть до полного прекращения процесса образования полимера. Один из возможных путей решения данной проблемы – окисление центрального атома, «реанимирующее» активные центры, путем

добавления реактиваторов (промоутеров). Например, при образовании неактивных каталитических центров ванадия (+2) введение гексахлорциклопентадиена [32] или этилового эфира трихлоруксусной кислоты [33] позволяет добиться роста активности системы и стабильной кинетики поглощения и полимеризации этилена. Этот факт свидетельствует об окислении атомов ванадия (2+) до высших степеней, значения которых в составе активного центра до настоящего времени являются предметом дискуссии [29–31].

Многочисленность работ по этому направлению позволяет сделать некоторые обобщения относительно составов и структур координационных соединений, которые могут быть использованы в качестве прекатализаторов. 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, алкокси- 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 все эти требования могут быть подтверждены 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.

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 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.

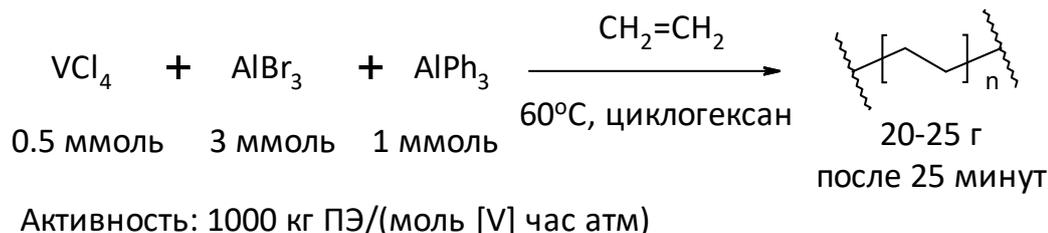
**Личный вклад автора.** Автором самостоятельно был осуществлён подбор и анализ литературных данных по тематике диссертационной работы, проведен синтез лигандов и комплексных соединений ванадия, подготовлены образцы для ЯМР, ЭПР, ИК и масс-спектроскопических исследований, выращены монокристаллы 6 соединений 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.

## Обзор литературы

### 1. Классические циглеровские ванадийсодержащие каталитические системы.

Классические циглеровские каталитические системы, содержащие  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VCl}_3$ , а в качестве активаторов –  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 - \text{AlPh}_3$ ,  $\text{Al}^t\text{Bu}_3$ ,  $\text{SnPh}_4$ , проявляют относительно высокую активность в полимеризации этилена. Так, в работе Кэррика в 1958 году было показано [34], что система  $\text{VCl}_4 - \text{AlBr}_3 - \text{AlPh}_3$  катализирует процесс полимеризации этилена с высокой активностью:



Примерно в то же время обнаружена способность системы  $\text{VCl}_4 - \text{Et}_2\text{AlCl}$ –анизол катализировать образование синдиотактического полипропилена [35,36] и аморфного этилен – пропиленового сополимера [37,38]. В дальнейшем получение этилен/пропиленовых сополимеров стало основой для получения синтетических каучуков (тройной сополимер состава этилен/пропилен/диен) [39].

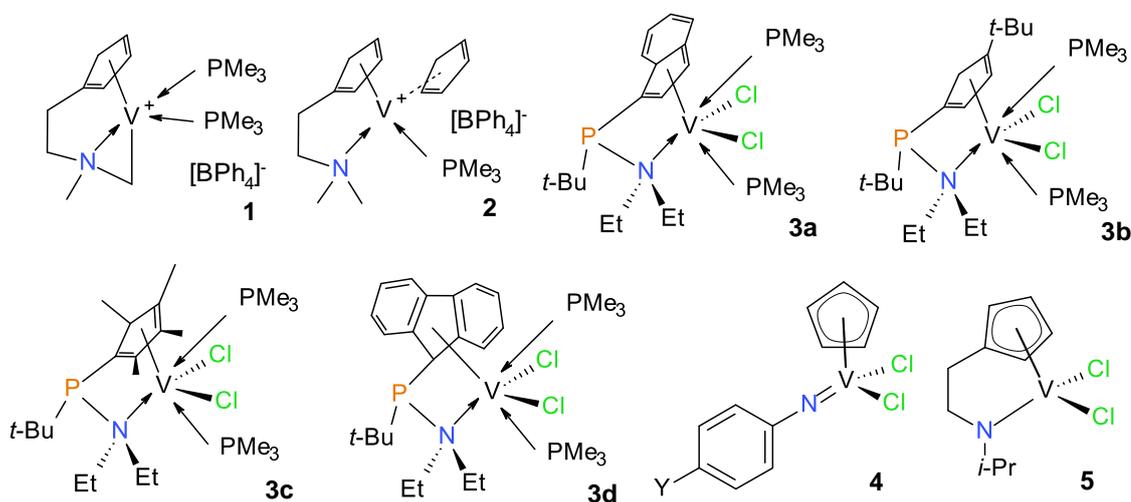
Следует, однако, отметить, что несмотря на все достоинства катализаторов Циглера-Натта, в том числе и ванадийсодержащих, область их применения фактически ограничена процессами и превращениями, происходящими с низшими и неполярными мономерами.

### 2. Металлоценовые каталитические системы на основе ванадия.

Дальнейшее развитие этой области катализа привело к появлению металлоценовых комплексов на основе металлов 4-ой группы, которые в сочетании с активаторами – кислотами Льюиса (метилалюмоксаном (MAO), фторарильными соединениями бора и рядом других) оказались весьма эффективными катализаторами полимеризации олефинов [40–42]. Для металлоценовых каталитических систем характерны катионная природа активных центров и определяющая роль геометрического окружения атома металла в образовании той или иной структуры полимера [43–45]. Высокая эффективность каталитических систем металлоценового ряда, способность вести процессы сополимеризации этилена с высшими олефинами, возможность контроля физико-химических параметров получаемых полимеров (молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение и др.), способствовали их внедрению в промышленное

производство в 1990-х годах, получившее название «металлоценовая революция» [10,11]. Однако, ряд недостатков, а именно: труднодоступность, необходимость применения весьма значительных количеств дорогих активаторов, невозможность использования для синтеза сополимеров с функционализированными олефинами привели к тому, что к настоящему времени масштаб промышленного использования металлоценовых катализаторов оказался ниже прогнозируемого.

Комплексы ванадия с циклопентадиенильными лигандами оказались менее интересным в процессах со- и полимеризации олефинов. Так, катионные комплексы ванадия(+3), (**1** или **2**) не активны в реакции полимеризации этилена в присутствии изобутилалюмоксана, возможно, из-за присутствия в составе молекулы сильно координирующего лиганда – триметилфосфина, который затрудняет процесс получения полиэтилена [46].



Комплексы ванадия (+3) (**3a-d**), содержащие помимо Cp – лиганда аминокфосфинильный лиганд, в присутствии полиметилалюмоксана (МАО) проявили относительно низкую каталитическую активность (13-50 кг ПЭ/(моль V час атм)) [47].

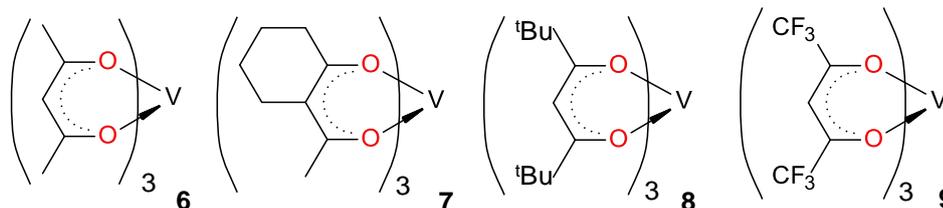
Гибсон и сотр. описали [48,49] метод синтеза и каталитические свойства пре-катализатора **4** [ $\text{CpV}(\text{N-4-MeC}_6\text{H}_3)\text{Cl}_2$ ], который при обработке диэтилалюминийхлоридом (ДЭАХ) или МАО показал очень слабую активность в полимеризации этилена (25°C, 1 атм, толуол, 15 (ДЭАХ) и 27 (МАО) кг ПЭ/(моль V час атм)). Сведений о молекулярных массах и ММР в работе не приводится, при этом дезактивация каталитической системы объясняется образованием неактивных биядерных комплексов ванадия [50]. При закреплении комплекса **4** на полистироле активность системы уменьшается до 7.7 (ДЭАХ) и 8.1 (МАО) кг ПЭ/(моль V час атм); в ходе реакции наблюдается образование высокомолекулярного полиэтилена ( $M_w = 1.9 \cdot 10^6$ ) [51]. Комплекс ванадия (+4) **5** в реакции полимеризации этилена также проявил низкую каталитическую активность [52].

### 3. Пост-металлоценовые ванадиевые каталитические системы.

В конце 90-х годов усилился интерес к созданию катализаторов полимеризации нового типа – неметаллоценовых (или, в соответствии с хронологией их появления, пост-металлоценовых). Этот интерес обусловлен легкостью модификации и “настройки” комплексов на получение конкретного полиолефина и в ряде случаев высочайшей их эффективностью сравнимой с эффективностью систем на основе металлоценов. Для перевода пост-металлоценовых катализаторов в активную форму также необходимы сокатализаторы – кислоты Льюиса, способные генерировать из пре-катализатора активные центры, обладающие достаточным сродством к олефину.

#### 3.1. Ванадиевые комплексы на основе ацетилацетонатов и $\beta$ -дикетонатов.

Исторически ванадиевые катализаторы с участием ацетилацетонатных и  $\beta$ -дикетонатных лигандов являются первыми среди катализаторов рассматриваемого типа. Так, соединение на основе  $V(acac)_3$  (**6**) в присутствии  $Et_2AlCl$  полимеризует пропилен при низких температурах (до  $-65^\circ C$ ), в режиме “живой» полимеризации [53]. Полимер характеризуется синдиотактическим строением и узким ММР ( $M_w/M_n = 1.05-1.20$ ).



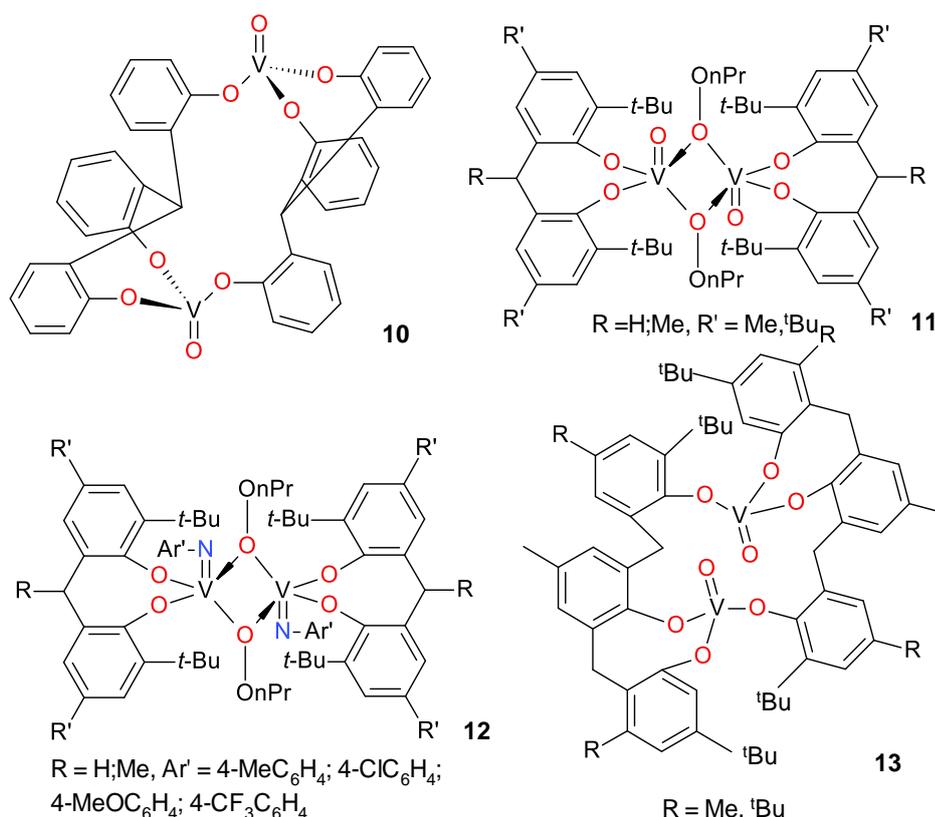
Сополимеризацию этилена с пропиленом (СПЭП) проводили на каталитических системах (**6-9**) с сокатализатором  $Et_2AlCl$  или  $Et_2AlCl \cdot EtAlCl_2$  ( $Al/V=40$ ) и реактиватором – этилтрихлорацетатом ( $Cl_3CCO_2Et/V=4/1$ , далее ЭТХА с невыясненным до настоящего времени механизмом действия) [54]. Максимальные активности комплексов, активированных ДЭАХ составили: **6** – 1988, **7** – 2336, **8** – 1492 и **9** – 1600 кг СПЭП/(моль V час атм). Во всех случаях средневесовая молекулярная масса сополимера увеличивалась в случае использования  $Et_2AlCl \cdot EtAlCl_2$ , но при этом содержание полиэтилена в сополимере (примерно 57 %) и отношение  $M_w/M_n$  (примерно 2.3) практически не изменялись.

Эффект заместителя в комплексах ванадия (**6-9**) был исследован при полимеризации этилена в присутствии полиметилалюмоксана ( $Al/V=100$ ). Однако широкое ММР образующегося полимера ( $M_w/M_n = 4.9-264.5$ ) делает невозможным процесс выявления этих закономерностей [55].

## 3.2. Комплексные соединения ванадия с лигандами ОО-, ООО-, ОООО-типа.

### 3.2.1. Каликсареновые и фенолятные комплексы ванадия.

Ванадилсодержащий пре-катализатор **10** был получен по реакции тетрадентатного лиганда с пропоксиванадилем  $[\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$  [56]. Комплекс **10** при добавлении ДЭАХ и ЭТХА демонстрирует очень высокие активности до 62000 кг ПЭ/(моль V час атм), (давление этилена 1 атм, 0.2 мкмоль пре-катализатора, 80°C, 0.5 ммоль  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ , 0.5 ммоль  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$ , 15 минут, 250 мл толуола). При проведении со-полимеризации этилена с пропиленом активность снижается до 6000 кг СПЭП/(моль V час атм).



В таблице 1 приведены данные по полимеризации этилена в присутствии ДЭАХ и ЭТХА в качестве реактиватора на пре-катализаторах (**10-19**), содержащих хелатные лиганды ОО-, ООО- и ОООО-типа [57]. Комплексы **11** и **13** получают по реакции алкоксида ванадия ( $\text{VO}(\text{OPr})_3$ ) с соответствующим ди- и трифенолами [58]. Трифенолятный комплекс **13** показывает более высокую активность, чем бифенолятный аналог **11**. Отмечено, что добавление реактиватора приводит к повышению каталитической активности системы и ее термической стабильности. Для выявления роли стерических и электронных эффектов на каталитическую активность, оксо-группа центрального атома была заменена на изоэлектронную имидо-группу **12** [59]. При

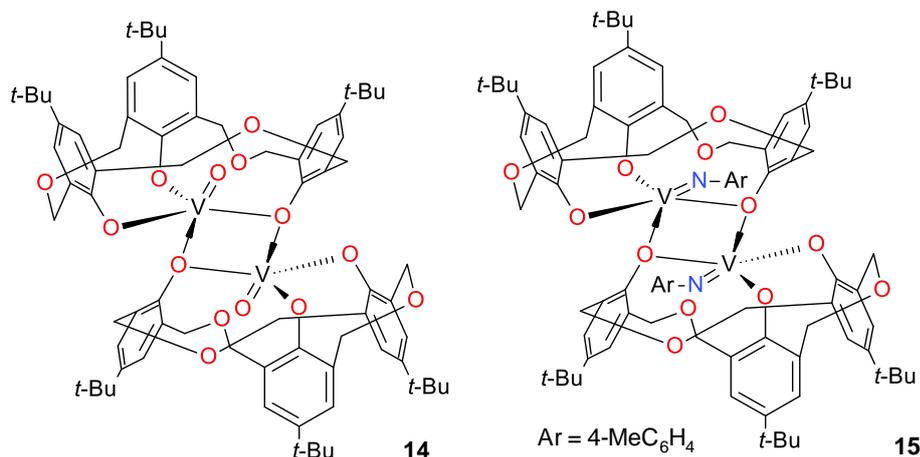
одинаковых условиях эта модификация привела к более высокой эффективности каталитической системы.

Таблица 1. Каталитические активности комплексов (10-18) с использованием диэтилалюминийхлорида в качестве со-катализатора <sup>a</sup>.

Комплекс (мкмоль)	T, °C	Al/V	Активность <sup>b</sup>	Mw, 10 <sup>-4</sup>	PDI
<b>10</b> (0.2)	80	2500	62000	-	-
<b>11</b> (R=H, R'=Me) (0,1) <sup>c</sup>	88	150000	300000	-	-
<b>11</b> (R=H, R'=Me) (0,1) <sup>d</sup>	55	1500	35000	-	-
<b>12</b> (R=Me, Ar'=4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) (0,05) <sup>e</sup>	45	40000	75200	16.2	2.6
<b>13</b> (R= <sup>t</sup> Bu, R=Me) (0,1) <sup>c</sup>	80	150000	640000	-	-
<b>14</b> (0.2) <sup>f</sup>	25	2500	25300	162.0	3.4
<b>14</b> (0.2) <sup>f</sup>	80	2500	92500	23.2	2.0
<b>15</b> (0.2) <sup>f</sup>	25	2500	13400	186.0	3.3
<b>15</b> (0.2) <sup>f</sup>	80	2500	129400	19.1	2.0
<b>16</b> (25) <sup>g</sup>	45	4000	1400	20.5	2.1
<b>17</b> (25) <sup>g</sup>	45	4000	1500	8.6	2.1
<b>18</b> (25) <sup>g</sup>	45	4000	8700	3.9	2.3
<b>19</b> (10) <sup>g</sup>	45	10000	10400	4.5	2.5

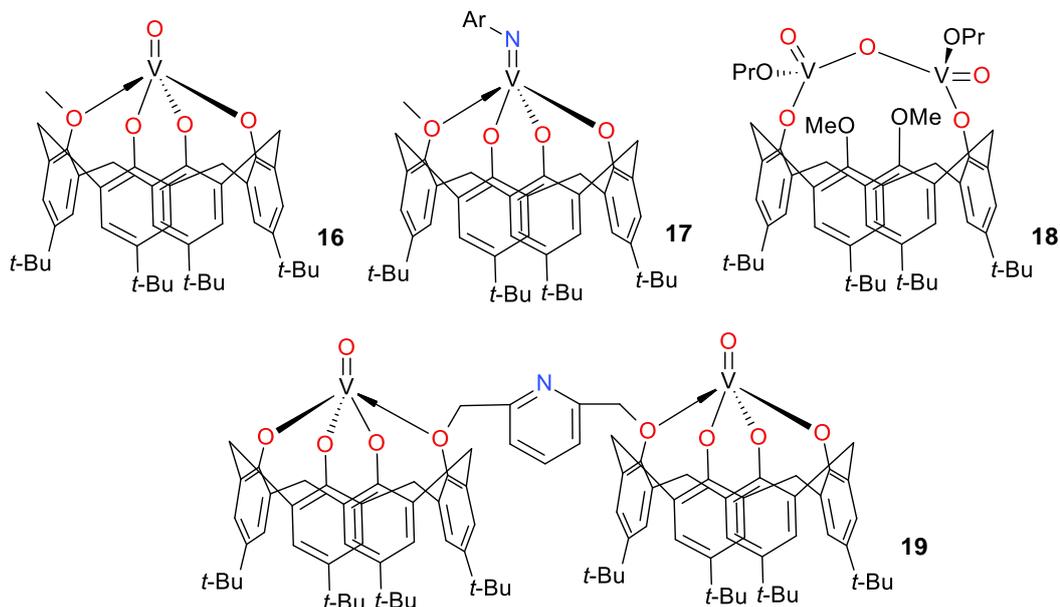
<sup>a</sup> Условия реакции: активатор Me<sub>2</sub>AlCl, давление этилена = 1 атм; <sup>b</sup> Активность = кг ПЭ/(моль V час атм); <sup>c</sup> ЭТХА 1 мл, 1 мин, давление этилена = 7 атм, толуол 400 мл; <sup>d</sup> ЭТХА 0.1 мл, 1 мин., толуол 40 мл; <sup>e</sup> ЭТХА 0.1 мл, 30 мин., толуол 50 мл; <sup>f</sup> ЭТХА 0.5 мл, 15 мин., толуол 250 мл; <sup>g</sup> ЭТХА 0.1 мл, 60 мин., толуол 100 мл.

Устойчивые на воздухе оксо- и имидованадиевые комплексы с каликс[3]- или - [4]аренами **14-19** получают по реакции алкоксида ванадия (VO(OR)<sub>3</sub>) и (V(N-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(OR<sub>3</sub>)) с лигандом LH<sub>3</sub> [60,61].

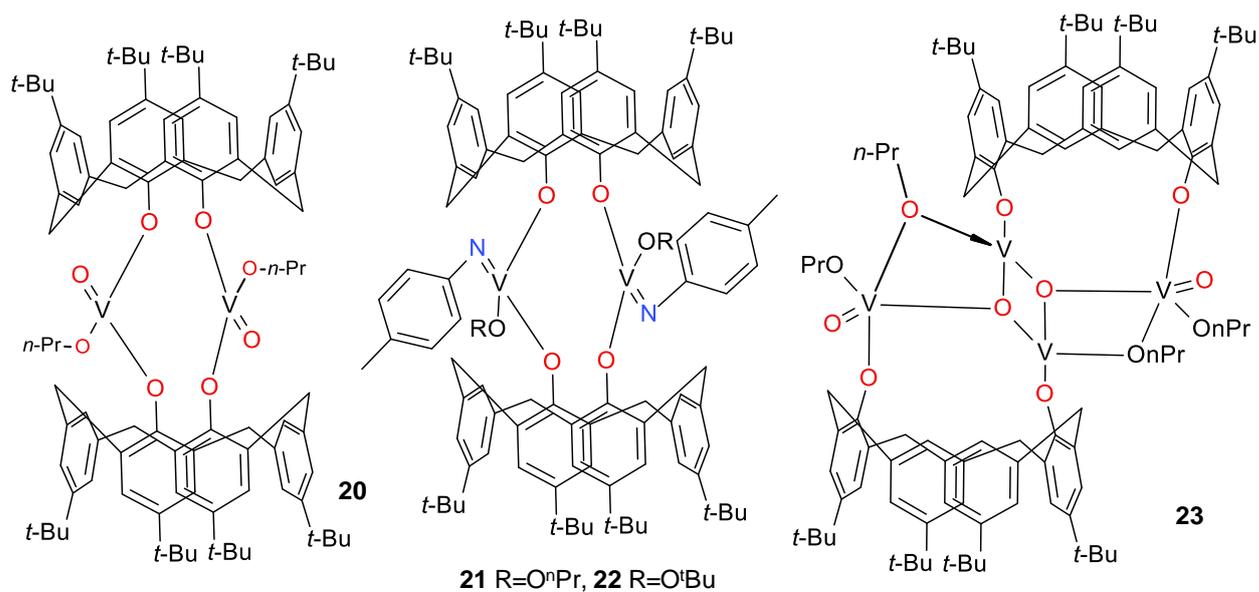


Димерные комплексы **14** и **15** с каликс[3]аренами позволяют получить при 25°C сверхвысокомолекулярный (Mw = 5.5 10<sup>6</sup>) линейный полиэтилен. Для соединения **14** при температуре 80°C активность увеличивается почти в 4 раза, при этом молекулярная масса снижается до 5 10<sup>5</sup>, а Mw/Mn сужается с 3.4 до 2.0. Аналогичная зависимость наблюдается в случае с комплексом **15**. Каликс[4]арен-содержащие пре-катализаторы **16-19** в основном

показывают более низкие активности, и получающие полимеры имеют более низкие молекулярные массы. При этом наиболее активны соединения, имеющие два ванадиевых центра.

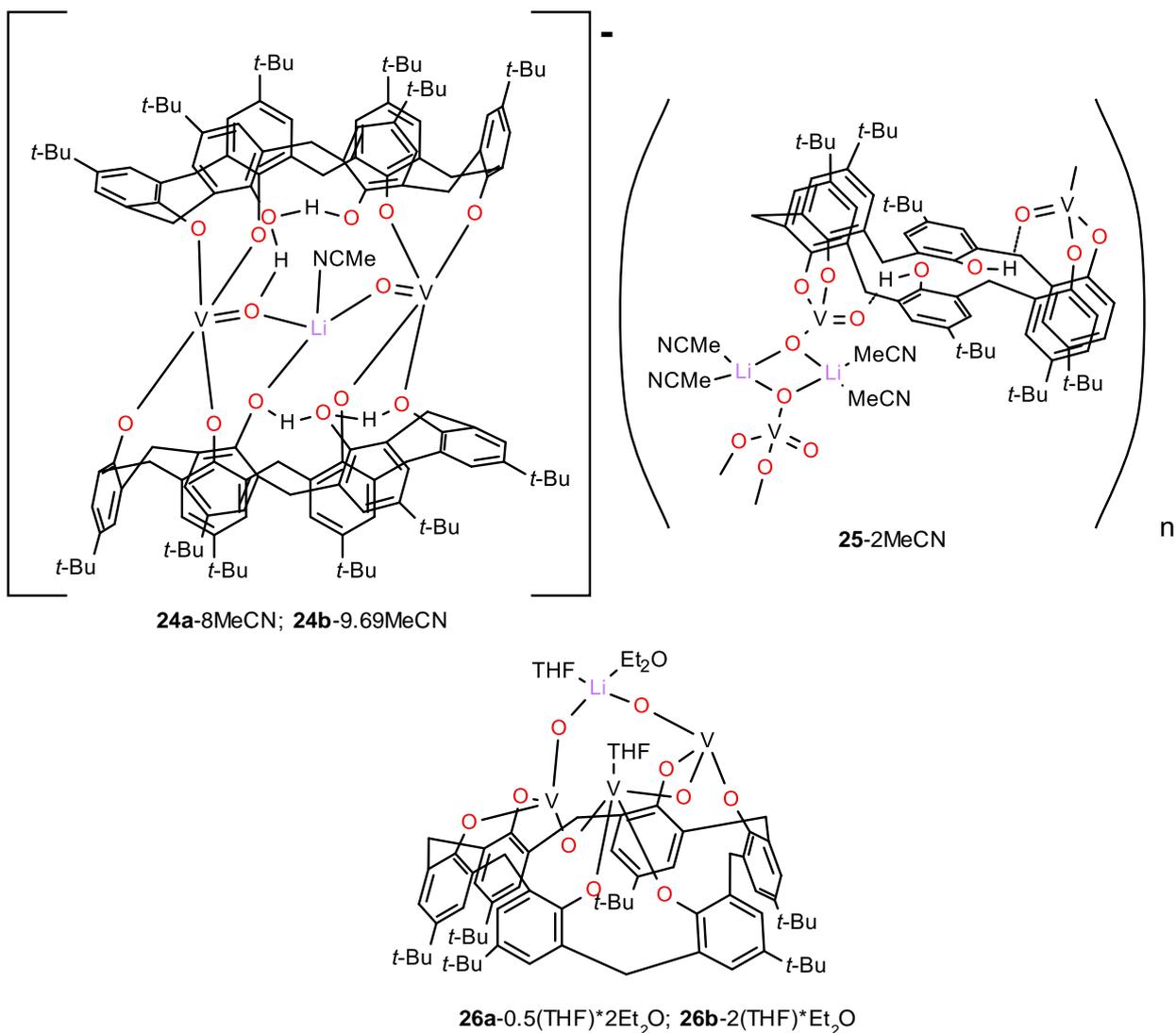


Димерные оксо- и имидованадиевые комплексы состава  $[VX(OR)L]_2$  **20-23** с каликс[4]-ареновым лигандом при использовании ДЭАХ в качестве со-катализатора (от 1000 до 8000 экв.) и ЭТХА проявили высокую эффективность в полимеризации этилена (до 16400 кг ПЭ/(моль V час атм)) в интервале температур от 20 до 80°C. Нанесение катализаторов **20** и **21** на силикагель сопровождается падением активности до 30 кг ПЭ/(моль V час атм) [62].



Использование гетеробиметаллических комплексов  $LiVO(O^tBu)_4$  с пара-трет-бутилкаликс[6]ареном приводит к образованию кристаллических ванадиевых комплексов

**24-26**, которые полимеризуют этилен в присутствии метилалюминийдихлорида и ЭТХА с активностями порядка 25000 (**24**) и 6500 (**26**) кг ПЭ/(моль V час атм).



При нанесении комплексов **24-26** на силикагель активности систем сильно уменьшаются, но при этом растет их термическая стабильность, в результате чего появляется возможность вести реакцию полимеризации при 140°C [63]. Лучшие результаты в реакции сополимеризации этилена и гексена-1 были достигнуты при использовании системы **24a**-этилалюминийдихлорид с добавками ЭТХА (активность – 3050 кг СПЭГ/(моль V час атм). В случае сополимеризации этилена с пропиленом включение пропилена составило 5.5-9.8%, но каталитические активности были ниже, чем в предыдущем случае.

### 3.2.2. Комплексные соединения имидованадия с фенольными лигандами.

Арилимидные комплексы ванадия(+5), содержащие арилоксигруппы (V(NAr)Cl<sub>2</sub>(OAr'), где Ar = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, OAr' = O-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**27**), O-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**28**),

O-2,6-<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>-4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (**29**), O-2,6-Ph<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**30**)), при полимеризации этилена показывают высокие активности в присутствии MAO (Al/V = 1000, таблица 2), образуя при этом полиэтилен со сверхвысокой молекулярной массой Mw = 7800000 (см. таблица 2) [64–67]. На активность системы оказывают влияние как заместители в арилорсо-группе, так и температура и мольное соотношение Al/V. Среди рассмотренных систем пре-катализатор **27**, активированный MAO, проявляет самую высокую активность – 2930 кг ПЭ/(моль V час атм) при 25 °С. Увеличение температуры до 40°С приводит к значительному снижению активности. В случае ее уменьшения до 0°С также наблюдается снижение каталитической активности.

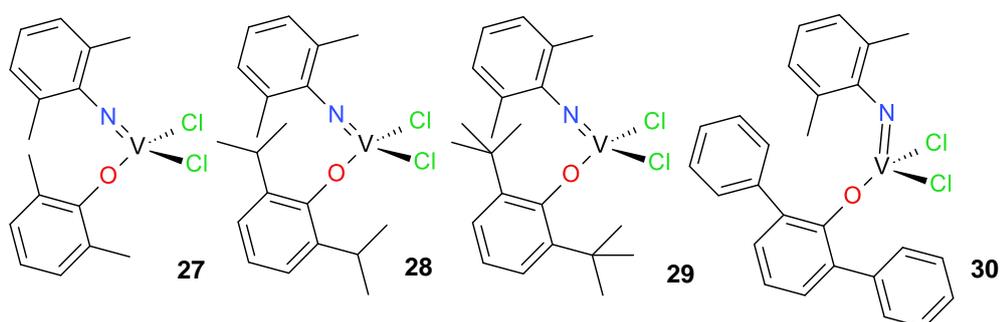


Таблица 2. Результаты исследования полимеризации этилена на комплексах **27-30**<sup>a</sup>.

Комплекс (мкмоль)	Активатор (ммоль)	T, °C	Активность <sup>b</sup>	Mw <sup>c</sup> , 10 <sup>-5</sup>	PDI
<b>27</b> (1.0)	MAO (2.5)	25	1770	2.73	4.65
<b>27</b> (2.5)	MAO (2.5)	25	2930	17.5	1.64
<b>28</b> (2.5)	MAO (2.5)	25	1050	2.38	4.92
<b>28</b> (5.0)	MAO (2.0)	0	576	60.9	2.61
<b>28</b> (5.0)	MAO (2.0)	25	967	20.3	2.73
<b>28</b> (5.0)	MAO (2.0)	40	348	-	-
<b>28</b> (5.0) <sup>d</sup>	MMAO (2.5)	25	208	-	-
<b>29</b> (5.0)	MAO (5.0)	25	242	-	-
<b>29</b> (2.0)	MAO (5.0)	60	486	7.84	2.07
<b>30</b> (2.5)	MAO (2.5)	25	1090	2.65	3.89

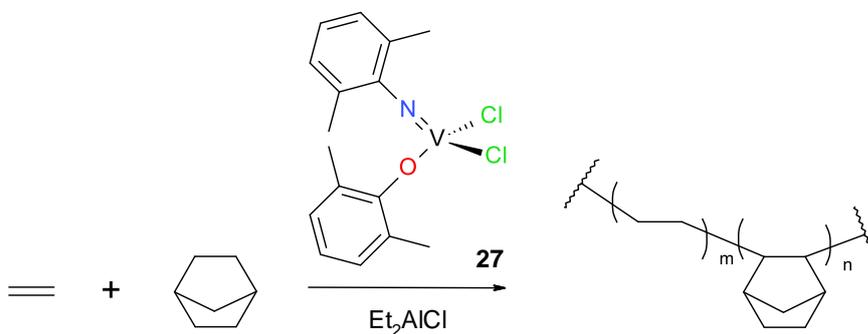
<sup>a</sup> Условия реакции: растворитель 30 мл (толуол), сухой MAO или MMAO, давление этилена 8 атм., 10 мин; <sup>b</sup> кг ПЭ/(моль V час); <sup>c</sup> ГПХ проводили в о-дихлорбензоле, стандарт – полистирол; <sup>d</sup> растворитель: н-гексан.

Каталитическая активность комплекса **27** в полимеризации пропилена значительно ниже по сравнению с полимеризацией этилена (1050 кг ПП/(моль V час атм)). Получаемый продукт имеет относительно высокую молекулярную массу и узкое молекулярно-массовое распределение [66]. Несмотря на это, из спектров <sup>13</sup>C ЯМР следует, что полимер не обладает стереорегулярностью. В полимеризации 1-гексена активность оказывается еще ниже (2 кг ПГ/моль V час), при этом полигексен также обладает мономодальным ММР и не имеет стереорегулярной структуры [66].

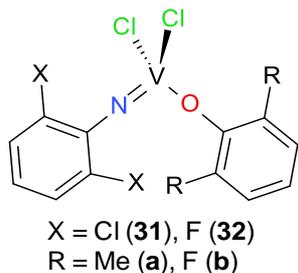
Следует отметить, что арилокси-арилимидные системы показывают значительные активности в полимеризации этилена при использовании хлорсодержащих алюминийорганических соединений ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{EtAlCl}_2$ ) [66–68]. Выход полимера сильно зависит от состава применяемого активатора. Так же на активность влияет выбор растворителя ( $\mathbf{27}\text{-Et}_2\text{AlCl}$  в н-гексане – 2760 кг ПЭ/(моль V час атм),  $\mathbf{27}\text{-Et}_2\text{AlCl}$  в толуоле – 11700 кг ПЭ/(моль V час атм) [68].

При добавлении реактиватора активность каталитической системы  $\mathbf{27}\text{-Et}_2\text{AlCl}$  сильно снижается. Полученный результат показывает, что активные центры, формирующиеся при использовании комплексов с атомом ванадия (+5), отличаются от тех, что образуются в системах на основе комплексов с ванадием (+3)/(+4), описанных ранее на примере ацетилацетонатов ванадия. Предполагается, что отличие поведения катализатора в присутствии таких со-катализаторов, как MAO и ДЭАХ, связано с образованием активных центров разного сорта [31].

Следует отметить, что система  $\{\mathbf{27} - \text{MAO}\}$  показывает хорошие результаты в сополимеризации этилена и норборнена (NBE) – 1560 кг сополимера/(моль V час атм),  $\text{Al/V} = 2.5/1$ . Однако в присутствии  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  активность существенно возрастает – 27800 кг сополимера/(моль V час атм),  $\text{Al/V} = 5/1$  [67].



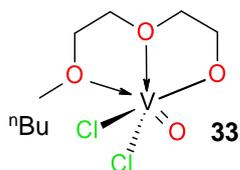
Смесь  $\mathbf{27}\text{-Et}_2\text{AlCl}$  катализирует сополимеризацию с получением сверхвысокомолекулярного поли(этилена-со-NBE) с узким молекулярно-массовым распределением ( $M_n = (2.12\text{-}2.70) \cdot 10^6$ ,  $M_w/M_n = 1.29\text{-}1.53$ ). Среднечисловая молекулярная масса не зависит от количества NBE, но зависит от мольного соотношения алюминия и ванадия. В случае с MAO – включений молекул норборнена больше, и их количество уже зависит от количества введенного в систему норборнена, а не от мольного соотношения  $\text{Al/V}$  [67,68].



Модификация пре-катализатора  $\mathbf{27}$  путем введения новых заместителей в орто-положение к имидо- фенильному и фенольному фрагментам, таких как фтор и хлор, приводит к увеличению активности

системы в реакции полимеризации этилена в присутствии ДЭАХ и ее падению при обработке MAO. Максимальную активность при 50°C показала система {**32a** +ДЭАХ} – 13900 кг ПЭ/(моль V час) (давление 8 атм., время 10 мин., толуол, Al/V = 1000). Комплексы **32-31a,b** также показали более высокую активность в со-полимеризации этилена с норборненом (со степенями включения до 40 мол. %), чем **27**. При этом образуется высокомолекулярные сополимеры с мономодальными ММР [69].

### 3.2.3. Комплекс ванадия с лигандом ООО-типа.

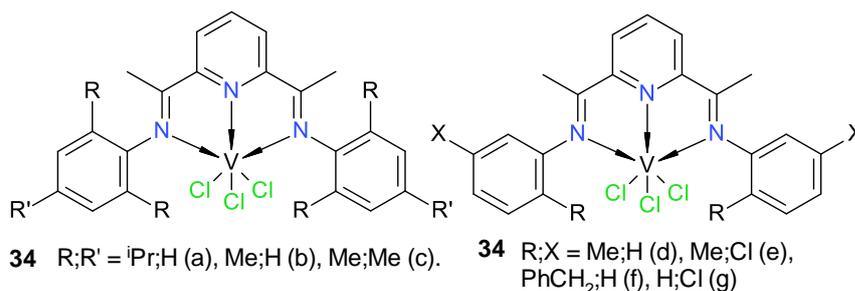


(Оксо)ванадиевый комплекс, содержащий 2-(2-бутокси-этокси)-этилатный лиганд **33**, в присутствии Et<sub>2</sub>AlCl показал активность в полимеризации этилена соизмеримую с активностью, полученной на системе с VOCl<sub>3</sub>. В этом случае высокая активность наблюдалась даже при добавлении трихлоруксусной кислоты в качестве реактиватора. Образующийся полимер имел широкое ММР (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 14.8) и довольно низкую молекулярную массу [70].

## 3.3. Комплексные соединения ванадия с лигандами NN, NNN-типа.

### 3.3.1. Комплексы ванадия с бис-(имино)-пиридилными лигандами.

Комплекс ванадия(+3), содержащий бис(имино)-пиридилный лиганд (**34a**) проявил относительно высокую активность в полимеризации этилена в присутствии MAO (1420 и 2240 кг ПЭ/(моль V ч, Al/V = 600 и 60, соответственно, 6.8 атм, 50°C) [71].



Полученные в этих условиях полимеры имели широкое ММР сильно зависящее от мольного соотношения Al/V. Этот факт был объяснен образованием различных по составу каталитически активных частиц, появляющихся в результате метилирования пиридинового кольца триметилалюминием, находящимся в MAO (рисунок 1). Аналогичный результат был получен при обработке **34a** метиллитием [71].

Замена изопропильных групп на метильные не приводит к увеличению каталитической активности. Однако при замене со-катализатора на триизобутилалюминий (ТИБА) кардинально меняется направление реакции, приводящей не к полимеру, а к

олигомерным продуктам, представляющим интерес в качестве синтетических масел [72]. Кроме того, по реакции с этиленом при использовании комплексов **34d** и **34e**, содержащих моно-замещенные ароматические группы в иминном лиганде (вместо 2,6-ди-изопропильных), получается смесь олигомерных продуктов и полиэтилена [73–75]. Такая же реакция с пропиленом при использовании комплексов **34f** и **g** приводит к образованию олигомеров с относительно высокой C<sub>6</sub> селективностью (80-95%, основные продукты - метилпентены) [76].

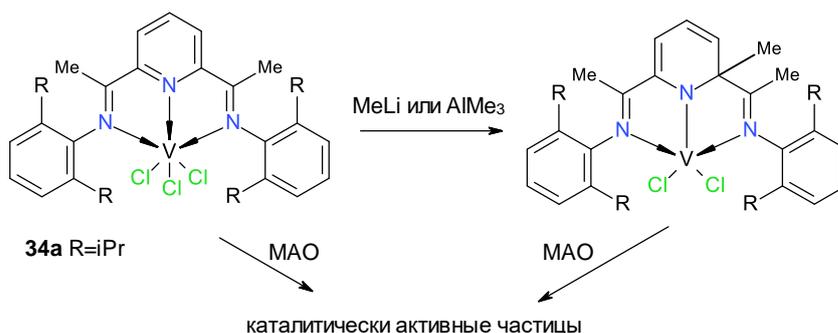
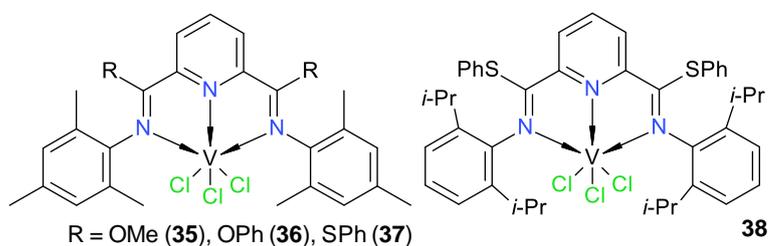


Рисунок 1. Метилирование пиридинового кольца триметилалюминием ( $\text{AlMe}_3$ ), содержащимся в MAO.

В работе [77] описан синтез комплексов ванадия (+3) **35-38**, стабилизированных модифицированными ди-(имино)-пиридиновыми лигандами, в которых метильная группа в иминном фрагменте заменена на донорные - метокси-, фенокси- и тиофенольные - заместители.

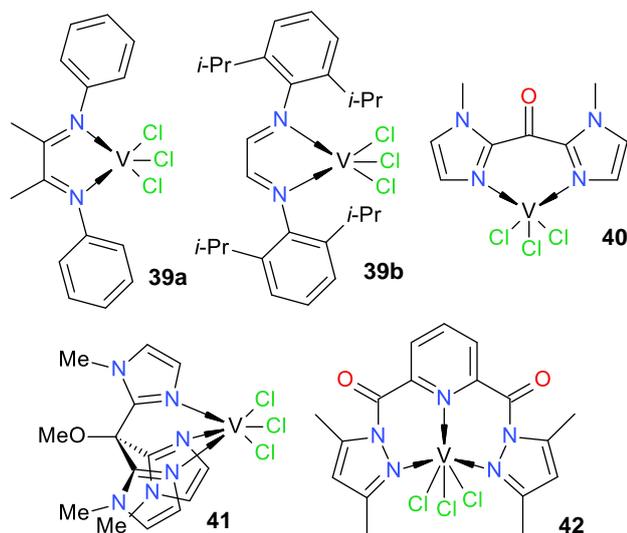


Максимальную активность показал комплекс **37** (11500 кг ПЭ/(моль V ч атм)). Увеличение стерической нагрузки в о-положениях фенильных колец приводит к снижению активности (соединение **37** активнее, чем **38**). Кислородсодержащие соединения уступают серосодержащим, и, в целом, активность для катализаторов уменьшается в ряду **37**>**38**>**36**>**35**. Во всех случаях получается линейный, относительно низкомолекулярный полиэтилен [77].

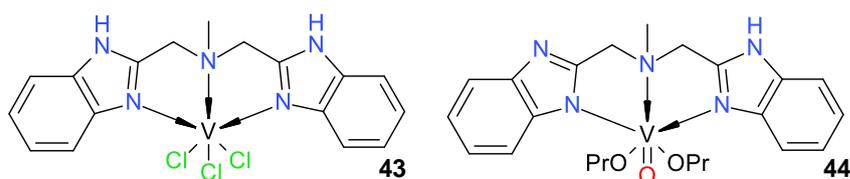
Принимая во внимание описанные выше результаты, можно предположить, что высокая каталитическая активность систем на основе тридентатных бис-(имино)-пиридиновых лигандов объясняется способностью лиганда образовывать сильную связь с металлом, стабилизируя таким образом алкилы ванадия, образующиеся при обработке алюминийорганическими соединениями.

### 3.3.2. Соединения ванадия на основе дииминов, имидазолов и бензоимидазолов.

В работах [78,79] описаны комплексы ванадия(+3), содержащие хелатные  $\alpha$ -дииминные (**39**), бисимидазольные (**40**) и трисимидазольные (**41**) лиганды и исследована их каталитическая активность в реакциях олигомеризации/полимеризации этилена. Однако все они, за исключением **42**, оказались малоэффективными в этой реакции [80].



Несмотря на низкую эффективность соединений описанных выше, комплексы ванадия(+3) **43** и ванадия(+5) **44**, стабилизированные тридентатными лигандами и полученные из  $VCl_3(THF)_3$  или  $VO(nPrO)_3$  [81], при их активации  $Et_2AlCl/CCl_3CO_2Et$  оказались весьма эффективными в реакции полимеризации этилена и со-полимеризации этилена с норборненом и с пропиленом.

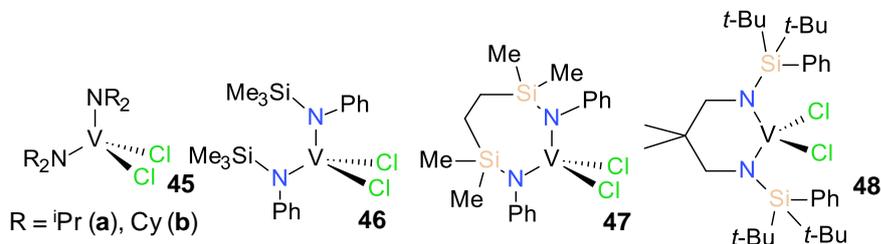


Максимальные активности составили 30000 кг ПЭ/(моль V час атм) для **43** и 41500 кг ПЭ/(моль V час атм) для **44**. Молекулярные массы полученного полиэтилена варьировались от 248300 до 992900 при значениях ММР = 2.4-3.3. В реакции со-полимеризации этилена с пропиленом, внедрение пропилена составляет всего 2.8 %, а в случае норборнена до 32.5%.

### 3.3.3. Бис-амидные комплексы ванадия.

В работах [82–84] приведены результаты экспериментов по сополимеризации этилена и пропилена на комплексах ванадия(+4), содержащих бис-амидные лиганды (**45**),

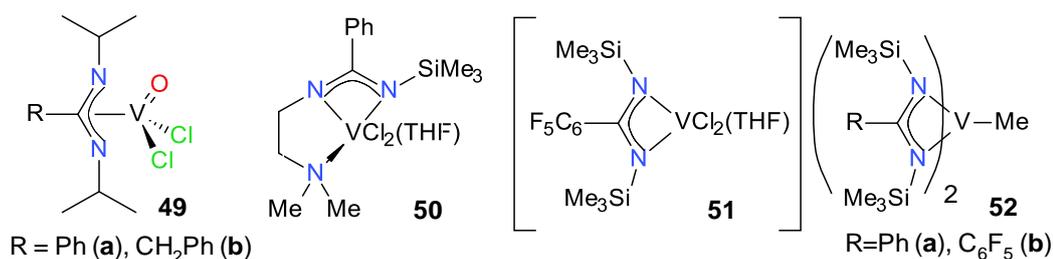
в присутствии алюминийорганических соединений. Активность комплекса с изопропиламино (**45a**) (давление этилена и пропилена 2 атм, гексан, 22°C, 15 мин, Al/V = 40) сильно зависит от состава АОС и уменьшается в ряду {Et<sub>2</sub>AlCl·EtAlCl<sub>2</sub>} (860 кг СПЭП/(моль V час)) > EtAlCl<sub>2</sub> (330 кг СПЭП/(моль V час)) > Et<sub>2</sub>AlCl (80 кг СПЭП/(моль V час)) > AlEt<sub>3</sub> (24 кг СПЭП/(моль V час)).



Сополимер, полученный на каталитической системе **45a** – {Et<sub>2</sub>AlCl·EtAlCl<sub>2</sub>}, характеризуется высокой молекулярной массой и узким ММР (M<sub>w</sub> = 2.29 10<sup>6</sup>, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3.0); содержание пропилена в нем составило 27 %. Этот комплекс показало более высокую активность, чем циклогексильный аналог **45b**, как в реакции сополимеризации, так и в реакции гомополимеризации этилена (активность 265 кг ПЭ/(моль V час) [82]. Комплекс ванадия (+4) с силилированным бис(амидным) лигандом (**46**) более активен в полимеризации этилена в присутствии {Et<sub>2</sub>AlCl·EtAlCl<sub>2</sub>}, чем соответствующий циклический аналог **47** (213 и 54 кг ПЭ/(моль V час), соответственно (давление этилена в толуоле при 30°C – 1 атм., Al/V = 50). В то же время комплекс **48** оказался практически не активным в присутствии MAO (0.7 кг ПЭ/(моль V час), Al/V = 500) [84].

### 3.3.4. Амидинатные комплексы ванадия.

Дихлоридные комплексы оксованадия(+5), содержащие амидинатные лиганды (**49**), были использованы в полимеризации пропилена и 1,3-бутадиена [85]. Их активности в реакции полимеризации пропилена при -60°C, были выше, чем в случае исходного оксотрихлорида ванадия(+5), и получаемый полимер оказывался синдиотактическим в случае использования в качестве со-катализаторов Et<sub>2</sub>AlCl или Me<sub>2</sub>AlCl, а при использовании MAO атактический. С увеличением температуры до 25°C активность системы уменьшалась, возможно, из-за диссоциации амидинатного лиганда.



Комплексы ванадия (+3), содержащие (диметиламино)-этил функционализированные бензамидинатные лиганды **50-52**, проявили умеренную каталитическую активность в полимеризации этилена в присутствии  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ . При этом активность системы на основе **50** при  $30^\circ\text{C}$  (447 кг ПЭ/(моль V час атм), давление этилена – 6 атм) была выше, чем при использовании  $\{[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{VCl}_2(\text{THF})\}_2$  (**51**) (129 кг ПЭ/(моль V час атм) при тех же условиях. Однако при увеличении температуры активность **50** уменьшалась, в то время как для **51** она при  $80^\circ\text{C}$  возрастала [86]. Молекулярный вес полиэтилена, получаемого при  $30^\circ\text{C}$ , был относительно высоким с узким ММР ( $M_w = 7.6 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n=2.1$ ), что позволило авторам [86] сделать вывод об однородных каталитически активных центрах, образующихся в этой системе.

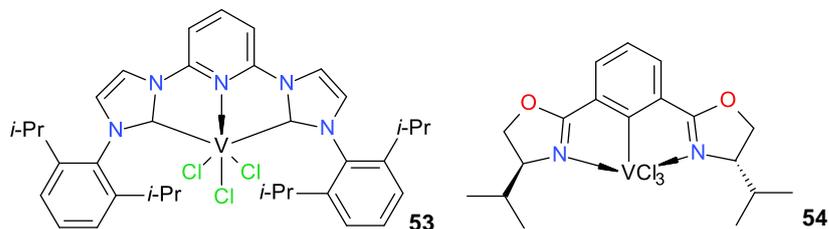
Катализаторы на основе соединений **50** и **51**, нанесенные на  $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ , продемонстрировали увеличение каталитической активности (1490 и 3120 кг ПЭ/(моль V час атм), соответственно (давление этилена 1 атм, петролейный эфир,  $50^\circ\text{C}$ , 1 час). При этом образуются высокомолекулярные полимеры с узким ММР ( $M_w$  и  $M_w/M_n = 7.47 \cdot 10^5$  и 2.0,  $7.62 \cdot 10^5$  и 2.0, соответственно) [87]. Анализируя приведенные данные, можно сказать, что введение (диметиламино)-этильного фрагмента не оказывает существенного влияния на каталитическую активность комплексов и систем с их участием [86,87]. Но иммобилизация комплексов на хлорид магния приводит к увеличению активности, а для **50** и к увеличению термической стабильности каталитической системы [87]. Следует также отметить, что каталитические системы с участием **50** и **51** относятся к редким исключениям, активность которых растет с иммобилизацией на неорганический носитель.

Метильный комплекс ванадия (+3) состава  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{VMe}$  (**52a**) каталитически активен в олигомеризации этилена без использования со-катализаторов, образуя линейные олефины [88]. Замена фенильной группы на перфторфенильную **52b** приводит к увеличению активности - 8.1 кг олигомеров/(моль V час) (давление этилена 8 атм,  $80^\circ\text{C}$ ), а также молекулярной массы получаемых олигомеров ( $M_n = 1780$ ,  $M_w/M_n = 2.3$ ).

### 3.3.5. Азотсодержащие комплексные соединения ванадия со связью C-V.

Комплекс ванадия (+3), содержащий бис-(карбеновый)-пиридиновый лиганд (**53**), проявил каталитическую активность в реакции полимеризации этилена, эффективность которой в значительной степени зависела от состава и мольного соотношения алюминийсодержащего со-катализатора [89]. Активность каталитической системы (давление этилена 1 атм,  $22-23^\circ\text{C}$ , 30 мин., мольное соотношение  $\text{Al/V}=500$ ) при изменении состава АОС увеличивалась в ряду: 1446 кг ПЭ/(моль V ч) (ММАО,

метилизобутилалюмоксан) > 1280 (MAO) > 586 (сухой MAO или триизобутилалюминий  $Al^iBu_3$ ) > 278 ( $Et_2AlCl$ ) [89]. Добавление ре-активатора -  $Cl_3CCO_2Et$  во всех случаях вызвало падение активности.



Ванадиевый пинцерный комплекс **54** в реакции полимеризации этилена показал существенно более низкую каталитическую активность (118 кг ПЭ/(моль V час атм). При увеличении температуры до 50°C каталитическая активность упала до 72 кг ПЭ/(моль V час атм), но молекулярная масса полимера выросла с  $M_w = 673\ 000$  до  $M_w = 785\ 000$  [90].

### 3.3.6. Комплексы ванадия с иминопиррольными лигандами.

Комплексы ванадия (+3), с иминопиррольными лигандами **55**, проявляют очень высокую активность в полимеризации этилена. Их активности уменьшаются в ряду: **55c** > **55b,e** > **55d** > **55a** (см. таблицу 3) [91]. При 70°C наблюдается снижение активности и молекулярной массы получаемых полимеров, имеющих мономодальное ММР ( $M_w = (1.0-6.3) \cdot 10^4$ ). Также соединения **55** проявили высокие активности в со-полимеризации этилена с 10-ундецен-1-олом. Получаемые полимеры обладают относительно низкими молекулярными массами ( $M_n = (3.1-52.5) \cdot 10^3$ ), которые снижаются еще более при увлечении содержания со-мономера [91].

Комплексы с двумя иминопиррольными лигандами **57** [88] и дополнительным иминным фрагментом **56a-e**, который не принимает участия в образовании связей с центральным атомом, хотя и показали достаточно высокую эффективность в полимеризации этилена, но в этом отношении не превзошли соединения **55**. Активность систем с их участием при обработке  $Et_2AlCl$  и  $CCl_3CO_2Et$  (мольное соотношение ДЭАХ/ЭТХА/V = 4000/500/1) уменьшается в ряду **56b** (35400 кг ПЭ/(моль V час атм)) < **56c** (34200 кг ПЭ/(моль V час атм)) < **56a** (28200 кг ПЭ/(моль V час атм)) < **56e** (21600 кг ПЭ/(моль V час атм)) < **56d** (19200 кг ПЭ/(моль V час атм)) < **57** (12600 кг ПЭ/(моль V час атм)). Полиэтилены, полученные в ходе синтеза, обладают относительно узким ММР ( $M_w/M_n = 1.8-2.3$ ) и невысокими молекулярными массами ( $M_w$  до 100000) [92]. Пре-катализаторы **56** и **57** проявили высокую активность и в со-полимеризации этилена и гексена-1. Включение со-мономера увеличивалось при увеличении концентрации гексена-1 в исходной смеси и температуры (до 70°C), одновременно уменьшалась молекулярная

масса продукта. Максимальная степень включения гексена составила 16.1 %, а молекулярная масса -  $1.55 \cdot 10^5$  [92].

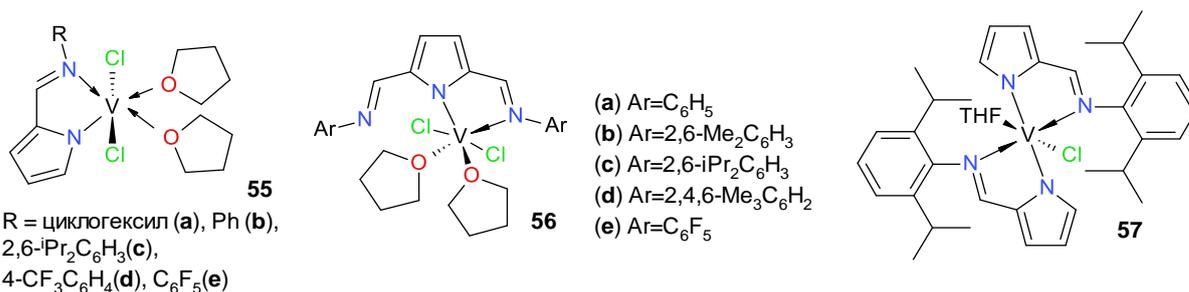


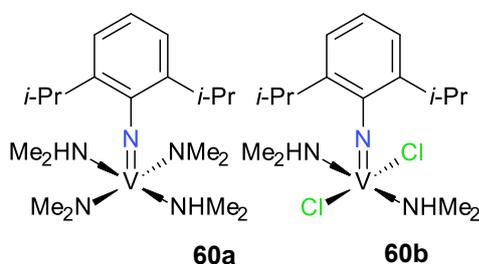
Таблица 3. Результаты полимеризации этилена на катализаторах **55**<sup>a</sup>.

Комплекс	Температура, °C	Активность, кг ПЭ/(моль V час атм)	Mw <sup>b</sup> , 10 <sup>-4</sup>	PDI
<b>55a</b>	50	28200	3.5	2.1
<b>55b</b>	50	37800	4.3	2.2
<b>55c</b>	25	39600	6.3	2.4
<b>55c</b>	50	48600	2.5	1.7
<b>55c</b>	70	34200	1.0	2.2
<b>55d</b>	50	33000	4.4	2.4
<b>55e</b>	50	39000	3.0	1.9

<sup>a</sup> Условия реакции: комплекс 0.2 или 0.5 мкмоль, Et<sub>2</sub>AlCl и CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et, Al/ЭТХА/V = 4000/300/1 (мольное соотношение), этилен 1 атм, 5 мин; <sup>b</sup> В качестве растворителя для ГПХ использовали 1,2,4-трихлорбензол, стандарт – полистирол.

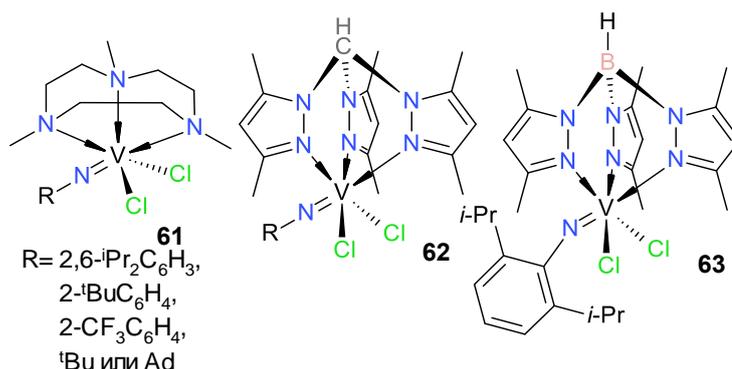
### 3.3.7. Комплексы имидованадия с азотсодержащими лигандами.

Дихлоридные комплексы арилимидо-ванадия (+4) (**60a,b**) проявили относительно низкую каталитическую активность в полимеризации этилена в присутствии Et<sub>2</sub>AlCl (для **60b** 120 кг ПЭ/(моль V час), Al/V=10). Замена активатора на MAO при том же соотношении и прочих равных условиях привела к снижению активности до 59 кг ПЭ/(моль V час). Получаемый полимер характеризуется узким молекулярно-массовым распределением [93,94].



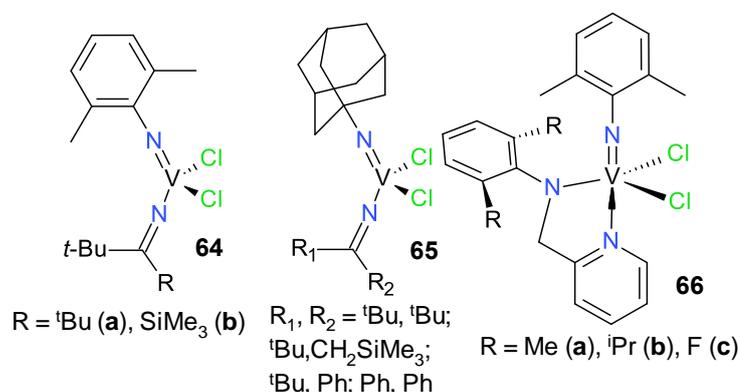
В работе [95] была исследована полимеризация этилена на различных дихлоридных комплексах имидованадия(+4), стабилизированных производными 1,4,7-триметилтриазациклонана **61** или трис-(3,5-диметилпиразолил)-метана **62**. Координационные соединения общей формулы **61** при одинаковых условиях (давление

этилена 6 атм, Al/V = 1500, 22-24°C, 30 мин) в присутствии MAO заметно уступают по активности комплексам **62**.



Арилиmidный комплекс ванадия (+5), содержащий гидротрис-пиразолил боратный лиганд ( $\text{Tr}^*$ ), ( $\text{Tr}^*\text{V}(\text{N}\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cl}_2$ ) (**63**) полимеризует этилен (при давлении 1 атм) и пропилен (при давлении 7 атм) в присутствии MAO [96]. Однако активности систем и молекулярные массы получаемых полимеров были невысокие (14 кг ПЭ/(моль V час),  $M_w = 47000$ ,  $M_w/M_n = 3.0$ ; 7 кг ПП/(моль V час),  $M_w = 3800$ ,  $M_w/M_n = 2.0$ ). Предполагается, что низкие каталитические активности этих систем могут быть объяснены восстановлением атомов ванадия (+5) и (+4) в процессе реакции полимеризации.

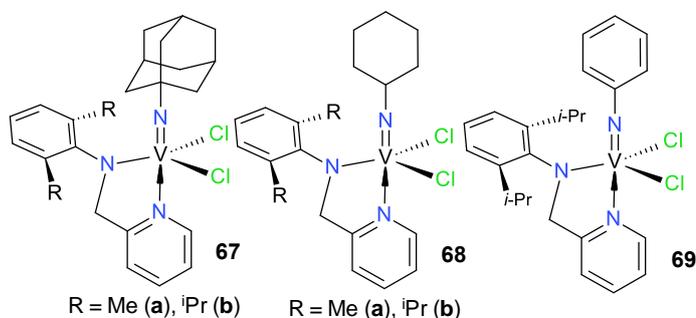
Комплексы на основе кетимидных лигандов  $\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_2[\text{N}=\text{C}^t\text{Bu}(\text{R})]$  (**64**,  $R = ^t\text{Bu}$  (**a**),  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**b**)) при активации метилалюмоксаном проявили среднюю активность в полимеризации этилена (650 кг ПЭ/(моль V час) (**64a**), 985 кг ПЭ/(моль V час) (**64b**)) [97].



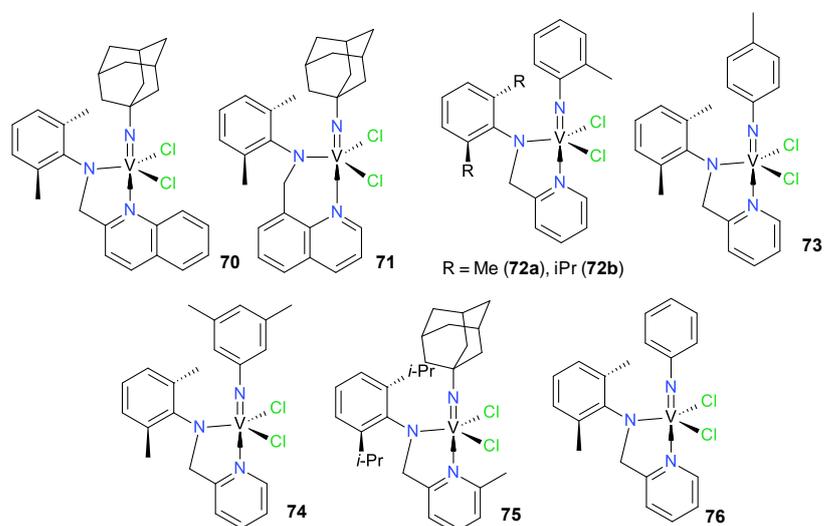
Дихлоридный комплекс адамантилимидо-ванадия (+5) **65** как пре-катализатор полимеризации этилена (сокатализатор MAO) показал довольно низкую активность, а получаемый при этом полимер имел полимодальное MMD, что, скорее всего, объясняется образованием нескольких разнородных каталитически активных центров [98].

Арилимидо ванадиевые комплексы **66**, содержащие 2-анилидометил пиридинные лиганды, также показали умеренную каталитическую активность в полимеризации этилена в присутствии MAO (78 (**66a**) < 189 (**66b**) « 618 кг ПЭ/(моль V час) (**66c**)). Полимерные продукты обладали высокими молекулярными массами и мономодальным

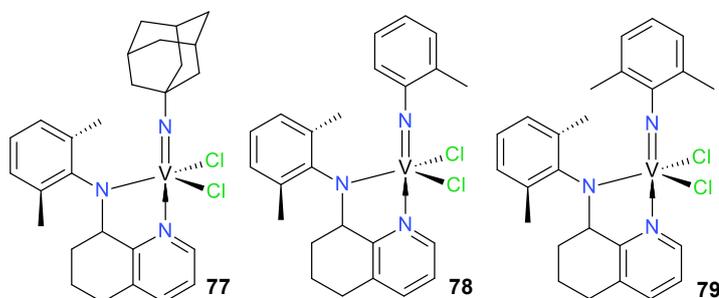
MMP. При использовании в качестве активатора  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  активность систем значительно возрастает, и максимальную активность показывает уже не система на основе **66с**, а **66b** ( $156$  (**66с**)  $<$   $189$  (**66a**)  $\ll$   $6000$  кг ПЭ/(моль V час) (**66b**). Молекулярная масса полученного полиэтилена с близким к мономодальному MMP (2.7-4.1) имеет очень высокое значение  $(2.18-3.12) \cdot 10^6$  [99].



Комплексы имидованадия (+5), содержащие 2-анилидометил пиридинный лиганд  $\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_2[2\text{-ArNCH}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$  ( $\text{R} = 1\text{-адамантил, циклогексил, фенил}$ ) (**67-69**) проявили очень высокие каталитические активности в реакции димеризации этилена в присутствии MAO, с селективностью получения бутена-1 до 99% [100]. Максимальные активности показали адамантильные имидо-комплексы ( $\text{TOF } 2730000 \text{ час}^{-1}$  для **67a** и  $1280000 \text{ час}^{-1}$  для **67b**) (при изучении процессов олигомеризации для расчета эффективности катализатора часто используют число TOF, которое рассчитывается как отношение количества *моль* полученного продукта к количеству *моль* катализатора, приведенное ко времени). Интересно отметить, что циклогексилимидные аналоги (**68a, b**) показали также высокие активности и селективность в образовании бутена-1 ( $\text{TOF } 1010000 \text{ час}^{-1}$  для **68a** и  $1150000 \text{ час}^{-1}$  для **68b**). В случае комплекса с фенилимидным лигандом основным продуктом также является бутен-1, но катализатор показал наименьшую активность из этого ряда пре-катализаторов [100].



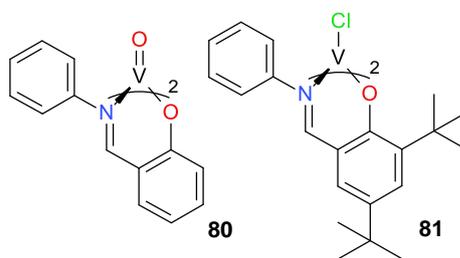
Среди дихлоридных комплексов имидованадия (+5) **70-76** наибольшую каталитическую активность в димеризации этилена показали комплексы **72-76**, а среди них комплекс **72a** с TOF 2060000 час<sup>-1</sup> [101]. В этой работе [101] показано, что на активность и селективность процесса влияют не только электронная природа имидного фрагмента, но и заместители в анионном донорном лиганде.



При замене пиридинного лиганда на тетрагидрохинолиновый фрагмент получаемые дихлоридные имидованадиевые комплексы **77-79** при активации MAO и сухим-MAO показали максимальную каталитическую активность в реакциях димеризации этилена, образуя бутен-1 в качестве основного продукта (TOF 9600000 час<sup>-1</sup> (2670с<sup>-1</sup>) с селективностью 97.9 % [102].

### 3.4. Комплексы ванадия с феноксииминными и другими лигандами O,N-типа.

Бис(феноксииминные) ванадиевые пре-катализаторы **80** или **81**, нанесенные на дихлорид магния, в присутствии реактиватора (Cl<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>Et/V=400) и сокатализаторов 2-этил-1-гексанола с триэтилалюминием (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O+AlEt<sub>3</sub> = Et<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub>) или диэтилалюминийхлоридом (Al/V=400) проявляют высокую каталитическую активность в реакции синтеза полиэтилена (таблица 4) [103,104]. Каталитические активности комплексов значительно превышают активность системы на основе VOCl<sub>3</sub> (**80**-20000 кг ПЭ/(моль V час атм), **81**-16700 кг ПЭ/(моль V час атм)).



Повышение температуры до 50°C приводит к снижению активности в 1.5 – 2 раза. В работах [103,104] отмечено, что комбинация феноксииминного лиганда и MgCl<sub>2</sub>/Et<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub> чрезвычайно увеличивает полимеризационные возможности

ванадийсодержащих катализаторов и позволяет получать полиэтилен при температурах до 75°C (**80** - 65100 кг ПЭ/(моль V час атм), **81** - 43800 кг ПЭ/(моль V час атм)).

Таблица 4. Активность феноксииминных комплексов **80-81** в полимеризации этилена <sup>a</sup>.

Комплекс	Добавки (молярное отношение к V)	T, °C	Активность, кг ПЭ/(моль V час)
VOCl <sub>3</sub>	-	25	12600
VOCl <sub>3</sub>	-	50	8100
<b>80</b>	-	25	20000
<b>80</b>	-	50	13300
<b>81</b>	-	25	16700
<b>81</b>	-	50	8900
VOCl <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub> /Et <sub>m</sub> Al(OR) <sub>n</sub> (800/2400) <sup>b</sup>	25	8300
VOCl <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub> /Et <sub>m</sub> Al(OR) <sub>n</sub> (800/2400) <sup>b</sup>	75	5400
<b>80</b>	MgCl <sub>2</sub> /Et <sub>m</sub> Al(OR) <sub>n</sub> (800/2400) <sup>b</sup>	25	18700
<b>80</b>	MgCl <sub>2</sub> /Et <sub>m</sub> Al(OR) <sub>n</sub> (800/2400) <sup>b</sup>	75	65100
<b>81</b>	MgCl <sub>2</sub> /Et <sub>m</sub> Al(OR) <sub>n</sub> (800/2400) <sup>b</sup>	25	11300
<b>81</b>	MgCl <sub>2</sub> /Et <sub>m</sub> Al(OR) <sub>n</sub> (800/2400) <sup>b</sup>	75	43800

<sup>a</sup> Условия реакции: комплекс 1.0 мкмоль, Et<sub>2</sub>AlCl 0.4 мкмоль (Al/V = 400), CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et 0.4 ммоль, толуол 400 мл, этилен 1 атм, 15 мин; <sup>b</sup> Получают добавлением триэтилалюминия к раствору, содержащему хлорид магния и 2-этил-1-гексанол.

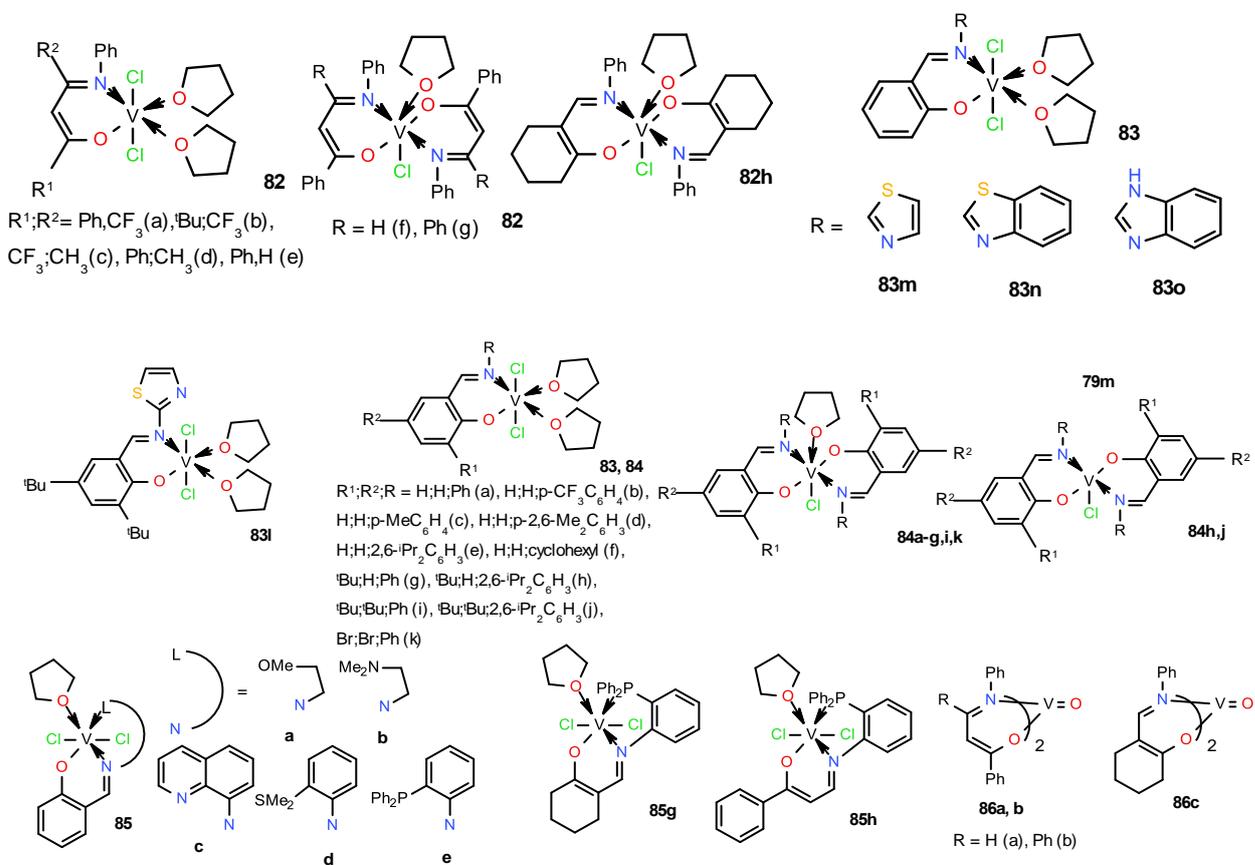
Пре-катализатор **80** может проводить сополимеризацию этилена и пропилена; получаемый продукт имеет высокую молекулярную массу ( $M_w = 6.97 \cdot 10^5$ ), но относительно широкое молекулярно-массовое распределение ( $M_w/M_n = 4.72$ ) Позднее, были получены, определены структуры и исследованы в полимеризации олефинов комплексы ванадия(+3) на основе β-енаминокетонатов и других различных лигандов, содержащих фенольный гидроксил и иминный фрагмент (**82-85**) [105–109]. Наблюдаемые значения активности некоторых каталитических систем, сформированных с ДЭАХ и реактиватором (Al/Cl<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>Et/V = 4000/300/1), превышают значения, полученные при использовании «стандарта» VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, и уменьшаются с увеличением температуры до 70°C (см. таблица 5). Такая зависимость от температуры, возможно, связана с быстрой дезактивацией активных центров даже в присутствии большого количества реактиватора и непродолжительного времени полимеризации (5 минут).

Таблица 5. Каталитическая полимеризация этилена на соединениях **82-85** <sup>a</sup>.

комплекс	T, °C	A <sup>b</sup>	Mw <sup>c</sup> , 10 <sup>-4</sup>	PDI	комплекс	T, °C	A <sup>b</sup>	Mw <sup>c</sup> , 10 <sup>-4</sup>	PDI
<b>82a</b>	50	27400	17.7	2.6	<b>83k</b>	50	9120	5.8	4.0
<b>82b</b>	25	27800	25.6	3.0	<b>84a</b>	25	8400	17.1	1.9
<b>82b</b>	50	29000	18.6	3.0	<b>84a</b>	50	10300	6.1	2.2
<b>82c</b>	50	21800	25.9	2.9	<b>84a</b>	70	9840	1.5	2.6
<b>82d</b>	25	22800	25.5	2.9	<b>84b</b>	50	16800	5.7	2.8
<b>82d</b>	50	24000	17.3	2.9	<b>84b</b>	70	18200	3.2	3.0
<b>82e</b>	50	18700	27.1	2.9	<b>84e</b>	50	14200	7.0	2.4
<b>82f</b>	25	18240	3.5	2.6	<b>84f</b>	50	19200	3.9	2.8

<b>82g</b>	25	18000	4.3	2.6	<b>85a</b>	50	3840	4.0	2.4
<b>82h</b>	25	13200	5.9	2.6	<b>85b</b>	50	9600	3.5	3.0
<b>83a</b>	25	22300	13.8	2.7	<b>85c</b>	50	15600	6.2	2.2
<b>83a</b>	50	21100	5.7	3.8	<b>85d</b>	50	9120	4.8	2.5
<b>83a</b>	70	12700	3.8	12.0	<b>85e</b>	50	7920	6.3	2.0
<b>83b</b>	50	14600	4.7	3.7	<b>85f</b>	50	11300	4.6	2.5
<b>83e</b>	50	14600	7.3	3.5	<b>85g</b>	50	9360	3.0	2.2
<b>83f</b>	50	12000	5.4	3.2	<b>85h</b>	50	20600	2.4	2.0
<b>83g</b>	50	17800	5.4	3.4					

<sup>a</sup> Условия реакции: комплекс 0.2 или 0.5 мкмоль,  $Et_2AlCl$  и  $CCl_3CO_2Et$  (ЭТХА),  $Al/ЭТХА/V = 4000/300/1$  (мольное соотношение), этилен 1 атм, 5 мин; <sup>b</sup> Активность = кг ПЭ/(моль V час атм); <sup>c</sup> В качестве растворителя для ГПХ использовали 1,2,4-трихлорбензол, стандарт – полистирол.



Полученные результаты показывают, что соединения **82b** ( $R^1, R^2 = iBu, CF_3$ ) (29000 кг ПЭ/(моль V час атм)) [108,109], **82d** ( $R^1, R^2 = Ph, CH_3$ ) (24000 кг ПЭ/(моль V час атм)) [108,109] и **85h** (20600 кг ПЭ/(моль V час атм)) [106] комплексы с  $\beta$ -енаминокетонатными лигандами (**82**, **85h**) более эффективны в полимеризации этилена, чем аналогичные комплексы с феноксииминными лигандами (**83**, **84**) [105,107]. Введение нейтрального донорного фрагмента (амин, пиридин) в феноксиимин **84** практически не влияет на кинетику процесса полимеризации. При этом в  $\beta$ -енаминокетонатах такой фрагмент немного увеличивает каталитическую активность, если сравнивать комплексы **85h** и **82e**.

Другая попытка модификации феноксииминного лиганда производным имидазола привела к снижению активности [110].

Выяснено, что комплексы **82**, **83 1-о** и **84** могут проводить сополимеризацию этилена с 1-гексенем или норборненом с достаточно высокой степенью внедрения со-мономера, при этом сополимер обладает мономодальным ММР [105,106,109]. Однако наблюдаемые каталитические активности уменьшались при увеличении исходной концентрации со-мономера, при этом уменьшались средневесовые молекулярные массы полимера, за исключением продукта со-полимеризации этилена с норборненом на пре-катализаторах **85** [105].

Сополимеризация этилена с 10-ундецен-1-олом с использованием каталитических систем с участием **82d**, **83a** ( $[\text{PhN}=\text{CHC}(\text{Ph})=\text{CHO}]\text{VCl}_2(\text{THF})_2 - \text{Et}_2\text{AlCl} - \text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Et}$ ) приводит к образованию полимера, содержащего концевые гидроксильные группы, хотя и активность катализатора, и средневесовая молекулярная масса полимера значительно уменьшаются по мере внедрения со-мономера [111]. Комплекс **85c** показал высокие значения активности в сополимеризации этилен/норборнена, соизмеримые с активностями комплекса **85h**, притом, что в полимеризации этилена **85c** сильно уступал соединению **85h** [105].

В присутствии ЭТХА и ДЭАХ соединения **86a-c** и комплексы оксованадия(+4) показали высокие активности на уровне соединений **82f-h** (мольное соотношение  $\text{Al}/\text{ЭТХА}/\text{V} = 4000/300/1$ ). Молекулярные массы получаемых полимеров также сравнимы с полученными на катализаторах **82f-h**. Такое сходство, возможно, объясняется образованием в данных условиях одинаковых каталитических частиц [108,109].

N-содержащий трифенолят ванадия **87** имеет две фенольные группы у каждого феноксиимина, не участвующее в комплексообразовании, что создает дополнительное реакционное место для координации молекулы сокатализатора [56]. Уменьшение стерических затруднений (замена диизопропилфенильного на метилфенильный фрагмент) в лиганде **87** у имино групп позволяет получить аналогичные соединения с другой координацией центрального атома ванадия (**88** и **89**). Несмотря на это, каталитические активности систем, сформированные из этих комплексов, совпадают [57,112].

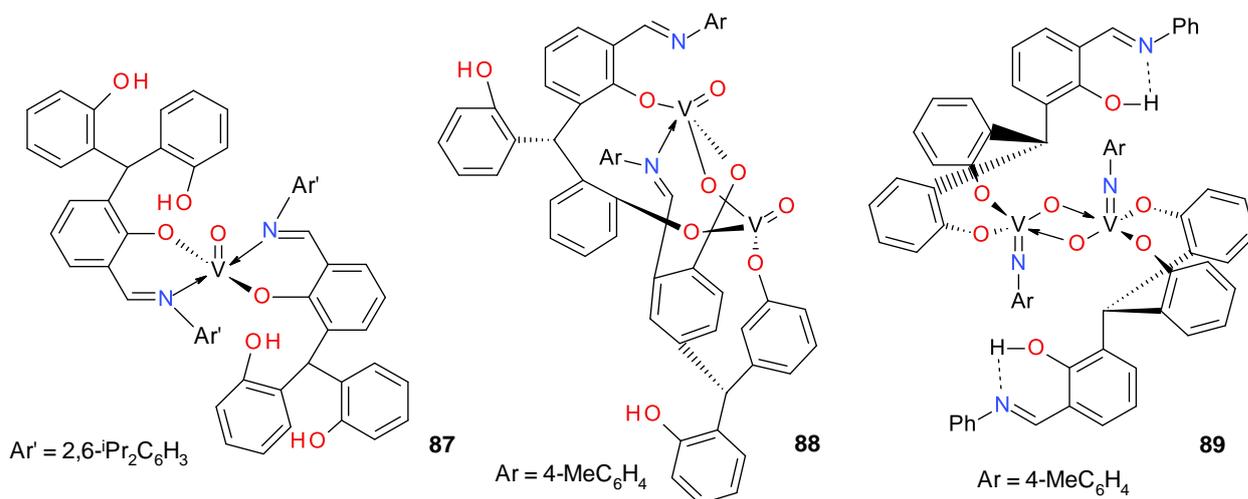
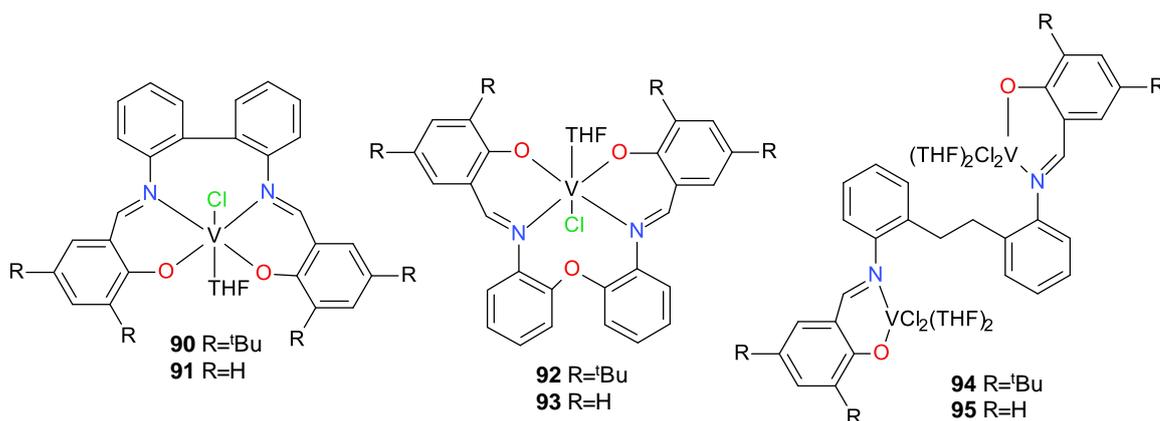


Таблица 6. Каталитическая полимеризация этилена на комплексах **87-89** <sup>a</sup>.

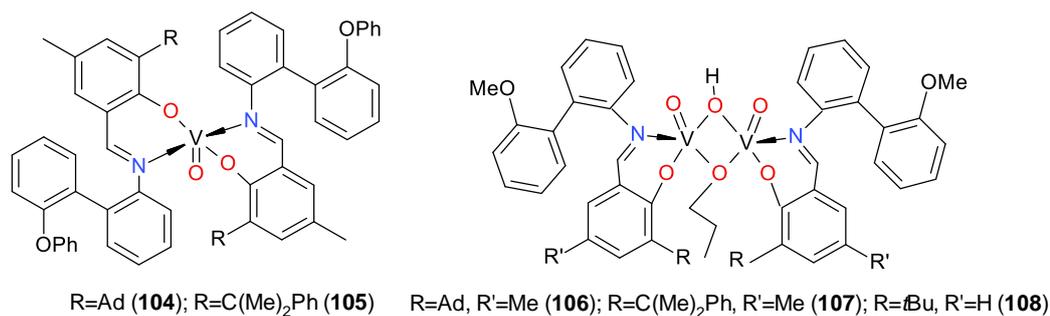
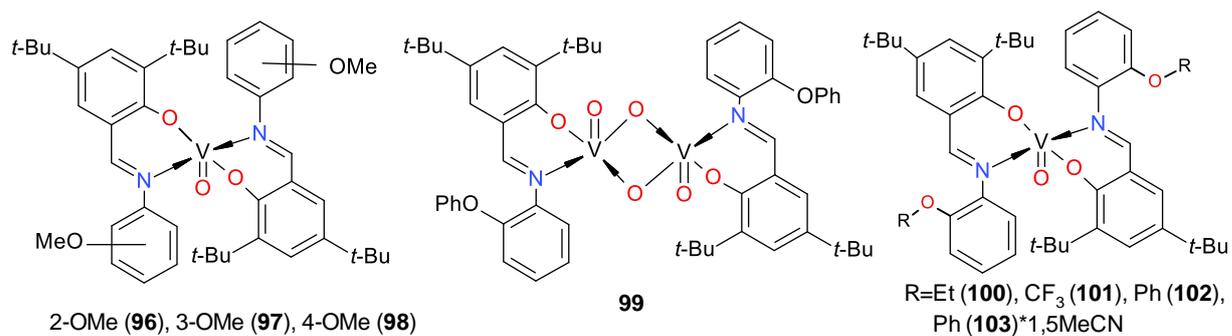
Комплекс (мкмоль)	T, °C	Al/V	Активность <sup>b</sup>	Mw <sup>f</sup> , 10 <sup>-4</sup>	PDI
<b>87</b> (0.2) <sup>c</sup>	25	2500	5900	-	-
<b>87</b> (0.2) <sup>c</sup>	80	2500	24900	-	-
<b>88</b> (0.5) <sup>d</sup>	45	5000	5204	10.7	2.5
<b>88</b> (0.5) <sup>e</sup>	45	5000	6798	9.8	2.4

<sup>a</sup> Условия реакции: со-катализатор Me<sub>2</sub>AlCl, давление этилена 1 атм; <sup>b</sup> Активность = кг ПЭ/(моль V час атм); <sup>c</sup> ЭТХА 0.5 мл, 15 мин., толуол 250 мл; <sup>d</sup> ЭТХА 0.1 мл, 20 мин., толуол 50 мл; <sup>e</sup> ЭТХА 0.1 мл, 30 мин., толуол 50 мл; <sup>f</sup> В качестве растворителя для ГПХ использовали 1,2,4-трихлорбензол, стандарт – полистирол.

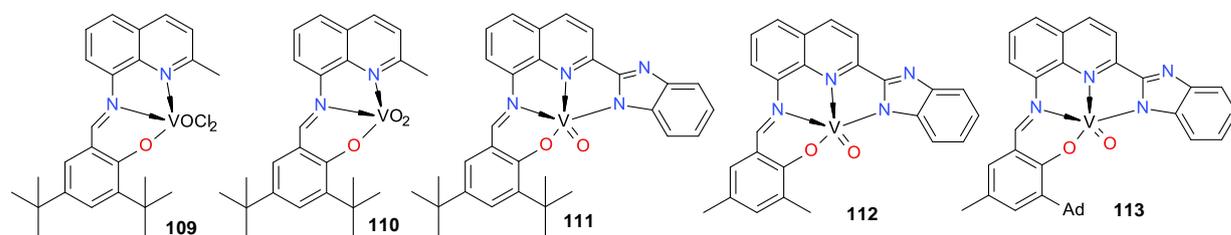
Серия новых пре-катализаторов на основе комплексов ванадия(+3) со связанными феноксиминными лигандами **90-95** описана в работе [113]. Все соединения и особенно с трет-бутильными заместителями при использовании ДЭАХ/ЭТХА показали высокую каталитическую активность в полимеризации этилена (до 10000 кг ПЭ/(моль V час\*атм)).



Для системы **94** был отмечен эффект увеличения активности биядерной системы по сравнению с аналогичным соединения, содержащим один атом ванадия. При нанесении комплексов на силикагель наблюдалось значительное падение активности. Полимеры, полученные с участием этих комплексов, имеют высокие температуры плавления (до 145°C) и средние молекулярные массы (до 550000 г/моль), что может свидетельствовать о высокой кристалличности и линейности полиэтилена [113].



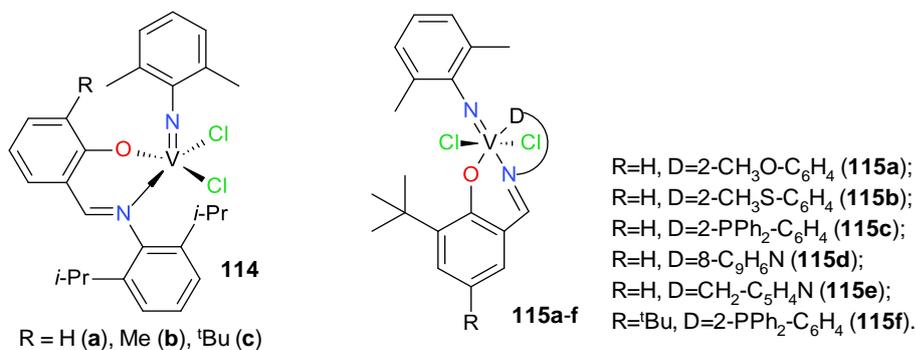
Бис хелатные комплексы ванадия (+4) на основе бидентантных феноксииминных лигандов (**96-108**) проявили высокую каталитическую активность при активации ДЭАХ/ЭТХА (до 7700 кг ПЭ/(моль V час\*атм), (давление этилена – 1 атм, толуол, 80°C, 16000 экв. ДЭАХ). Все полимеры обладали низкими температурами плавления (до 128°C) и молекулярными массами (до 117000 г/моль) [114].



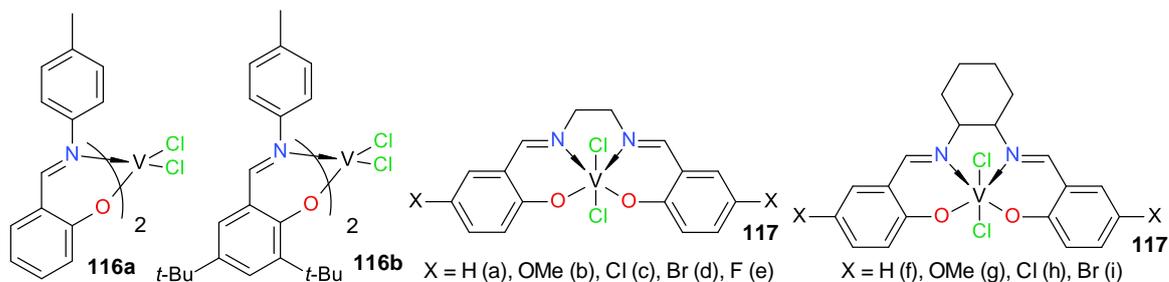
Ванадиевые комплексы, содержащие три- или тетрадентантные лиганды (**109-113**), также показали высокие активности (5500-10700 кг ПЭ/(моль V час\*атм), 20000 эквивалентов ДЭАХ, в присутствии ЭТХА, 60°C, давление этилена 1 атм) [115]. Активность систем уменьшалась в ряду **113**>**109**>**111**>**110**~**112**. Продукты - линейные полиэтилены с умеренной молекулярной массой. Комплексы **111-113** проявили активность в со-полимеризации этилена и пропилена. Значения активности при 50°C достигли 7390 кг СПЭП/(моль V час) (давление этилена и пропилена 0.4Мпа).

Каталитическая активность систем с участием имидо-ванадиевых комплексов {**114a-c** – MAO} сильно зависит от объема заместителя в *орто*- положении фенольной части феноксииминного лиганда и возрастает в ряду **114a** (380) < **114b** (680) << **114c** (2150 кг

ПЭ/(моль V час)) [116]. Становится очевидным, что объемный заместитель в *орто*-положении, незначительно изменяя геометрию комплекса (например, угол связи Cl-V-Cl в **114c** (90,49°) меньше, чем в **114a,b** (91.97° и 91.25°)), более радикально влияет на геометрию и электронную структуру активного центра. Полимер, получаемый при 25°C на системе с участием **114c** имеет высокие молекулярные массы (1.18 – 1.16 10<sup>6</sup>) и мономодальное ММР (Mw/Mn = 2.8-3.1) [116].



Новые соединения арилимидо-ванадия (+5) **115a-f** с тридентатными салицил-альдиминатными хелатными лигандами проявили высокую эффективность в качестве пре-катализаторов полимеризации этилена при активации ДЭАХ с добавкой ЭТХА [117]. Комплекс **115c** с боковой дифенилфосфиновой группой продемонстрировал выдающуюся каталитическую активность в полимеризации этилена при 75°C – 133800 кг ПЭ/(моль V час). При этом полимеры обладали узким ММР. Интересно, что в этом случае при увеличении температуры уменьшалась молекулярная масса продукта реакции.



Среди ванадиевых комплексов, содержащих N,O – бидентатные лиганды, комплекс **116b** с *трет*-бутильным заместителем продемонстрировал более высокую каталитическую активность, чем **116a**. Наиболее вероятные причины этого связаны с изменением геометрии комплекса за счет стерической нагрузки и изменения электронной структуры при введении донорных алкильных групп [118].

Таблица 7. Результаты полимеризации этилена на комплексах **116-118**<sup>a</sup>.

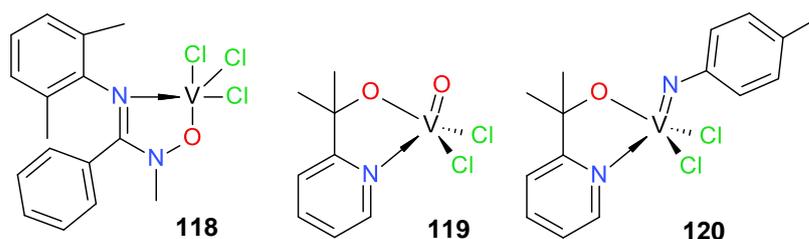
Комплекс (мкмоль)	Активатор (ммоль)	Активность, кг ПЭ/(моль V час)	Mw <sup>b</sup> , 10 <sup>-5</sup>	PDI
<b>116a</b> (0.08)	Et <sub>2</sub> AlCl (7.9)	22.4	7.23	3.7
<b>116a</b> (0.04)	EtAlCl <sub>2</sub> (7.9)	208	6.49	3.7

<b>116b</b> (0.08)	Et <sub>2</sub> AlCl (7.9)	111	5.66	4.4
<b>116b</b> (0.01)	EtAlCl <sub>2</sub> (7.9)	852	5.99	4.0
<b>116b</b> (0.08)	MAO (10.5)	30.4	-	-
<b>117a</b> (0.007)	EtAlCl <sub>2</sub> (3.6)	354	7.20	9.3
<b>117b</b> (0.007)	EtAlCl <sub>2</sub> (3.6)	721	6.29	7.8
<b>117c</b> (0.007)	EtAlCl <sub>2</sub> (3.6)	886	6.83	7.8
<b>117b</b> (0.08)	Et <sub>2</sub> AlCl (3.6)	63	-	-
<b>117c</b> (0.08)	Et <sub>2</sub> AlCl (3.6)	33	-	-
<b>117f</b> (0.007)	EtAlCl <sub>2</sub> (3.6)	860	10.47	10.4
<b>117g</b> (0.007)	EtAlCl <sub>2</sub> (3.6)	748	6.96	7.3
<b>117h</b> (0.007)	EtAlCl <sub>2</sub> (3.6)	1070	6.85	8.4
<b>117i</b> (0.008)	EtAlCl <sub>2</sub> (3.6)	856	-	-
<b>117g</b> (0.07)	Et <sub>2</sub> AlCl (3.6)	88	14.59	27.4
<b>117h</b> (0.07)	Et <sub>2</sub> AlCl (3.6)	33	-	-

<sup>a</sup> Условия проведения полимеризации: толуол 150 мл, давление этилена 5 атм. в течение 30 минут; <sup>b</sup> ГПХ проводили в 1,2,4-трихлорбензоле при 140°C (стандарт-полистирол).

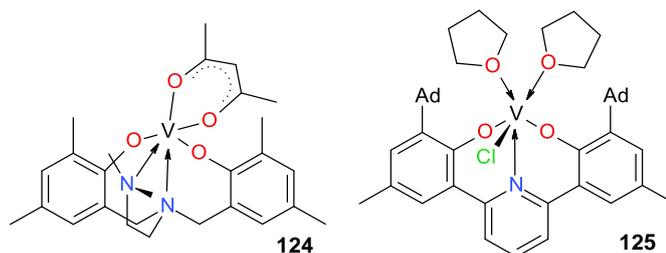
Активность систем также очень сильно зависит от используемого алюминийорганического соединения и изменяется в ряду EtAlCl<sub>2</sub>»Et<sub>2</sub>AlCl»MAO, что, в целом, характерно для ванадийсодержащих комплексов. Это отличает их от комплексов с теми же лигандами, но образованных металлами 4 группы, которые активируются только MAO. Получаемые на комплексах **116** полимеры характеризуются довольно высокими молекулярными весами и относительно узким ММР [118].

Активность комплексов ванадия (+4) на основе саленовых тетрадентатных лигандов **117a-i** в полимеризации этилена варьируется от умеренной до высокой [119]. Производные циклогександиимина **117f-i** превосходят по активности комплексы с этилендииминным фрагментом **117a-e**, вероятно, вследствие большей конформационной жесткости и липофильности. Как и в случае с **116**, значительное влияние на активность оказывает природа активатора. Однако, в отличие от **116** получаемые полимеры имели широкое молекулярно-массовое распределение (Mw/Mn = 7.3-10.4), и этот факт предполагает наличие нескольких каталитически активных частиц в реакционной среде [119]. Пре-катализатор **117c**, нанесённый на MgCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>, показал стабильную кинетику поглощения этилена даже поле двух часов проведения реакции полимеризации, хотя ММР получаемых при этом полимеров были довольно широким (Mw/Mn > 16) [120].





полиэтилен имеет довольно высокую молекулярную массу  $M_w = 670000$  при ММР равным 3.33.



Система  $\{124+EtAlCl_2\}$  была использована для сополимеризации этилена с 1-гексеном и этилена с норборненом. При этом наблюдалось значительное снижение активности (61 кг СПЭГ/(моль V час атм) в случае с 1-гексеном и 66 кг СПЭГ/(моль V час атм) при сополимеризации с норборненом). На основании данных ДСК был сделан вывод, что поли(этилен-1-гексен) состоит из смеси сополимеров различных составов [124].

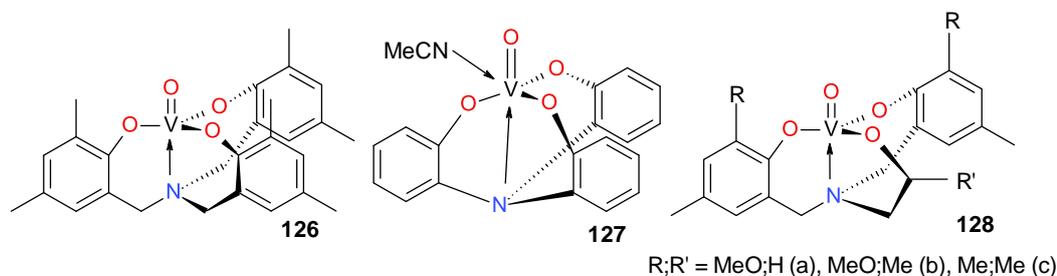
Таблица 8. Полимеризация этилена на различных комплексах ванадия, содержащих amino-бис-(фенолятный) лиганд, активированных  $EtAlCl_2$ <sup>a</sup>.

Комплекс	растворитель	Время, мин	Активность <sup>b</sup>	$M_w$ <sup>c</sup> , $10^{-4}$	PDI
$LV^VO(O_iPr)$	Толуол	5	272	11.8	2.6
$LV^VO(Cl)$	$CH_2Cl_2$	15	17	71.6	3.8
$LV^{IV}(O_iPr)_2$	Толуол	3	474	67.7	2.0
$LV^{IV}(Cl)_2$	Толуол	15	62	88.9	2.0
$LV^{III}(acac)124$	Толуол	3	436	67.3	3.3
$LV^{III}(acac) 124^d$	Толуол	30	61	3.3	1.9
$LV^{III}(acac) 124^e$	Толуол	30	66	-	-
$LV^{III}(acac) 124$	Пентан	5	322	100.3	2.6
$LV^{III}(Cl)(THF)$	Толуол	15	52	45.8	2.2

<sup>a</sup> Условия реакции: катализатор 0.01 ммоль, растворитель 10 мл,  $EtAlCl_2$  (10 эквивалентов), давление этилена 1 атм, комнатная температура; <sup>b</sup> Активность, кг ПЭ/(моль V час); <sup>c</sup> ГПХ проводилась в 1,2,4-трихлорбензоле при 140°C (стандарт-полистирол); <sup>d</sup> Соплимеризация с гексеном-1 (8 ммоль), содержание гексена-1 – 10,6 мольных %; <sup>e</sup> сополимеризация с норборненом (8 ммоль), содержание норборнена – 29 мольных %.

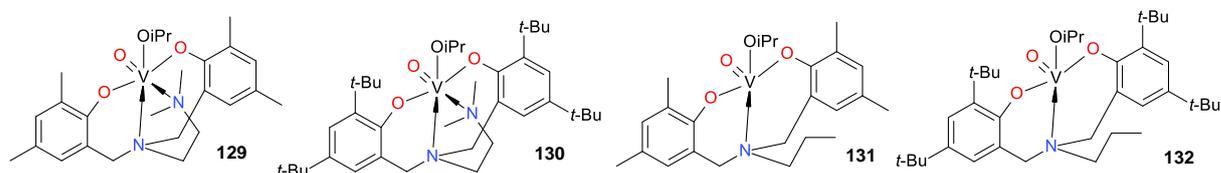
Ранее сообщалось [126], что комплексы ванадия(+3), содержащие бис-(фенокси)-пиридин, **125** показывают хорошие результаты в полимеризации пропилена в присутствии MAO (803 кг [ПП]/(моль V час), давление пропилена – 5 атм, толуол, 0°C, Al/V = 3000). Получаемый полипропилен имел высокую молекулярную массу, мономодальное ММР ( $M_w = 1.17 \cdot 10^6$ ,  $M_w/M_n = 2.03$ ) и по данным  $^{13}C$  ЯМР атактическое строение.

Ванадийсодержащие пре-катализаторы **126-127** были получены по реакции тетраденатного лиганда с пропоксиванадилем  $[VO(OPr^n)_3]$  [56].



При использовании каталитической системы  $\{127 + \text{Me}_2\text{AlCl}\}$  в полимеризации этилена наблюдается хорошая каталитическая активность – 2300 кгПЭ/(моль V час атм (давление этилена 1 атм, 0.2 ммоль пре-катализатора, 80°C, 0.5 ммоль  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ , 0.5 ммоль  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$ , 15 минут, 250 толуол). Следует отметить, что в координационной сфере комплекса **127** присутствует молекула ацетонитрила. Введение дополнительной метильной группы в фенильные заместители лиганда позволило получить комплекс **126**, не содержащий координационно-связанного растворителя. При этом каталитическая активность соединения **126** резко повышается до 96500 кг ПЭ/(моль V час атм). Используя комплексы **126-127** при 25 °C, получают полиэтилен высокой молекулярной массы ( $M_w = 5180000 - 8670000$ ), в то время как повышение температуры до 80°C ведет к значительному снижению молекулярной массы и значений ММР. Наиболее активные соединения катализируют сополимеризацию этилена с пропиленом (с внедрением около 15% пропилена; активность соединения **126** составляет 12400 кг СПЭП/(моль V час атм)).

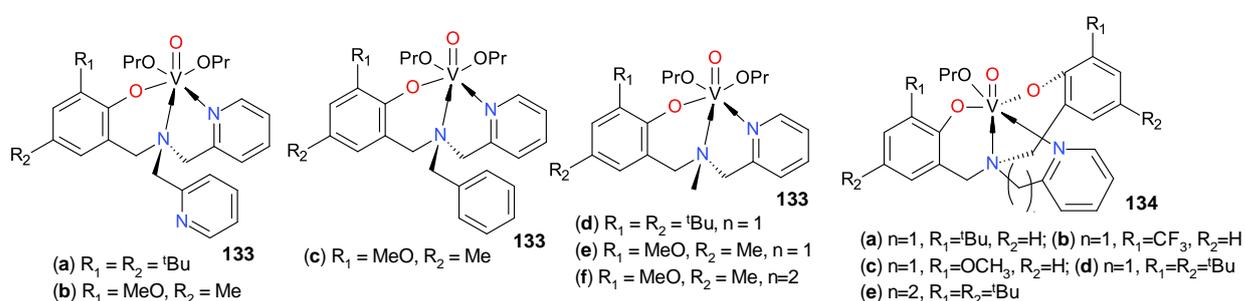
(Оксо)ванадиевые комплексы **128**, на основе тридентатного лиганда, содержащего две арильные оксо-группы и одну спиртовую группу, были протестированы в полимеризации этилена в присутствии  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  и  $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Et}$  ( $\text{Al}/\text{ETA}/\text{V} = 4000/300/1$ ) [127]. Наибольшую активность показал метильный аналог **128c**, к тому же этот комплекс может быть использован в сополимеризации норборена с этиленом, хотя его активность заметно снижается в сравнении с процессом гомополимеризации этилена [127].



Координационные соединения **129-132** на основе тридентатных и тетрадентатных лигандов ONO и ONNO-типов, синтезированные в [128], были испытаны в реакции полимеризации этилена. В качестве активаторов использовали MAO, TMA и  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  (DMAH), но активность проявили только системы, содержащие DMAH. Максимальную активность в этой реакции показал комплекс **129** – 26500 кг ПЭ/(моль V час) (время полимеризации-5 минут, 1 атм,  $\text{Al}/\text{V} = 4000$ , температура реакции 45°C). Активность комплекса **131** сравнима с комплексом **129**, но молекулярная масса получаемого полимера

имеет меньшие значения при широком ММР. Комплексы **130** и **132** продемонстрировали более низкие активности (до 10000 кг ПЭ/(моль V час)), хотя в случае **130** при увеличении температуры до 80°C активность возрастала до 17000 кг ПЭ/(моль V час). Данные каталитические системы позволяют получать полиэтилен с различными молекулярными массами от 59200 до 1260000.

Пре-катализаторы состава  $VO(L)(O^nPr_2)$  **133** на основе пиридин-содержащего аминофенольного лиганда были получены прямым синтезом с *n*-пропоксидом оксованадия [129]. Эти соединения **133**, активированные  $Et_2AlCl$  в смеси с ЭТХА, показали высокую эффективность в полимеризации этилена, давая высокомолекулярный полиэтилен (до 306000) с узким ММР (1.9-3.3).



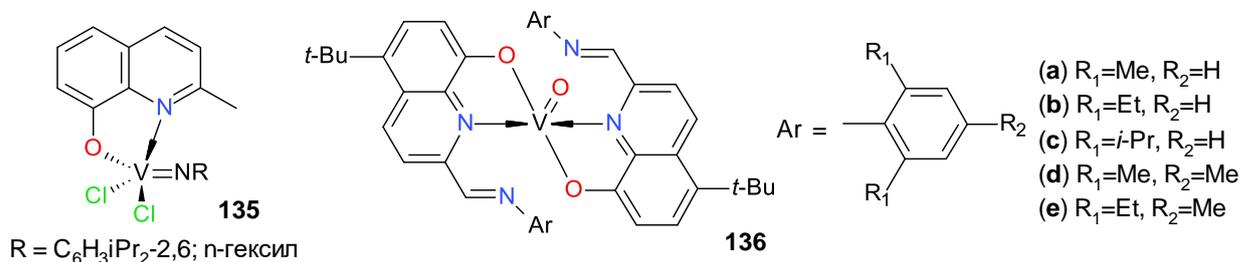
При этом влияние на активность и молекулярную массу оказывали заместители, как в фенольном фрагменте, так и у атома азота. Максимальную активность показал комплекс **133d** – 66200 кг ПЭ/(моль V час) (время полимеризации – 5 минут, 4 атм,  $Al/V = 4000$ ), содержащий *tert*-бутильные заместители в фенольном фрагменте, а соединения **133b,c,e,f** с метокси-заместителями и различными вариациями у атома азота активны в меньшей степени (42000-58000 кг ПЭ/(моль V час)). Среди этого ряда комплекс **133a** наименее эффективен в полимеризации этилена (17800 кг ПЭ/(моль V час)). В реакции со-полимеризации этилена с норборненом соединения **133** также проявили высокую активность (300000 кг СПЭН/(моль V час), время полимеризации 5 минут, 5 атм,  $Al/V = 4000$ ) [129]. Степень включения со-мономера достигала 35.9%, а молекулярные массы ( $M_w=285000, M_w/M_n=1.5-2.5$ ).

Дальнейшим развитием этого ряда соединений стало появление дианионного лиганда ONNO-типа и нового семейства пре-катализаторов состава  $VO(O^nPr)L$  с его участием (**134a-e**) [130]. При активации диэтилалюминийхлоридом и использовании ЭТХА эти комплексы оксованадия(+5) показали высокие каталитические активности, хотя и не такие высокие, как у систем на основе **133**, и превосходную термическую стабильность в полимеризации этилена. Максимальную активность показал комплекс **134e** - 34000 кг ПЭ/(моль V час) (время полимеризации-5 минут, 4 атм,  $Al/V = 4000$ ). Активность остальных соединений **134a-d** оказалась существенно ниже – 1680-6000 кг

ПЭ/(моль V час) (время полимеризации – 5 минут, 4 атм, Al/V = 4000). При этом образуется полиэтилен с узким ММР и относительно невысокими молекулярными массами ( $M_w < 211000$ ). Удивительно, что при наличии дополнительного атома углерода между пиридиновым фрагментом и амином, связывающим фенольные фрагменты, наблюдался резкий скачок активности, не наблюдавшийся в остальных случаях. Как и соединения из ряда **133**, новые комплексы ванадия(+5) проявили активность в со-полимеризации с норборненом. Более того, при использовании пре-катализаторов **134** увеличилась степень включения со-мономера до 41.5 % и получение полимера с более высокой молекулярной массой ( $M_w = 321000$ ) [130].

### 3.6. Комплексы ванадия с хинолиновыми лигандами.

В реакции трихлорида имидо-ванадия(+5)  $V(NR)Cl_3$  с 2-метил-8-гидроксихинолином образуется комплекс черного цвета состава  $V(NR)(ON)Cl_2$  **135** [131]. Использование ММАО в качестве активатора и комплекса с  $R = C_6H_3^iPr_2-2,6$  привело к довольно низким каталитическим активностям, как в реакции образования полиэтилена (20 кг ПЭ/(моль V час\*атм)), так и полипропилена (0,24 кг ПП/(моль V час\*атм)). При одинаковых условиях активность для комплекса с  $R = n$ -гексил оказалась еще ниже и составила примерно 7 кг ПЭ/(моль V час\*атм).



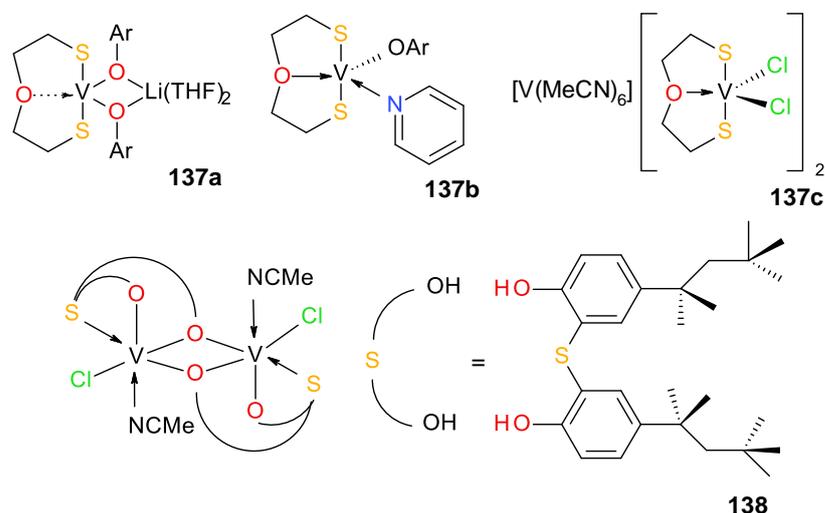
Серия ванадильных комплексов **136a-e**, полученных по реакции с окситрипроксидом ванадия(+5) в толуоле, продемонстрировала активность, сравнимую с найденной для пре-катализатора **135** (15.3 кг ПЭ/(моль V час), давление 8 атм, Al/V = 3000) [132]. При этом активность уменьшалась еще более в ряду **136c > 136b > 136d > 136e > 136a**. В со-полимеризации этилена с норборненом и гексен-1 были получены относительно хорошие результаты. Степень включения в случае норборнена оставила 15 мол. %, а для гексена-1 – 3.4 %.

### 3.7. Комплексы ванадия с S-содержащими лигандами.

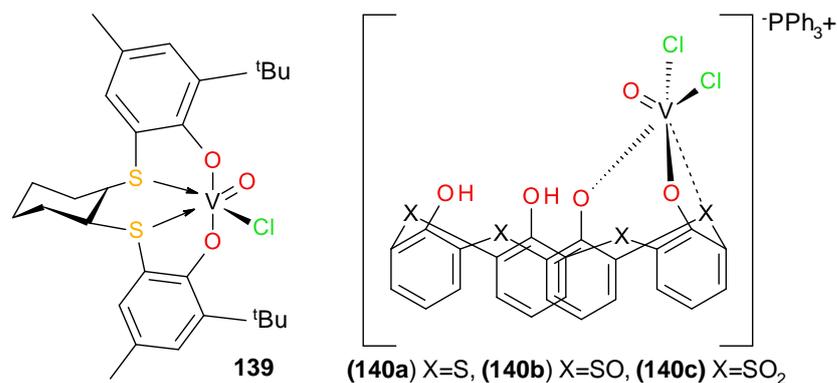
Ванадиевый комплекс, содержащий дитиольный лиганд **137c**, полученный при смешивании  $VCl(O-2,6\text{-}iPr_2C_6H_3)_2(THF)_2$  и  $O(CH_2CH_2SH)_2$  в ацетонитриле, показывает

неплохую активность при получении полиэтилена в присутствии  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  и  $\text{MgCl}_2$  (254 кг ПЭ/(моль V час), давление этилена 6 атм,  $50^\circ\text{C}$ , 15 мин.) [133]. Но наблюдаемые результаты намного уступают достигнутым на комплексах **137a** ( $\text{V}(\mu_2\text{-O-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Li}(\text{THF})_2$ : 1990 кг ПЭ/моль V час<sup>-1</sup>) и **137b** ( $\text{V}(\text{O-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}$ (пиридин): 1020 кг ПЭ/моль V час<sup>-1</sup>) и проведенных при одинаковых условиях [134]. Реакция лиганда **137c** с алюминийорганическими соединениями, например с  $\text{AlMe}_3$ , идёт с образованием хлорида ванадия(+2) и  $[\text{AlMe}\{\mu_2\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})\}]_2$ , нерастворимых в *n*-гексане [133], тогда как арилоксиды ванадия(+2), растворимые в углеводородах, получены в случаях с **137a,b**. Это объясняется различной растворимостью каталитически активных частиц (возможно, образующихся в результате диссоциации хелатирующего лиганда) [133].

Использование тио-бис-фенольного лиганда вместо дитиолята приводит к увеличению активности, которая в случае с комплексом **138** зависит от со-катализатора, введённого в реакцию. Так, наиболее хорошим со-катализатором для данной системы является ТИБА (MAO: 4736, ДЭАХ: 8184, ТИБА: 11708 кг ПЭ/(моль V час); этилен 5 атм,  $\text{Al}/\text{MgCl}_2/\text{V} = 100/10/1$  для  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  и  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ , для MAO – 3000/10/1) [135]. Полученный полимер имеет мономодальное молекулярно-массовое распределение ( $M_w/M_n = 2.3\text{-}3.1$ ); тем самым можно сказать, что в полимеризации участвуют каталитические частицы одного типа.

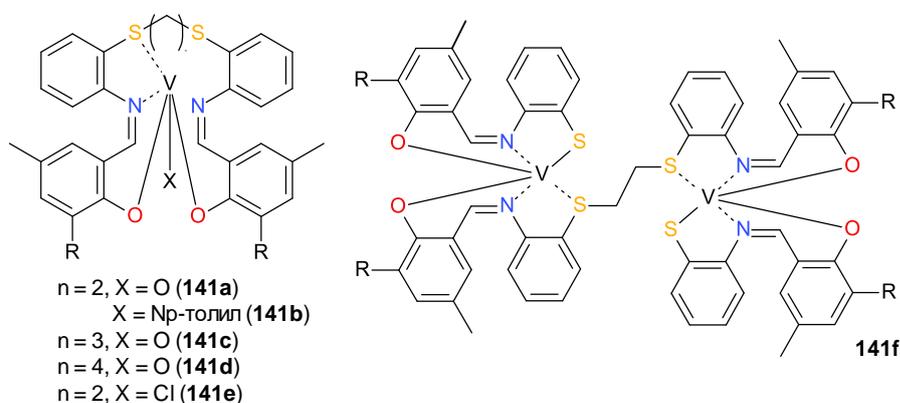


В сравнении с предыдущими, комплекс **139**, содержащий бисфенолятный лиганд [OSSO] типа, показал низкую каталитическую активность 150 кг ПЭ/(моль V час атм) (мольное соотношение  $\text{Al}/\text{V} = 2600$ , толуол, время 60 мин, температура реакции –  $40^\circ\text{C}$ ) в полимеризации этилена в присутствии MAO [136]. Молекулярные массы  $M_n$  полиэтилена составили значения до 100000 при узком молекулярно-массовом распределении ( $M_w/M_n=2.1$ ).



Тиакаликсарены, связанные тиа (-S-), сульфинил (-SO-) или сульфонилловым (-SO<sub>2</sub>-) мостиком, были использованы как лиганды в синтезах комплексов ванадия **140a-c**. Все полученные пре-катализаторы проявили высокую каталитическую активность, но лиганд, содержащий сульфонилловый линкер **140c**, показал самую высокую активность среди серо-содержащих комплексов в реакции полимеризации этилена 37400 кг ПЭ/(моль V час атм) (давление этилена – 1 атм, MeAlCl<sub>2</sub>/V = 6000, CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et (0,1 мл), толуол) [137].

Координационные соединения **141a-f** были получены взаимодействием лиганда с V(X)(OR)<sub>3</sub> (X = O, R = nPr; X = Np-толил, R = Et). Кристаллографические исследования показали октаэдрическое окружение ванадия с КЧ = 6, где одно место занимает атом серы. В случае n = 2 (количество атомов углерода между атомами серы) та же реакция в присутствии Me<sub>2</sub>AlCl приводит образованию комплекса ванадия(+3) **141e**.

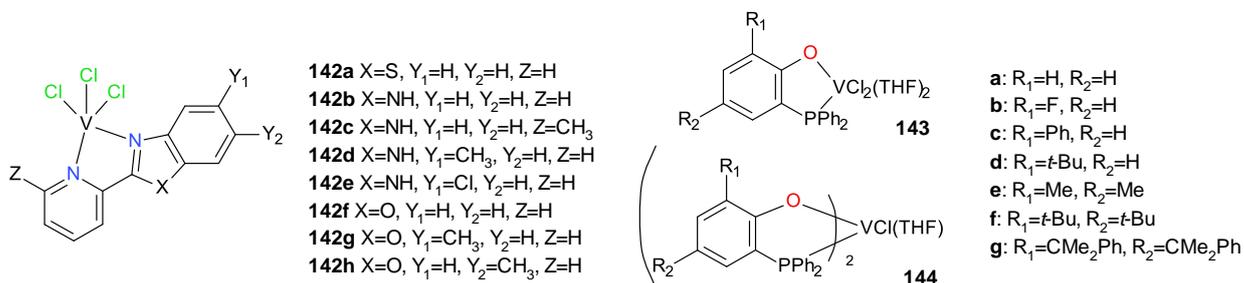


Продолжительная реакция лиганда с V(Np-толил)(OEt)<sub>3</sub> заканчивается окислительным расщеплением C-S связи и образованием комплекса **141f**. Среди этих соединений комплекс **141e** показал максимальную активность в реакции полимеризации этилена (11000 кг ПЭ/(моль V час атм)). Молекулярные массы продукта варьировались в пределах 160000-206000. Интересно отметить тот факт, что добавление реактиватора (ЭТХА) не приводило к увеличению каталитической активности, что не характерно для комплексов ванадия в ст. окисления +3. Эти же системы оказались активными и в со-полимеризации этилена и гексена-1 (1200 кг ПЭ/(моль V час\*атм)), давая полимеры с процентом включения со-мономера от 5.1 до 13.6. [138].

### 3.8. Комплексы ванадия с другими лигандами.

Комплексы ванадия(+3) на основе 2-(бензоимидазолил, -бензотиозолил, -бензооксазолил) пиридина **142a-h** были синтезированы и протестированы в реакции полимеризации этилена. При использовании MAO и при прочих равных условиях показано, что максимальные активности проявляют комплексы, содержащие в лиганде бензооксазолиловый фрагмент (**142a** – 286.3, **142b** – 164.3, **142c** – 295.4, **142d** – 278.2, **142e** – 109.3, **142f** – 634.5, **142g** – 1154.8, **142h** – 148.6 кг ПЭ/(моль [кат] час), давление этилена – 10 атм). При использовании самой эффективной каталитической системы **142g**, получаемый полимер обладает низкой молекулярной массой с температурой плавления 136.2°C и степенью кристалличности 25.2 % [139].

Комплексы ванадия(+3), содержащие феноксифосфиновые лиганды (**143a-g** и **144c-f**), каталитически активны в полимеризации этилена [140] в присутствии Et<sub>2</sub>AlCl (до 41300 кг ПЭ/(ммоль V час\*атм), давление этилена 1 атм, 0,5 мкмоль, ЭТХА/V = 300, Al/V = 4000, толуол), даже при высоких температурах (70°C) Получаемый полимер имеет высокую молекулярную массу с мономодальным ММР, что указывает на однородность каталитически активных частиц.



Термическая стабильность соединений, содержащих два феноксифосфиновых фрагмента **144c-f**, оказалась выше, чем у соответствующих моно-аналогов **143a-g** при одинаковых условиях. Пре-катализаторы **143a-g** также проявили активность в со-полимеризации этилена и гексена-1 в присутствии Et<sub>2</sub>AlCl. При этом в зависимости от структуры катализатора и параметров проведения процесса контролируется каталитическая активность, внедрение со-мономера и свойства полимера. Степень включения варьировалась от 1.70 до 11.4 %, Mw = 12400 – 66700, T<sub>пл</sub> = 78.2 – 115.6 °C.

### 4. Каталитически активная степень окисления ванадия в реакциях полимеризации α-олефинов.

ЭПР исследования, проведенные в работе [141], показали, что добавление 100 эквивалентов ДЭАХ к трихлориду адамантилимидованадия (+5) приводит к

восстановлению металла в исходном соединении до ванадия (+4) (рис. 2). При этом при 0°C восстановление происходит медленнее, чем при комнатной температуре. Замена хлора в  $V(NAd)Cl_3$  на анионный лиганд (например, фенол) приводит к стабилизации ванадия в степени окисления +5. Так, каталитическая система  $V(NAd)Cl_2(L) + 100$  экв. ДЭАХ генерирует следовую концентрацию частиц, содержащих восстановленный атом ванадия. Следует отметить, что время жизни каталитически активных центров, образующихся в этой системе, а также итоговые выходы продуктов реакции выше, по сравнению с аналогичной системой на основе  $V(NAd)Cl_3$ . Это свидетельствует о том, что в данном случае каталитически активная степень окисления атома ванадия вероятнее всего равна +5.

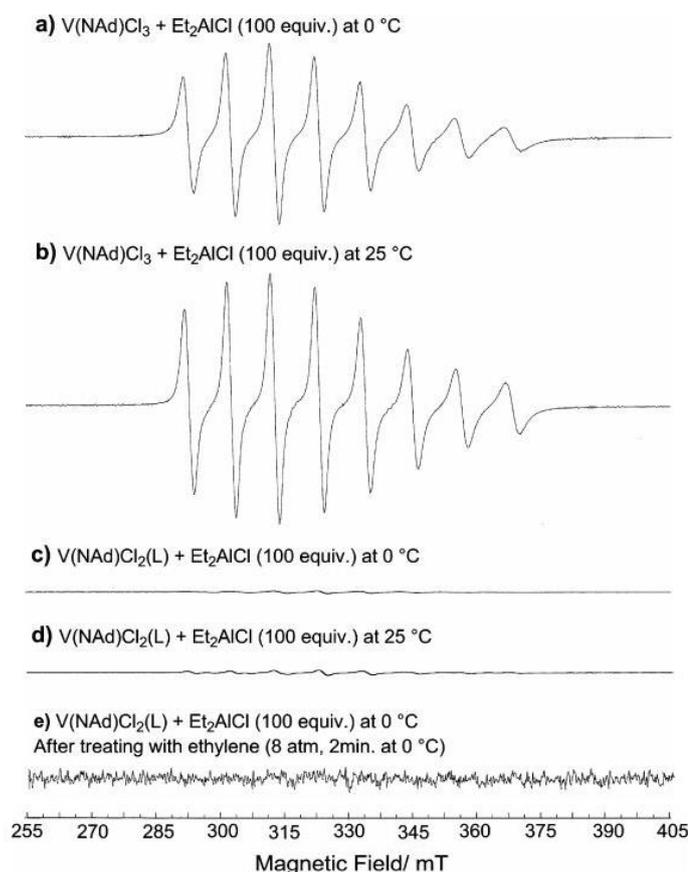


Рисунок 2. ЭПР спектры растворов  $V(NAd)Cl_2(L)$  и  $V(NAd)Cl_3$  в толуоле при разных температурах и в присутствии ДЭАХ [141].

Однако, в работах [142,143] предложена обратная гипотеза формирования активных центров: по реакции оксованадиевых комплексов, содержащих трисфенолятные лиганды, с алкилами алюминия происходит образование соединений ванадия (+4). Рост концентрации частиц ванадия (+4) коррелирует с увеличением каталитической активности в реакции полимеризации этилена. При этом в ходе ЭПР исследований также отмечено образование частиц ванадия (+2) и (+3). Таким образом, реальная каталитическая активная

степень окисления ванадия в реакции полимеризации олефинов остается предметом дискуссии.

### **Выводы из обзора литературы**

Как следует из данных, рассмотренных в литературной обзоре, к настоящему времени синтезировано большое количество различных ванадий содержащих комплексов, которые были протестированы в качестве компонентов пост-металлоценовых катализаторов в реакциях полимеризации и олигомеризации олефиновых углеводородов, а также их со-полимеризации друг с другом. Из-за ограниченного объема обзора и тех конкретных задач, которые были поставлены в данной работе и которые будут сформулированы ниже, нами не рассматривались свойства полимеров, получаемых с участием этих комплексов. Можно лишь отметить, что они очень разнообразны и в ряде случаев уникальны.

Анализируя представленные в литературном обзоре результаты, можно сделать следующие выводы:

1. Наиболее высокие активности в реакциях со- и полимеризации показывают катализаторы, содержащие атом ванадия в степени окисления (+5) и, как правило, в присутствии реактиватора, механизм действия которого остается неясным. Однако, соединения, изначально содержащие атомы ванадия в степенях окисления (+3) и (+4), в ряде случаев, также обладают высокой эффективностью. Надежных сведений об изменении их степеней окисления в процессе каталитической реакции не имеется. Вследствие этого в литературе обсуждаются взаимоисключающие точки зрения на степень окисления атома ванадия в составе активного центра.
2. Второй по важности факт, определяющий активность каталитических систем, связан с составом и строением координируемого лиганда. В подавляющем большинстве случаев наибольшая активность систем наблюдается при использовании комплексов с лигандами ON типа. Замена атома азота на другие донорные атомы, например, серу или фосфор, обычно приводит к ее уменьшению. Видимо вследствие этого комплексам с феноксиминными, аминифенольными, каликсареновыми и некоторыми другими лигандами, содержащими фенольные гидроксилы с дополнительным донорным атомом азота, посвящено наибольшее количество работ.
3. Третий по важности фактор, определяющий активность каталитических систем, связан с составом активатора (со-катализатора) и его количеством. В большинстве случаев предпочтительными активаторами для ванадийсодержащих систем оказываются

хлорсодержащие алюминийорганические соединения, такие как диэтилалюминийхлорид ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ), этилалюминийдихлорид ( $\text{EtAlCl}_2$ ), диметилалюминийхлорид ( $\text{Me}_2\text{AlCl}$ ) и др., и в исключительных случаях такой популярный активатор, как полиметилалюмоксан (МАО) (например, в олигомеризации этилена). Как и в других системах, зависимость активности от концентрации носит экстремальный характер.

4. Четвертый фактор, влияющий на каталитическую активность – природа растворителя. Как правило, использование в качестве растворителя алифатических углеводородов приводит к снижению активности системы по сравнению с наблюдаемой в ароматических углеводородах, что объясняют стабилизацией активного центра за счет дополнительного  $\pi$ -связывания.
5. Зависимость активности системы от температуры проведения каталитического процесса носит экстремальный характер, зависимость от давления мономера (в случае газообразных олефинов) линейный.
6. Нанесение катализаторов на силикагель или другие оксидные подложки приводит к сильному снижению каталитической активности. В то же время использование в качестве носителя, генерированного *in-situ* хлорида магния, сопровождается значительным ростом активности гетерогенизированной системы по сравнению с гомогенным аналогом.
7. Такие свойства, как молекулярные веса, молекулярно-массовые распределение, температура плавления и другие свойства получаемых полимеров, как и активность каталитической системы, определяются всеми вышеперечисленными параметрами.
8. Аномально высокие активности систем (десятки тонн на кг (моль V) час атм) в подавляющем большинстве случаев рассчитаны в экспериментах, проводившихся не более 5 минут, т.е. на максимуме активности системы, и затем пересчитаны на 1 час, что сильно искажает реальную картину их эффективности и делает невозможным проведение сравнительного анализа по всем рассмотренным работам.

Из данных литературного обзора следует, что комплексы ванадия, содержащие лиганды с спиртовыми гидроксилами, а также лиганды хинолинового ряда изучены в наименьшей степени. Соответственно, слабо исследована их каталитическая активность в реакциях олиго-, со- и полимеризации олефинов. В связи с этим перед нами была поставлена следующая цель: синтез новых координационных соединений ванадия (+3), (+4) и (+5) с лигандами  $\text{OO-}$ ,  $\text{ONO-}$  и  $\text{OON-}$  типов, определение их структуры и изучение их каталитических свойств в реакциях полимеризации и олигомеризации  $\alpha$ -олефинов. В рамках сформулированной цели предполагалось решить 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.

## Экспериментальная часть

Синтезы комплексов проводили в атмосфере аргона по стандартной технологии Шленка. В качестве источников ванадия были использованы коммерчески доступные  $\text{VOCl}_3$  (Fluka) и  $\text{VO}(\text{O}^n\text{Pr})_3$  (98%, Aldrich).  $\text{VOCl}_3$  дополнительно перегоняли в атмосфере аргона. Другие ванадиевые исходные были синтезированы:  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  был получен из  $\text{VCl}_3$  (97%, Aldrich) по методике [144], ацетилацетонат ванадия(+4) был приготовлен согласно [145],  $\text{V}(\text{NPh})\text{Cl}_3$  был получен по реакции  $\text{VOCl}_3$  и фенилизоцианата [100]. Тетрагидрофуран, толуол, дихлорметан, хлороформ, изопропиловый спирт, гексан и этилацетат марок “х.ч.” дополнительно очищали согласно литературным методикам [146]. Содержание воды этих растворителей периодически контролировали с помощью кулонометрии Карла Фишера на приборе Methrom 756 KF. Аргон и этилен марки “ОСЧ” подвергали дополнительной осушке пропуская через газовые фильтры Super Clean™.

Спектры ЯМР регистрировали на приборах “Bruker WP-300” и “Bruker AMX-400”. Перед использованием дейтерированные растворители (толуол-d8,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) перемораживали, дегазировали и хранили над молекулярными ситами 3 Å. Химические сдвиги приведены в ppm vs.  $\text{SiMe}_4$  и были определены относительно остаточных пиков растворителя. ИК-спектры - на спектрофотометре “Magna-IR 750”. Элементный анализ проводили на приборах “Carlo Erba-1106” и “Carlo Erba-1108”. ЯМР-, ИК-спектроскопия и элементный анализ были проведены в институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова.

Гель-хроматограммы образцов полимеров получали на хроматографе “Waters GPCV-2000” с использованием PLgel 5  $\mu\text{m}$  MIXED-C колонки в 1,2,4-трихлорбензоле при 135 °C. Молекулярные массы рассчитывали по универсальной калибровочной кривой с использованием полистирольных стандартов.

Термогравиметрический анализ образцов полиэтилена проводили на приборе NETZSCH STA Jupiter 449 C. Исследования проводили в потоке аргона (100 мл/мин), в интервале температур 40 – 300 °C при скорости нагрева 5 °C/мин.

Все эксперименты по изучению состава олигомеров проводились на масс-спектрометре TSQ 8000 (Thermo Scientific) в сочетании со газовым хроматографом Trace 1300 (Thermo Scientific). Были собраны данные с использованием 5 полных (29-450 м диапазон/г) спектров в секунду. Температура источника ионизации электронов составляла 210 °C. Хроматографическое разделение проводили с использованием колонки Rxi®-5Sil MS длиной 15 м, внутренний диаметр 0,25 мм и толщиной фазы 0.25  $\mu\text{m}$ ; газ-носитель - гелий при постоянной скорости потока 1 мл мин<sup>-1</sup>; температура колонки была

запрограммирована следующим образом: 40 °С (2 мин), 20 °С/мин до 280 °С (10 мин); температура трансферного капилляра – 270 °С. 1 мкл образца вводили в инжектор, нагретый до 250 °С при соотношении 30:1. Хроматографические пики определяли с помощью библиотек масс-спектров WILAY и NIST.

Масс-спектры в условиях электрораспыления при атмосферном давлении (ИЭР) регистрировали в режиме полного сканирования масс положительных и отрицательных ионов на тандемном динамическом масс-спектрометре Finnigan LCQ Advantage (США), оборудованным масс-анализатором с октапольной ионной ловушкой, насосом MS Surveyor, автосамплером Surveyor, генератором азота Schmidlin-Lab (Германия) и системой сбора и обработки данных с использованием программы X Calibur версии 1.3 фирмы Finnigan. Температура трансферного капилляра 150 °С, напряжение поля между иглой и противозлектродом 4,5 kV. Образцы вводили в ионный источник со шприцевого ввода со скоростью потока ацетонитрила 50 мкл/мин через инжектор Reodyne с петлей на 5 мкл.

ЭПР спектры записывались на спектрометре «Bruker Elexsys-E680X» X-band при комнатной температуре. Параметры ЭПР-спектров комплексов находили методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами, путем минимизации функционала ошибки.

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N$$

здесь  $Y_i^E$  – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю  $H$ ,  $Y_i^T$  – теоретические значения при тех же значениях поля  $H$ ,  $N$  – число точек.

Теоретические спектры строили способом, описанным в работе [147]. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса [148]. В соответствии с теорией релаксации [149] ширину линий задавали выражением

$$\Delta H = \alpha + \beta m_l + \gamma m_l^2$$

где  $m_l$  – проекция ядерного спина на направление магнитного поля,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – параметры. В ходе минимизации варьировали  $g$  – факторы, константы СТС, ширины и формы линий, концентрации комплексов.

Степень кристалличности полимеров была определена с помощью дифрактометрии в ИНЭОС РАН. Рентгеновские спектры полимеров снимали на дифрактометре ДРОН-2 (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования 1 град (2 $\theta$ )/мин). Степень

кристалличности  $\chi$  образцов находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности.

Рентгенодифракционные эксперименты для монокристаллов проводились на дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD, оборудованном CCD-детектором ( $\lambda$ (Mo-K $\alpha$ )-излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ - и  $\varphi$  сканирование) в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН. Обработку и расчет полученных экспериментальных данных осуществляли А.О. Борисова (для соединений **166** и **168**) и В.Н. Хрусталева (для соединений **173-175**, **186**). Кристаллографические данные для **166**, **168**, **173-175** и **186** были помещены в Кембриджском кристаллографическом центре обработки данных с номерами CCDC **878809–878810**, **1019516**, **1019514**, **1019515** и **1403934**, соответственно. Эти данные могут быть получены бесплатно из CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)).

#### **Синтез лигандов.**

**(4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафенил-1,3-диоксолан-4,5-диметанол (147)** [150,151].

В предварительно высушенную и заполненную аргоном колбу вносили диметиловый эфир (R,R)-винной кислоты (35.63 г, 0.2 моль), ацетон (500 мл) и раствор эфирата трехфтористого бора ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , 25 мл, 0.25 моль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Реакционную смесь выливали в водный раствор  $\text{NaHCO}_3$ , органический слой экстрагировали этилацетатом, объединённые органические вытяжки промывали и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Остаток перегоняли под вакуумом ( $T_{\text{кип}}=101^\circ\text{C}$  при 1 мм.рт.ст.). Выход составил 68% (29.67 г).

При перемешивании и охлаждении ( $0^\circ\text{C}$ ) полученный 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4,5-дикарбоксилата (8.73 г, 0.04 моль) прибавляли к эфирному раствору 6 экв.  $\text{PhMgBr}$  (полученному из металлического магния (5.76 г) и  $\text{PhBr}$  (37.68 г, 0.24 моль), растворенного в  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 мл)). Синтез проводили в атмосфере аргона. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем нейтрализовали ее раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , экстрагировали этилацетатом, экстракт промывали насыщенным раствором соли и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель упаривали. Полученный продукт перекристаллизовывали из смеси толуол/гексан 1:4. Выход составил 65% (12.13 г).

$T_{\text{пл.}}=194-195^\circ\text{C}$ , ( $T_{\text{пл. лит}} = 193-195^\circ\text{C}$ ).  $^1\text{H ЯМР}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 7.47-7.58 (м, 4H), 7.15-7.38 (м, 16H), 4.58 (с, 2H), 3.90 (с, 2H), 1.06 (с, 6H).

## **2,4-Ди-*трет*-бутил-6-(1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-гидроксипропан-2-ил)фенол (156)**

[152].

В предварительно высушенную и заполненную аргоном стеклянную ампулу поместили 2,4-Ди-*трет*-бутилфенол (4.12 г, 0.02 моль), 20 мл  $\text{CCl}_4$  и при охлаждении жидким азотом закачали эквивалентное количество газообразного гексафторацетона  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$  (3.32 г, 0.02 моль). Ампулу запаяли и довели температуру до комнатной. Время реакции составило 24 час. Далее полученную реакционную смесь упарили, а твёрдый продукт перекристаллизовывали из гексана. Выход: 6.47 г (87%).

$^1\text{H}$  ЯМР (толуол- $d^8$ , 300 МГц)  $\delta$ : 8.08 (уш. с, 1H), 7.53 (д, 1H), 7.42 (с, 1H), 3.66 (уш. с, 1H), 1.45 (с, 9H), 1.22 (с, 9H).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (толуол- $d^8$ ,  $\delta$ , м.д.) 2.75 (с).

## **2,4-ди-*трет*-бутил-6-(1-гидрокси-1-метил-этил)фенол (157)** [153].

К раствору 2,4-Ди-*трет*-бутилфенол (10.31 г, 0.05 моль) в метаноле (60 мл) добавили NaOH (2.2 г, 0.05 моль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. 36%-ый водный раствор формальдегида (12.5 мл, 0.16 моль) добавили к реакционной смеси и перемешивали при комнатной температуре в течение ещё 26 часов. Затем, реакционную смесь вылили в 150 мл воды, довели pH до 2-3 с помощью 36%-ого раствора HCl, и экстрагировали 3 раза 70 мл дихлорметана. Органический слой сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривали и перекристаллизовывали из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /гексан 1:1. Выход составил 67% (7.9 г).

Т.пл. = 99-101°C, (Т пл. лит = 98-99°C).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 МГц)  $\delta$ : 7.67 (с, 1H), 7.36 (с, 1H), 6.98 (с, 1H), 4.84 (с, 2H), 2.55 (с, 1H), 1.53 (с, 9H), 1.34 (с, 9H).

## **Метилдикарбоксилат 2,6-пиридина (163)** [154].

К 2,6-пиридин дикарбоновой кислоте (16.7 г, 0.1 моль) в метаноле (200 мл) прикапывали концентрированный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 мл) при интенсивном перемешивании. Раствор кипятили в течение 4 часов, после чего останавливали перемешивание и охлаждали раствор до комнатной температуры. Далее при перемешивании добавляли раствор соды, доводя pH до 7-8. Экстрагировали с помощью диэтилового эфира, экстракт промывали водой несколько раз и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Органический слой упаривали и перекристаллизовывали из хлороформа. Выход составил 61% (11.9 г).

Т.пл. = 120-122°C, (Т пл. лит = 122-124°C).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 МГц)  $\delta$ : 8.26 (d, 2H), 7.98 (t, 1H), 3.98 (с, 6H).

## **2,6-бис-(дифенилгидроксиметил)-пиридин (164)** [155].

Раствор 1,95 г (0.01 моль) диметилового эфира 2,6-пиридин дикарбоновой кислоты в диэтиловом эфире охлаждали до 0°C и при перемешивании по каплям добавляли раствор

PhMgBr, полученный из Mg (0,72 г, 0.03 моль) и бромбензола (4.75г, 0.03 моль) в диэтиловом эфире. Через 2-3 часа после кипячения реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и обрабатывали насыщенным раствором NH<sub>4</sub>Cl. Экстрагировали диэтиловым эфиром, органический слой промывали водой, сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали, продукт перекристаллизовывали из толуола. Выход составил 3.06 г (69%).

Т.пл. = 189-190°C, (Т пл. лит = 189°C). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ: 7.17-7.75 (м, 23H), 6.67 (с, 2H).

#### **7-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-хинолин-8-ол (172) [156].**

В предварительно высушенную и заполненную аргоном стеклянную ампулу поместили 8-гидроксихинолин (2.9 г, 0.02 моль), 20 мл CCl<sub>4</sub> и при охлаждении жидким азотом закачали эквивалентное количество газообразного гексафторацетона CF<sub>3</sub>C(O)CF<sub>3</sub> (3.32 г, 0.02 моль). Ампулу запаляли и довели температуру до комнатной. Время реакции составило 24 час. Далее полученную реакционную смесь упарили, а твёрдый продукт перекристаллизовывали из этанола. Выход составил 5.6 г (90%).

Т.пл. = 223-225°C, (Т пл. лит = 227-229°C). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO, 300 MHz) δ: 8.85-8.83 (д.д., 1H), 8.67 (д, 1H), 7.82-7.78 (м, 1H), 7.62 (д, 1H), 7.21 (д, 1H).

#### **8-гидроксихинолин N-оксид (178) [157].**

К раствору 8-гидроксихинолина (29.00 г, 0.2 моль) в 200 мл дихлорметана, охлаждённому на ледяной бане (0°C), при перемешивании постепенно добавляли 34.52 г *m*-хлорнадбензойной кислоты. После добавления перемешивали 2 часа. Затем выпавший осадок в виде *m*-хлорбензойной кислоты отфильтровывали. Органический слой, промывали 2%-ым водным раствором NH<sub>4</sub>OH, затем водой, сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривали и полученный продукт перекристаллизовывали из дихлорметана. Выход составил 96% (30.94 г).

Т.пл. = 136-137°C, (Т пл. лит = 138-139°C). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ: 15.07 (с, 1H, OH). 8.28 (д.д., 1H), 7.82 (д.д., 1H), 7.51 (т, 1H), 7.21-7.28 (м, 2H), 7.08 (д.д., 1H).

#### **2-циано-8-гидроксихинолин (180) [158,159].**

В предварительно высушенную и заполненную аргоном колбу помещали 8-гидроксихинолин N-оксид (24.15 г, 0.15 моль) и свежеперегнанный диметилсульфат (18.92 г, 0.15 моль). Колбу нагревали на кипящей водяной бане до образования однородной масс в течение 4 часов. Затем полученную массу промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Выход составил 90% (38.78 г).

Синтезированный метосульфат 8-гидрокси-1-метоксихинолина (38.78 г, 0.135 моль) добавили к водному раствору 3 экв. KCN (26.3 г, 0.4 моль) при перемешивании и охлаждении (0°C). Далее, с использованием уксусной кислоты доводили pH до 4-5.

Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и кристаллизовали из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /гексан 1:1. Выход составил 71% (16.3 г)

Т.пл. = 133°C, (Т. пл. лит = 134,5-135°C).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 8.32 (д, 1H), 7.89 (с, 1H), 7.73 (д, 1H), 7.64 (т, 1H), 7.42 (д.д., 1H).

### **Метил-8-гидроксихинолин-2-карбоксилат (182) [160].**

2-циано-8-гидроксихинолин **175** (16.3 г, 0.096 моль) помещали в колбу с концентрированным раствором NaOH и кипятили в течение 4 часов. Затем, охлаждали и доводили pH до 5-6 разбавленным раствором HCl до выпадения жёлтого вещества (8-гидроксихинолин-2-карбоксилат). Отфильтровывали и высушивали в вакууме. Далее, к раствору 8-гидроксихинолин-2-карбоновой кислоте (13.0 г, 0.058 моль) в сухом метаноле (50 мл) при перемешивании и охлаждении (0°C) прикапывали  $\text{SOCl}_2$  (4.18 мл, 0.058 моль). Далее, суспензию перемешивали при 0°C в течение 30 мин., а затем при 65°C в течение 2 часов. Реакционную смесь нейтрализовали постепенным добавлением 5 мл воды. Полученную смесь выливали в водный раствор  $\text{NaHCO}_3$ , органический слой экстрагировали этилацетатом, объединённые органические вытяжки промывали и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривали на роторном испарителе, а полученный продукт перекристаллизовывали из дихлорметана. Выход составил 85% (10 г).

Т.пл. = 92-93°C, (Т. пл. лит = 93-94°C).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 8.37 (д, 1H), 7.82 (с, 1H), 7.75 (д, 1H), 7.61 (т, 1H), 7.40 (д.д., 1H), 7.31 (д.д., 1H), 3.96 (с, 3H).

### **2-[гидрокси(дифенил)метил]-8-гидроксихинолин (183).**

Раствор фенилмагний бромид  $\text{PhMgBr}$  (30 ммоль) в диэтиловом эфире, полученный по реакции магния Mg (0.72 г, 30 ммоль) и бромбензола  $\text{PhBr}$  (4.71 г, 30 ммоль) в диэтиловом эфире, по каплям прибавляли к раствору метил 8-гидроксихинолин-2-карбоксилату (2.03 г, 10 ммоль) в тетрагидрофуране при температуре 10°C. После прикапывания доводили температуру до комнатной и перемешивали в течение 4 часов. Затем обрабатывали реакционную смесь раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , отделяли органический слой и экстрагировали этилацетатом. Объединённые органические слои сушили над сульфатом натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель упаривали. Полученный продукт перекристаллизовывали из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /гексан 1:1. Выход составил 2.45 г (75%).

Т.пл. = 165°C.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$ : 8.05 (d, 1H, Ar-H), 7.62 (s, 1H, Ar-H), 7.42 (t, 1H, Ar-H), 7.35-7.13 (m, 12H, Ar-H), 5.72 (br.s., 1H, OH).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 161.84, 151.68, 145.67, 136.89, 136.00, 128.29, 128.11, 127.67, 127.57, 121.62, 118.07, 111.45, 81.58. MS, 327(M, 23.06); 309 (100, M-18); 280 (7.18, M- 47); 250 (10.1 M-77). Данные элементного анализа – для  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (327.38) вычислено, %: C, 80.71; H, 5.23; N, 4.28. Найдено: C 80.82; H 5.21; N 4.31.

## 2-[гидроксил(диперфторфенил)метил]-8-гидроксихинолин (184).

2.5 М раствор бутиллития BuLi в гексане (12 мл, 30 ммоль) по каплям добавляли к раствору перфторфенил бромида C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br (3.7 мл, 30 ммоль) в диэтиловом эфире при -78°C, перемешивали 4 часа. Затем к полученной смеси по каплям прибавляли раствор метил 8-гидроксихинолин-2-карбоксилата (2.03 г, 10 ммоль) в тетрагидрофуране при температуре -78°C. После доводили температуру смеси до комнатной и перемешивали в течение 12 часов. Обработывали реакционную смесь раствором NH<sub>4</sub>Cl, отделяли органический слой и экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединённые органические слои сушили над сульфатом натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель упаривали. Полученный продукт перекристаллизовывали из смеси толуол/гексан 1:1. Выход составил 2.28 г (45%).

Т.пл. = 159 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °С) δ: 8.25 (d, 1H, Ar-H), 7.59-7.52 (m, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.32 (m, 1H, Ar-H), 6.22 (br.s., 1H, OH). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °С) δ: 156.19, 151.64, 146.26, 138.63, 137.88, 135.68, 129.10, 129.04, 128.33, 128.23, 135.30, 119.10, 118.37, 112.40. <sup>19</sup>F ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °С) δ: -60.37 (d, 2F), -75.11 (t, 1F), -83.26 (t, 2F). MS, 507(M, 23.89); 489 (12.24, M-18); 470 (15.31, M-37). Данные элементного анализа – для C<sub>22</sub>H<sub>7</sub>F<sub>10</sub>NO<sub>2</sub> (507.28) вычислено, %: C, 52.09; H, 1.39; N, 2.76; F, 37.45. Найдено, %: C, 52.12; H, 1.33; N, 2.74; F, 37.36.

### Синтез комплексов.

#### [(4*R*,5*R*)-2,2-диметил-α,α,α',α'-тетрафенил-1,3-диоксолан-4,5-диметанолят] хлорида оксованадия (+5) (149).

К раствору лиганда **147** (0.233 г, 0.5 ммоль) в толуоле (10 мл) при охлаждении (-78°C) и перемешивании по каплям прибавляли 2.5 М раствор BuLi в гексане (0.44 мл, 1.1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 4 часа, а затем доводили температуру до комнатной и перемешивали ещё 15 минут. Далее, заново охлаждали до -78°C и добавляли ванадил хлорид VOCl<sub>3</sub> (0.047 мл, 0.5 ммоль) и медленно нагревали до комнатной температуры. Перемешивание продолжали 3 часа. Реакционную смесь фильтровали, растворитель упаривали, продукт кристаллизовали из смеси хлористого метилена с толуолом. Следует отметить, что продукт кристаллизуется в виде аморфного порошка, по видимому с примесью хлорида лития. Выход составил 0.133 г (47%).

Т.пл. = 230°C. Данные элементного анализа – для C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>ClO<sub>5</sub>V (566.94) вычислено, %: C, 65.67; H, 4.98; Cl, 6.25; V, 8.99. Найдено, %: C, 65.46; H, 4.78; Cl, 6.68; V, 8.70. ИК, ν/см<sup>-1</sup>: (V=O) 1020; (V-O) 679.

**[(4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -тетрафенил-1,3-диоксолан-4,5-диметанолят] хлорида имидованадия (+5) (150).**

В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали лиганд **147** (0.233 г, 0.5 ммоль), 10 мл толуола, затем охлаждали до  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  и прибавляли по каплям 2.5 М раствор BuLi в гексане (0.44 мл, 1.1 ммоль). После этого температуру реакционной среды медленно доводили до комнатной, перемешивали 4 ч, охлаждали до  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , прибавляли  $\text{VCl}_3\text{NPh}$  (0.124 г, 0.5 ммоль), растворенного в 5 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 20 часов, неорганические продукты отфильтровывали, органический слой упаривали, продукт перекристаллизовывали из толуола. Следует отметить, что продукт кристаллизуется в виде аморфного порошка, по-видимому с примесью хлорида лития. Выход составил 0.144 г (45%).

Т.пл. =  $264\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Данные элементного анализа – для  $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{VCl}$  (642.06) вычислено, %: С, 69.21; Н, 5.18; Cl, 5.52; N, 2.18; V, 7.93. Найдено, %: С 68.69; Н 5.98; Cl 5.67; N 2.31; V 8.57. ИК,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : (V=N) 998; (V-O) 654.

**[(4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -тетрафенил-1,3-диоксолан-4,5-диметанолят] хлорида ванадия (+3)·ТГФ (151).**

К раствору лиганда (0.233 г, 0.5 ммоль) в толуоле (10 мл) при охлаждении ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и перемешивании прибавляли 2.5 М раствор BuLi в гексане (0.44 мл, 1.1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 4 часа, а затем доводили температуру до комнатной и перемешивали ещё 15 минут. Далее, заново охлаждали до  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , добавляли тетрагидрофуранат хлорида ванадия (+3) -  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  (0.187 г, 0.5 ммоль) и медленно нагревали до  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Перемешивание продолжали 14 часов при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Реакционную смесь фильтровали, растворитель упаривали, продукт кристаллизовали из смеси хлористого метилена с толуолом. Следует отметить, что продукт кристаллизуется в виде аморфного порошка, по-видимому с примесью хлорида лития. Выход составил 0.130 г (42%).

Т.пл. =  $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Данные элементного анализа - для  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{ClO}_5\text{V}$  вычислено, %:С, 67.47; Н, 5.82; Cl, 5.69; V, 8.18. Найдено, %: С, 66.80; Н, 5.00; Cl, 6.30; V, 8.76. ИК,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : (V-O) 670.

**[(4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -тетрафенил-1,3-диоксолан-4,5-диметанолят] хлорида оксованадия (+5) (153).**

К раствору лиганда **147** (0.233 г, 0.5 ммоль) в толуоле (10 мл) при охлаждении ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и перемешивании по каплям прибавляли 1 М раствор  $\text{Bu}_2\text{Mg}$  в гексане (1.1 мл, 1.1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 4 часа, а затем доводили температуру до

комнатной и перемешивали ещё 15 минут. Далее, заново охлаждали до  $-78^{\circ}\text{C}$  и добавляли ванадил хлорид  $\text{VOCl}_3$  (0.047 мл, 0.5 ммоль) и медленно нагревали до комнатной температуры. Перемешивание продолжали 3 часа. Реакционную смесь фильтровали, растворитель упаривали, продукт кристаллизовали из смеси хлористого метилена с толуолом. Следует отметить, что продукт кристаллизуется в виде аморфного порошка, по-видимому с примесью хлорида магния. Выход составил 0.159 г (56%).

Т.пл. =  $230^{\circ}\text{C}$ . Данные элементного анализа – для  $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{ClO}_5\text{V}$  (566.94) вычислено, %: С, 65.67; Н, 4.98; Cl, 6.25; V, 8.99. Найдено, %: С, 65.21; Н, 4.86; Cl, 6.63; V, 9.26. ИК,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : (V=O) 1010; (V-O) 680.

**[2,4-Ди-*трет*-бутил-6-(1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-гидроксипропан-2-ил)фенол] хлорид оксованадия (+5) (159).**

К раствору лиганда **156** (0.186 г, 0.5 ммоль) в толуоле (10 мл) при охлаждении ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) и перемешивании по каплям прибавляли 2.5 М раствор  $\text{BuLi}$  в гексане (0.44 мл, 1.1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 4 часа, а затем довели температуру до комнатной и перемешивали еще 15 минут. Далее, заново охлаждали до  $-78^{\circ}\text{C}$  и добавляли ванадил хлорид  $\text{VOCl}_3$  (0.047 мл, 0.5 ммоль) и медленно нагревали до комнатной температуры. Перемешивание продолжали 3 часа. Реакционную смесь фильтровали, растворитель упаривали, продукт кристаллизовали из смеси хлористого метилена с толуолом. Следует отметить, что продукт кристаллизуется в виде аморфного порошка, по-видимому с примесью хлорида лития. Выход составил 0.144 г (61%).

Т.пл. =  $257^{\circ}\text{C}$ . Данные элементного анализа – для  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClF}_6\text{O}_3\text{V}$  (472.72) вычислено, %: С, 43.19; Н, 4.26; Cl, 7.50; V, 10.78. Найдено, %: С, 43.46; Н, 4.48; Cl, 7.95; V, 10.70. ИК,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : (V=O) 998; (V-O) 680.

**[2,4-Ди-*трет*-бутил-6-(1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-гидроксипропан-2-ил)фенолят] пропоксида ванадия (+5)  $\text{LV}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})$  (160).**

В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали лиганд **156** (0.186 г, 0.5 ммоль), 5 мл толуола и добавляли трипроксид оксованадия (+5)  $\text{VO}(\text{O}^n\text{Pr})_3$  (0.11 мл, 0.5 ммоль) в 5 мл толуола. Образующийся осадок темно-зелёного цвета отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /гексан. Выход составил 0.158 г (64%).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz)  $\delta$ : 7.55 (с, 1H, Ar), 7.48 (с, 1H, Ar), 5.44-5.39 (м, 2H,  $\text{VOCH}_2$ ), 2.29 (м, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.45 (с, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 1.36 (с, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 1.21 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  (Иотн (%)): 496 [M]<sup>+</sup> (15), 481 (24), 454 [M- $\text{C}_3\text{H}_6$ ]<sup>+</sup> (5.4), 357 (100). Данные элементного анализа – для  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{O}_4\text{V}$  (496.36) вычислено, %: С, 48.40; Н, 5.48; F 22.97; V, 10.26. Найдено, %: С, 48.50; Н, 5.39; V, 10.31. ИК,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : (V=O) 997; (V-O) 680.

**[2,4-ди-*трет*-бутил-6-(1-гидрокси-1-метил-этил)фенолят] оксованадия (+4) L<sub>2</sub>V(O) (161).**

В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали лиганд **157** (0.118 г, 0.5 ммоль), 5 мл толуола и добавляли трипропоксид оксованадия (+5) VO(O<sup>n</sup>Pr)<sub>3</sub> (0.055 мл, 0.25 ммоль) в 5 мл толуола. Образующийся осадок темно-синего цвета отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси толуол/гексан. Выход составил 0.098 г (73%).

<sup>1</sup>H ЯМР (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 7.95 (с, 1H, OH), 7.48 (с, 2H, Ar), 6.70 (с, 2H, Ar), 4.22 (м, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.56 (уш, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (с, 18H, <sup>t</sup>Bu), 1.28 (с, 18H, <sup>t</sup>Bu). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (I<sub>отн</sub> (%)): 536 [M]<sup>+</sup> (0.06), 553 (5.1), 203 (100). Данные элементного анализа – для C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>O<sub>5</sub>V (536.62) вычислено, %: C, 67.15; H, 8.45; V, 9.49. Найдено, %: C, 67.04; H, 8.27; V, 9.38.

**Комплекс хлорида ванадия (+3) с 2,6-бисфенилметанол пиридином (166).**

В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали лиганд **164** (0.221 г, 0.5 ммоль), 10 мл толуола, и тетрагидрофуранат хлорида ванадия VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (0.187 г, 0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 40°C в течение 70 часов, выпавший осадок зелёного цвета отфильтровывали, перекристаллизовывали из хлористого метилена. Выход составил 0.137 г. (43%).

Данные элементного анализа – для C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>V (636.48) вычислено, %: C, 66.05; H, 5.07; Cl, 11.14; N, 2.20; V, 8.00. Найдено, %: C 66.12; H 4.99; Cl 11.18; N 2.25; V 8.05. ИК, ν/cm<sup>-1</sup>: (OH<sub>связ</sub>) 3364; (V-O) 630; (V-N) 575.

**Комплекс хлорида ванадия (+3) с 2,6-бисфенилметанол пиридином (167).**

К раствору лиганда **164** (0.221 г, 0.5 ммоль) в толуоле (10 мл) при охлаждении (-78°C) и перемешивании по каплям прибавляли 2.5 М раствор BuLi в гексане (0.44 мл, 1.1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 4 часа, а затем довели температуру до комнатной и перемешивали ещё 15 минут. Далее, заново охлаждали до -78°C, добавляли VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (0.187 г, 0.5 ммоль), медленно нагревали до комнатной температуры и перемешивали при комнатной температуре 20 часов, неорганические продукты отфильтровывали, органический слой упаривали, продукт перекристаллизовывали из толуола. Следует отметить, что продукт кристаллизуется в виде аморфного порошка, по видимому с примесью хлорида лития. Выход составил 0.096 г (32%).

Данные элементного анализа – для C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>ClNO<sub>3</sub>V (599.01) вычислено, %: C, 70.18; H, 5.05; Cl, 5.92; N, 2.34; V, 8.50. Найдено, %: C 70.02; H 5.07; Cl 5.97; N 2.49; V 8.59. ИК, ν/cm<sup>-1</sup>: (V-O) 657; (V-N) 583.

**Комплекс хлорида оксованадия (+5) с 2,6-бисфенилметанол пиридином (168).**

К раствору лиганда **164** (0.221 г, 0.5 ммоль) в толуоле (10 мл) при охлаждении (-78°C) и перемешивании по каплям прибавляли 2.5 М раствор BuLi в гексане (0.44 мл, 1.1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 4 часа, а затем довели температуру до комнатной и перемешивали ещё 15 минут. Далее, заново охлаждали до -78°C и добавляли ванадил хлорид VOCl<sub>3</sub> (0.047 мл, 0.5 ммоль) и медленно нагревали до комнатной температуры. Перемешивание продолжали 3 часа. Реакционную смесь фильтровали, растворитель упаривали, продукт кристаллизовали из смеси хлористого метилена с толуолом. Следует отметить, что продукт кристаллизуется в виде аморфного порошка, по-видимому с примесью хлорида лития. Выход составил 0.087 г (32%).

Данные элементного анализа – для C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>ClNO<sub>3</sub>V (543.91) вычислено, %: C, 68.45; H, 4.26; Cl, 6.52; N, 2.58; V, 9.37. Найдено, %: C 68.38; H 4.32; Cl 6.57; N 2.52; V 9.45. ИК, ν/см<sup>-1</sup>: (V=O) 985; (V-O) 630; (V-Cl) 450.

#### **Комплекс хлорида фенилимидованадия (+5) с 2,6-бисфенилметанол пиридином (169).**

В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали лиганд **164** (0.221 г, 0.5 ммоль), 10 мл толуола, затем охлаждали до -78 °С и прибавляли по каплям 2.5 М раствор BuLi в гексане (0.44 мл, 1.1 ммоль). После этого температуру реакционной среды медленно довели до комнатной, перемешивали 4 ч, охлаждали до – 78 °С, прибавляли VCl<sub>3</sub>NPh (0.124 г, 0.5 ммоль), растворенного в 5 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 20 часов, неорганические продукты отфильтровывали, органический слой упаривали, продукт перекристаллизовывали из толуола. Следует отметить, что продукт кристаллизуется в виде аморфного порошка, по-видимому с примесью хлорида лития. Выход составил 0.130 г (42%).

Данные элементного анализа – для C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>V (619.02) вычислено, %: C, 71.79; H, 4.56; Cl, 5.73; N, 4.53; V, 8.23. Найдено, %: C, 71.76; H, 4.58; Cl, 5.77; N, 4.35; V, 8.30. ИК, ν/см<sup>-1</sup>: (V=N) 988; (V-O) 630; (V-N) 575.

#### **Комплекс пропоксида ванадия (+5) с 2,6-бисфенилметанол пиридином (170).**

В двугорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали лиганд **164** (0.221 г, 0.5 ммоль), 5 мл толуола и добавляли трипропоксид оксованадия (+5) VO(O<sup>n</sup>Pr)<sub>3</sub> (0.11 мл, 0.5 ммоль) в 5 мл толуола. Образующийся осадок светло-зелёного цвета отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/гексан. Выход составил 0.215 г (76%).

Данные элементного анализа – для C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4</sub>V (567.55) вычислено, %: C, 71.95; H, 5.33; N, 2.47; V, 8.98. Найдено, %: C, 71.90; H, 5.37; N, 2.41; V, 8.90. ИК, ν/см<sup>-1</sup>: (V=O)

1003; (V-O) 700; (V-N) 538.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 7.19-7.85 (m, 23H), 6.05-5.94 (m, 2H,  $\text{VOCH}_2$ -), 2.32 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.14 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).

**7-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-хинолин-8-олят пропоксид оксованадия (+5) – биядерный комплекс (173).**

В двухгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и предварительно заполненную аргоном, помещали лиганд **172** (311.2 мг, 1.0 ммоль), хлористый метилен  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10мл) и трипропоксид оксованадия  $\text{VO}(\text{O}^n\text{Pr})_3$  (0.11 мл, 0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при температуре 40°C. Органический слой упаривали, полученный красный продукт промывали пентаном и перекристаллизовывали из хлористого метилена. Выход составил 0.232 г (67%).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 9.66 (s, 2H,  $-\text{CF}_3\text{COH}$ ), 9.38 (s, 2H,  $-\text{CF}_3\text{COH}$ ), 8.71 (d, 2H,  $J=7$  Hz, Ar-H), 8.50 (d, 2H,  $J=3.9$  Hz, Ar-H), 8.23 (d, 2H,  $J=8.2$  Hz, Ar-H), 8.14 (d, 2H,  $J=8.1$  Hz, Ar-H), 7.75 (m, 4H, Ar-H), 7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.38-7.33 (m, 6H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 95.98, 116.65, 118.40, 123.84, 123.99, 125.30, 126.67, 126.72, 127.56, 127.80, 128.05, 128.22, 129.03, 129.43, 130.03, 137.85, 138.86, 139.08, 140.51, 146.78, 147.25.  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 2.35 (m, 1F), 2.23 (s, 2F), 1.93 (m, 1F). Данные элементного анализа – для  $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{V}_2$  вычислено, %: C 41.46, H 1.74, F 32.79, N 4.03, V 7.33. Найдено (%) C 41.54, H 1.56, F 32.86, N 4.09, V 7.38. ESI: вычислено для  $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{V}_2^-$ : 1390.59 [M] $^-$ ; Найдено: 1390.73, вычислено для  $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{V}_2+\text{Na}^+$ : 1413.58 [M+Na] $^+$ ; Найдено: 1413.49.

**7-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-хинолин-8-олят пропоксид оксованадия (+5) – смешанновалентный гексаядерный комплекс (174).**

В двухгорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой и предварительно заполненную аргоном, помещали лиганд **172** (311.2 мг, 1.0 ммоль), толуол (10мл) и трипропоксид оксованадия  $\text{VO}(\text{O}^n\text{Pr})_3$  (0.11 мл, 0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при температуре 40°C. Органический слой упаривали, полученный красный продукт промывали пентаном и перекристаллизовывали из смеси толуол/пентан (5/1). Выход 0.051 г (32 %).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 9.68 (s, 2H,  $-\text{CF}_3\text{COH}$ ), 9.40 (s, 2H,  $-\text{CF}_3\text{COH}$ ), 9.01 (m, 1H, Ar-H), 8.72 (m, 1H, Ar-H), 8.50 (m, 2H, Ar-H), 8.22 (m, 1H, Ar-H), 8.14 (m, 1H, Ar-H), 7.89 (m, 1H, Ar-H), 7.74 (m, 4H, Ar-H), 7.58 (d, 1H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.39 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (m, 2H, Ar-H), 7.24 (m, 4H, Ar-H), 6.08 (m, 2H,  $\text{VOCH}_2$ -), 5.53 (m, 2H,  $\text{PrOH}$ ), 1.60 (m, 8H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.96 (t, 12H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 9.66, 10.14, 10.38, 21.43, 25.60, 26.26, 26.56, 29.80, 67.97, 116.68, 118.40, 119.27, 123.84, 123.98, 125.29, 127.56, 127.80, 128.22, 129.03, 129.43, 130.03, 137.85, 138.86, 139.05, 146.78, 147.25, 161.74,

162.59.  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 4.25 (m, 2F), 3.60 (m, 2F), 2.32 (m, 3F), 2.20 (s, 6F), 1.88 (m, 3F). Данные элементного анализа - для  $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{V}_6$  вычислено, %: С 37.10, Н 2.70, F 23.47, N 2.88, V 15.73. Найдено (%) для С 37.15, Н 2.63, F 23.42, N 2.96, V 15.63. ESI: вычислено для  $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{V}_6^- - 2\text{PrOH}$ : 1822.76 [M-2PrOH] $^-$ ; Найдено: 1822.5, вычислено для  $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{V}_6^- - \text{PrOH}$ : 1882.58 [M-PrOH] $^-$ ; Найдено: 1881.73, вычислено для  $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{V}_6-2\text{PrOH}+\text{Na}^+$ : 1845.49 [M-2PrOH+Na] $^+$ ; Найдено: 1845.32.

**7-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-хинолин-8-олят пропоксид оксованадия (+5) – тетраядерный комплекс (175).**

В двухгорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой и предварительно заполненную аргоном, помещали лиганд **172** (311.2 мг, 1.0 ммоль), ацетонитрил (10мл) и трипропоксид оксованадия  $\text{VO}(\text{O}^n\text{Pr})_3$  (0.11 мл, 0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при температуре 40°C. Органический слой упаривали, полученный красный продукт промывали пентаном и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 0.072 г (50 %).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.72 (d, 2H, J=4.5 Hz, Ar-H), 8.51 (d, 2H, J=4.5 Hz, Ar-H), 8.22 (d, 2H, J=8 Hz, Ar-H), 8.15 (d, 2H, J=8.3 Hz, Ar-H), 7.43 (m, 2H, Ar-H), 6.06 (m, 4H, VOCH-), 1.58 (m, 8H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.94 (t, 12H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 10.39, 21.44, 25.60, 26.56, 67.98, 95.99, 116.67, 118.40, 123.85, 123.99, 125.30, 126.69, 127.57, 127.81, 128.05, 128.23, 129.04, 129.43, 130.04, 137.87, 138.86, 146.79, 147.25.  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 4.12 (m, 1F), 3.50 (m, 1F), 2.21 (m, 4F), 2.08 (s, 8F), 1.73 (m, 4F). Данные элементного анализа - для  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{V}_4$  вычислено, %: С 37.39, Н 3.49, F 19.71, N 2.42, V 17.62; Найдено (%) С 37.42, Н 3.38, F 19.76, N 2.39, V 17.73. ESI: вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{V}_4-\text{OPr}$ : 1095.44[M-OPr] $^-$ ; Найдено: 1095.86, вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{V}_4-2\text{OPr}$ : 1036.54 [M-2OPr] $^-$ ; Найдено: 1037.33, вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{V}_4^+$ : 1154.44 [M] $^+$ ; Найдено: 1155.46.

**8-гидроксихинолинат оксованадия (+5) (176) [161].**

В двухгорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой, помещали лиганд **172** (0.199 г, 1.37 ммоль), пропанол (10мл) и ацетилацетонат ванадия  $\text{VO}(\text{acac})_2$  (0.182 г, 0.687 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на воздухе в течение 24 часов при комнатной температуре, при этом наблюдалось изменение цвета до темно-красно-фиолетового. Темно-красный осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством пропанола (2 мл), высушивали на вакуумном насосе. Выход составил 0.229 г (81 %).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  8.57 (д, 1H), 8.43 (д, 1H), 8.13 (д, 1H), 8.06 (д, 1H), 7.59-7.53 (м, 2H), 7.24-7.12 (м, 6H), 6.28 (м, 2H), 1.45 (т, 2H), 1.21 (с, 3H). ИК,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : (V=O) 956.

Данные элементного анализа - для  $C_{21}H_{19}N_2O_4V$  (414.33) вычислено, %: С, 60.88; Н, 4.62; N, 6.76. Найдено, %: С, 60.56; Н, 4.57; N, 6.58.

#### **8-гидроксихинолинат оксованадия(+4) (177) [162].**

В двухгорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой, помещали лиганд **172** (0.174 г, 1.20 ммоль), ацетон (10мл) и ацетилацетонат ванадия  $VO(acac)_2$  (0.155 г, 0.583 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на воздухе в течение 24 часов при комнатной температуре, при этом наблюдалось образование суспензии жёлтого цвета. Жёлтый осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (2 мл) и сушили в вакууме. Выход составил 0.178 г (87%).

ИК,  $\nu/cm^{-1}$ : (V=O) 998; (V-O) 756. Данные элементного анализа - для  $C_{18}H_{12}N_2O_3V$  (355.24) вычислено, %: С, 60.86; Н, 3.40; N, 7.89. Найдено, %: С, 60.79; Н, 3.47; N, 7.78.

#### **2-[гидрокси(дифенил)метил]-8-гидроксихинолин с пропоксидом ванадия [2-Ph<sub>2</sub>O-C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>NO]VO(O<sup>n</sup>Pr) (185).**

Раствор трипроксида оксованадия (+5)  $VO(O^nPr)_3$  (0.11 мл, 0.5 ммоль) в толуоле (2 мл) добавили к раствору лиганда **183** (163.7 мг, 0.5 ммоль) в толуоле (8 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при температуре 70°C и оставляли перемешиваться при комнатной температуре на ночь. Органический слой упаривали, полученный коричневый осадок промывали пентаном и перекристаллизовывали из толуола. Выход (184.3 мг, 72 %).

<sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C)  $\delta$ : 7.89 (d, 1H, Ar-H), 7.57-7.49 (m, 3H, Ar-H), 7.35-7.13 (m, 10H, Ar-H), 6.89 (d, 1H, Ar-H), 5.48 (m, 1H, VOCH<sub>2</sub>-), 5.35 (m, 1H, VOCH<sub>2</sub>-), 2.10 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.16 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25 °C)  $\delta$ : 173.23, 164.36, 143.62, 142.53, 140.72, 137.88, 128.56, 128.23, 128.05, 127.95, 127.58, 113.95, 111.14, 67.99, 25.80, 21.52, 2.06, 1.18. Данные элементного анализа – вычислено для  $C_{28}H_{30}NO_5V$  (511.48), %: С, 65.75; Н, 5.91; N, 2.74. Найдено, %: С, 65.74; Н, 5.95; N, 2.72. ИК,  $\nu/cm^{-1}$ : (V=O) 1000, (V-O) 695.

#### **2-[гидрокси-бис-(перфторфенил)метил]-8-гидроксихинолин с пропоксидом оксованадия [2-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O-C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>NO]VO(O<sup>n</sup>Pr) (186).**

В колбу Шленка, снабжённую магнитной мешалкой и предварительно заполненная аргоном, помещали лиганд **184** (253.6 мг, 0.5 ммоль), толуол (10 мл) и трипроксид оксованадия  $VO(O^nPr)_3$  (0.11 мл, 0.5 ммоль). Реакционная смесь перемешивали в течение 2 часов при температуре 70°C, затем доводили до комнатной температуры оставляли перемешиваться на ночь. Органической слой упаривали, полученный темно-коричневый

осадок промывали пентаном и перекристаллизовывали из толуола. Выход (173.6 мг, 55 %).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$ : 8.47 (d, 1H, Ar-H), 7.67-7.59 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (m, 1H, Ar-H), 7.19 (m, 1H, Ar-H), 5.54-5.51 (m, 1H,  $\text{VOCH}_2-$ ), 5.39-5.36 (m, 1H,  $\text{VOCH}_2-$ ), 2.04-2.02 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.08 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25 °C)  $\delta$ : 156.19, 151.64, 146.26, 138.63, 137.88, 135.68, 129.10, 129.04, 128.33, 128.23, 135.30, 119.10, 118.37, 112.40.  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): -59.68 (d, 1F), -60.78 (d, 1F), -74.71 – -75.05 (m, 1F), -82.39 (m, 1F), -83.27 (m, 1F). Данные элементного анализа – вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{F}_{10}\text{NO}_4\text{V}$  (631.29): C, 47.56; H, 1.92; N, 2.22. Найдено: C, 47.55; H, 1.91; N, 2.21. ИК,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : ( $\text{V}=\text{O}$ ) 995, ( $\text{V}-\text{O}$ ) 691.

### **Полимеризация этилена и сополимеризация этилена с гексен-1.**

Эксперименты по полимеризации этилена проводили на установке, изображённой на рисунке 28. Блок реактора, включающий стенд, механическую мешалку и систему ввода реагентов, газовая бюретка и контроллер изготовлены фирмой Parr Int. В качестве тестовой реакции для проверки активности получаемых комплексов была выбрана реакция каталитического получения полиэтилена. Эксперимент выполняли следующим образом: перед началом ввода необходимых веществ вакуумировали реактор при температуре примерно 90°C около 20 минут (давление на вакуумметре – ок. -250 кгс/см<sup>2</sup>, класс точности прибора – 0.4), при этом показания разрежения на дисплее контроллера (-014) psi. Далее реактор заполняли инертным газом (аргоном) до тех пор, пока показания дисплея не достигали величин (000)-(002) psi (в некоторых случаях вместо аргона реактор заполняли этиленом). Этилен перед подачей в реактор осушали в колонке *Super Clean*<sup>TM</sup>. В порядке убывания в стальной реактор вводили следующие реагенты: растворитель, необходимый активатор, ре-активатор (если необходимо), пре-катализатор, гексен-1 (в случае проведения со-полимеризации этилена и гексена-1). Порядок может меняться в зависимости от проводимых экспериментов.

Общий объем толуола в реакторе составлял от 50 мл до 100 мл, а концентрация ванадия –  $5 \cdot 10^{-6}$  моль. Для инициирования процесса полимеризации поднимали давление реакционного газа до 10 psi на дисплее контроллера и далее давление этилена поддерживалось на уровне 10 psi или 24 psi (0.7 атм или 1.7 атм, 1 psi=68.05\*10<sup>-3</sup> атм) с помощью контроллера давления. Температура эксперимента регулировалась с помощью термостата. Процесс полимеризации проводили около 30 минут при интенсивном перемешивании. К полученной смеси полимера и толуола добавляли 20 мл этилового

спирта и 20 мл 1М раствора HCl для дезактивации непрореагировавших алюминийорганических соединений. Далее полученный продукт отфильтровывали.

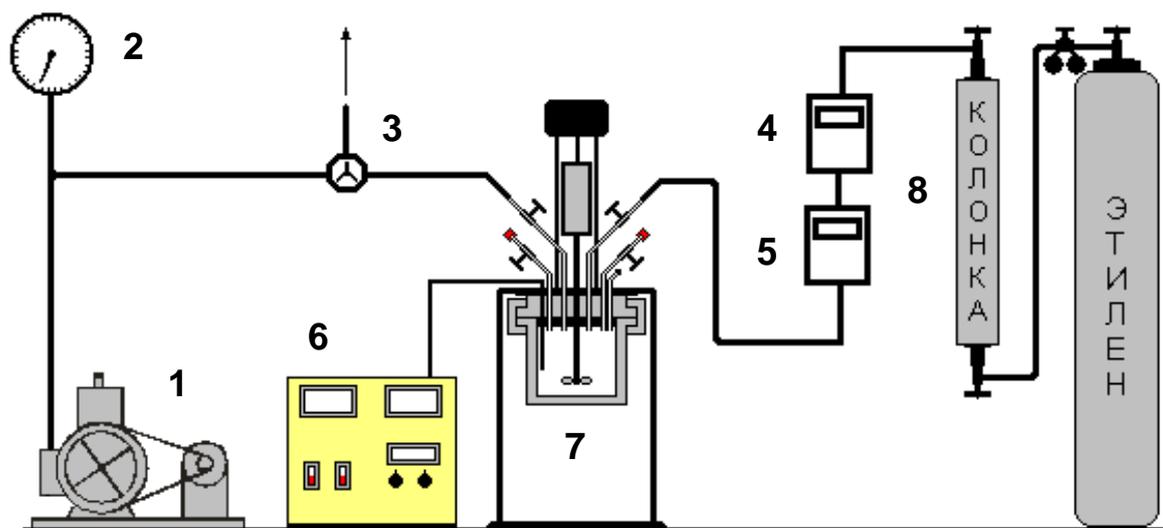


Рисунок 3. Схема установки для полимеризации и сополимеризации олефинов: (1-вакуумный насос, 2-вакууметр, 3-тройной кран, 4-регулятор давления, 5-потокомер, 6-контроллер, 7-блок реактора, 8-осушительная колонка Super Clean™, на рисунке не отображена подача аргона и система термостатирования).

### Олигомеризация гексена-1.

В предварительно высушенную двухгорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой и заполненную аргоном, последовательно вводили растворитель, активатор, реактиватор (если необходимо), пре-катализатора. При тщательном перемешивании и требуемой температуре выдерживали смесь в течение 10 мин. Далее, при перемешивании вводили необходимое количество гексена-1. Порядок может меняться в зависимости от проводимых экспериментов. Для окончания процесса олигомеризации вводили 20 мл этилового спирта, а также 20 мл 1М раствора HCl для дезактивации непрореагировавших алюминийорганических соединений. Органический слой отделяли и высушивали над карбонатом калия. Растворитель и непрореагировавший гексен-1 упаривали до постоянной массы. Полученный олигомерный продукт далее изучали с помощью хромато-масс-спектрологии.

## Обсуждение результатов

Одним из основных требований, предъявляемых к лигандам, предназначенным для получения пост-металлоценовых ванадийсодержащих катализаторов, является их способность стабилизировать атом металла в требуемой (каталитически активной) степени окисления. Наибольшие активности в реакциях полимеризации и олигомеризации  $\alpha$ -олефинов показывают системы, в которых атом ванадия координирует лиганд, содержащий в своей структуре атомы кислорода, что, учитывая оксофильность атома металла, косвенно свидетельствует о выполнении ими вышесформулированного требования. При этом дополнительные донорные атомы (например, азота) в подавляющем большинстве случаев также оказывают положительный эффект на эффективность ванадиевых каталитических систем. В обзоре литературы отмечено, что «истинная» степень окисления атомов ванадия в каталитически активном центре, ведущим процесс полимеризации олефинов до настоящего времени остаётся предметом дискуссии. Несмотря на огромное количество публикации, рассмотренных в обзоре литературы, механизм полимеризации с использованием ванадия до конца не изучен и, согласно литературным данным [141–143], каталитические системы могут содержать атом ванадия в степенях окисления +3, +4 и +5. Поэтому в данной работе планировалось синтезировать комплексные соединения ванадия в различных степенях окисления. В качестве исходных источников ванадия выбрали тетрагидрофуранат трихлорида ванадия (+3), трихлорид оксованадия (+5), трихлорид фенилимидованадия (+5), ацетилацетонат оксованадия (+4) и трипропоксид оксованадия (+5).

Следует отметить, что, несмотря на наличие большого количества работ в области пост-металлоценовой полимеризации, до сих пор не имеется надёжных алгоритмов для прогноза поведения каталитических систем в этой реакции даже в рамках использования комплексов с одним типом лигандов. Поэтому при работе с новыми координационными соединениями следует проводить всесторонние исследования их каталитической активности с варьированием концентрации пре-катализатора и составов и мольных соотношений используемых активаторов. В данной работе в качестве активаторов (они же сокатализаторы) использованы алюминийорганические соединения, такие как триметилалюминий ( $\text{AlMe}_3$ ), диэтилалюминийхлорид ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ), этилалюминийсесквихлорид ( $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ), являющиеся классическими активаторами в гетерогенном циглеровском катализе, а также метилалюмоксан (MAO), который используют для активации металлоценовых и ряда пост-металлоценовых соединений в гомогенном и гетерогенном катализе. Необходимо, однако, заметить, что каталитическая

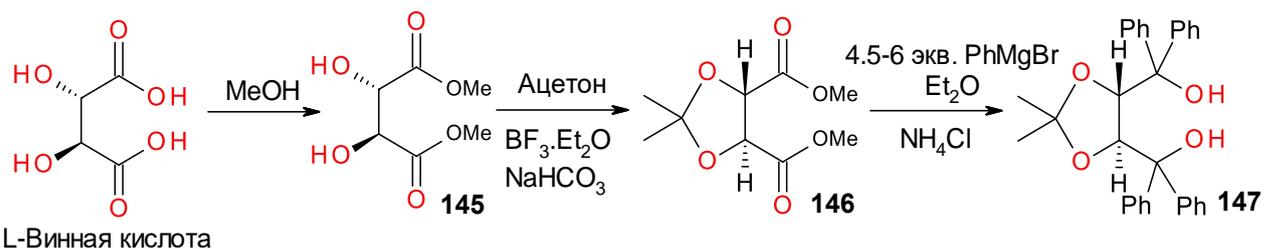
активность систем зависит от многих параметров. Помимо состава и мольного соотношения активатор/пре-катализатор на итоговый выход полимеров, их структуру, физико-химические и физико-механические свойства оказывают влияние давление мономера, температура, скорость перемешивания, тип, качество и объем растворителя и мономера, а также ряд других параметров. Таким образом, процесс полимеризации оказывается многопараметричным, вследствие чего сравнение получаемых результатов с данными, приведёнными в литературе, становится крайне затруднительным ввиду неэквивалентности условий, в которых проводилась одна и та же реакция. Относительно объективный анализ эффективности каталитических систем возможен только при изучении и сравнении результатов, полученных в рамках однотипных условий проведения экспериментов. В связи с этим замечанием полимеризация этилена и его сополимеризация с гексен-1 проводилась нами при максимально возможных стандартных условиях, в стальном реакторе объёмом 100 мл фирмы «Parr», снабжённом механической мешалкой, контроллерами температуры и давления, потокомером, в абсолютном толуоле, приготовленном по стандартной методике, мономерах одной фирмы и одной степени очистки, при избыточном давлении этилена – 1.7 или 0.7 атмосфер. Полимеризацию и олигомеризацию гексена-1 проводили в колбе Шленка в атмосфере аргона.

### **5.1. Синтез комплексных соединений ванадия (+3) и (+5) с тетраарилдиоксоландиольным лигандом.**

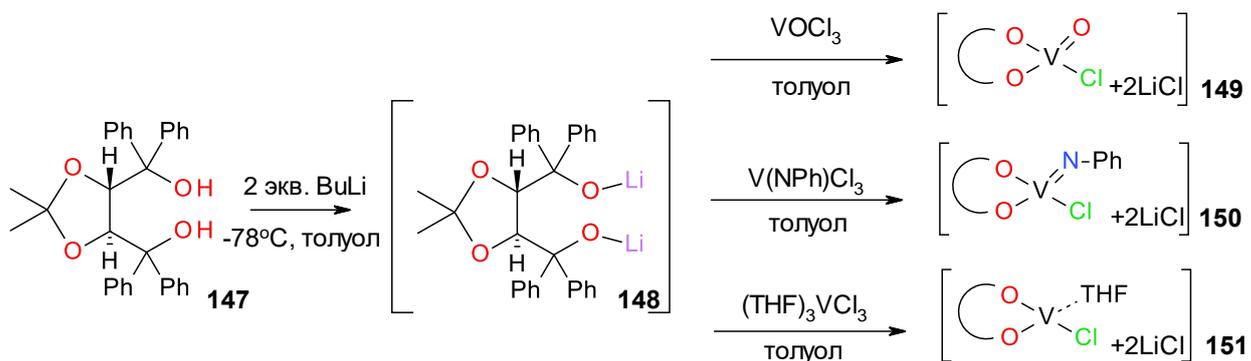
В настоящей работе в качестве хелатирующего лиганда ОО-типа, содержащего две спиртовые гидроксильные группы был выбран (4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -тетрафенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол **147** (далее ТАДДОЛ). Выбор лигандов ТАДДОЛ'ьного типа был обусловлен тем, что ранее была получена серия дихлоридных ТАДДОЛ'ятов титана (+4), которые проявили высокую каталитическую активность в полимеризации этилена (до 3500 кг ПЭ/(моль V час атм)) и гексена-1 [163]. При этом молекулярные массы получаемых образцов полиэтилена соответствовали сверхвысокомолекулярному полиэтилену (СВМПЭ). Эта группа катализаторов, и в особенности, соединения, содержащие перфторированные ароматические заместители, проявила способность инициировать процессы полимеризации пропилена в растворе и «в массе», полимеризации высших  $\alpha$ -олефинов, а также вести процессы сополимеризации этилена с пропиленом и этилена с высшими  $\alpha$ -олефинами [164,165]. При изучении ТАДДОЛ'ятов титана был выявлен модифицирующий эффект безводных высокодисперсных галогенидов щелочных и щёлочноземельных металлов на каталитическую активность систем. Было показано, что титановые комплексы, полученные *in-situ* (т.е. без выделения из растворов и

без отделения побочных продуктов реакции - хлоридов лития или магния), проявляют более высокую каталитическую активность, чем комплексы, выделенные в индивидуальном состоянии [166].

Исходным соединением для синтеза ТАДДОЛ'а **147** служит природная L-винная кислота. По известной методике [151], кипячением L-винной кислоты с метанолом в присутствии анионита получен ее диметилловый эфир **145**. Кеталь **146** синтезирован по реакции диметилтартрата **145** с ацетоном в присутствии эфирата трехфтористого бора. Реакция кеталья **146** с избытком фенилмагнийбромида в диэтиловом эфире приводит к целевому соединению **147** [150].

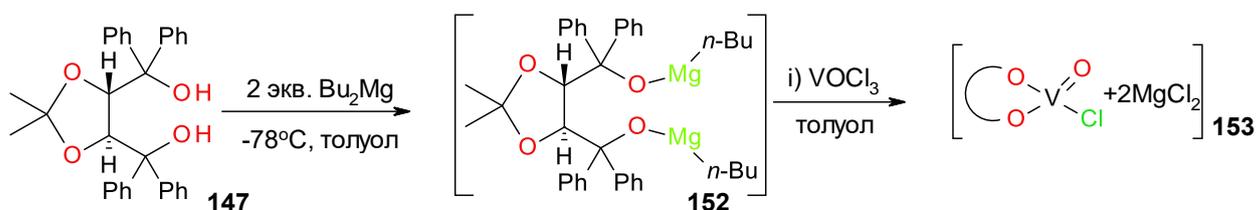


С участием ТАДДОЛ'ьного лиганда **147** была синтезирована серия ванадиевых соединений со степенями окисления (+3) и (+5).



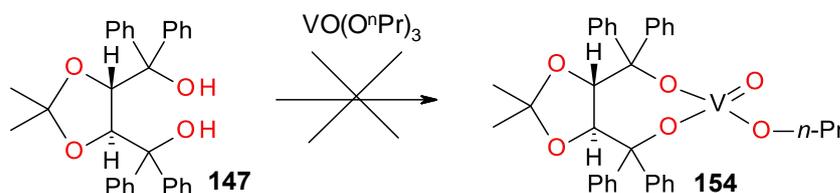
По реакции исходного лиганда и двух эквивалентов бутиллития в толуоле при  $-78^{\circ}\text{C}$  была получена литиевая соль **148**. Далее, добавлением различных источников ванадия, таких как хлористый оксованадил ( $\text{VOCl}_3$ ) и тетрагидрофуранатный трихлорид ванадия ( $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ ) были получены соответствующие координационные соединения ванадия **149**, **151**, содержащие побочный продукт реакции - хлорид лития.

Из литературных данных известно, что замена группы  $\text{V}=\text{O}$  на группу  $\text{V}=\text{NPh}$  в ряде случаев (например, [59]) приводит к увеличению стабильности и активности ванадий содержащих каталитических систем. С целью проверки продуктивности такой модификации комплекса, взаимодействием дилитиевой соли ТАДДОЛ'а **148** с хлоридом фенилимидованадия ( $\text{V}(\text{NPh})\text{Cl}_3$ ) получен комплекс **150**.



Для получения соединений, содержащих хлорид магния, была применена аналогичная методика, но в качестве металлирующего агента был использован дибутилмагний. Таким образом, по реакции димагниевого соли ТАДДОЛ'а **152** и хлористого оксованадила ( $\text{VOCl}_3$ ) был получен комплекс ванадия (+5) **153** в смеси с хлоридом магния. Образование соединений **149-151**, **153** было подтверждено с помощью ИК спектроскопии и элементного анализа. Так, в ИК спектрах наблюдались характеристические сигналы (для **149** – ( $\text{V}=\text{O}$ ) 1020, ( $\text{V}-\text{O}$ ) 679; для **150** – ( $\text{V}=\text{N}$ ) 998, ( $\text{V}-\text{O}$ ) 654; для **151** – ( $\text{V}-\text{O}$ ) 670; для **153** – ( $\text{V}=\text{O}$ ) 1010, ( $\text{V}-\text{O}$ ) 680  $\text{cm}^{-1}$ ), указывая на ковалентное связывание ванадия со спиртовыми атомами кислорода в лиганде **147** (область 650-680  $\text{cm}^{-1}$ ). Следует отметить, что комплексы ванадия с ТАДДОЛ'ом, полученные через литиевые и магниевые соли, оказалось невозможно выделить в индивидуальном состоянии: даже после нескольких перекристаллизаций они содержали некоторое количество хлорида непереходного металла. Согласно [167] эти соли 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, с одной стороны, не удалось выделить эти вещества в индивидуальном состоянии и экспериментально подтвердить это предположение, а, с другой, не удалось получить в чистом виде и сами ванадиевые комплексы. Тем не менее, как будет показано ниже, сформированные с участием побочных продуктов каталитические системы оказались очень интересными объектами как с научной, так и практической точек зрения.

Прямое взаимодействие пропоксид оксованадия (+5) и исходного лиганда **147**, равно как и использование литиевых и магниевых солей лиганда, приводит к образованию неразделимой смеси продуктов, а не к ожидаемому ТАДДОЛ'ному комплексу пропоксид оксованадия **154**.





Как видно из данных таблицы 9, ванадиевые комплексы **149-151, 153** независимо от степени окисления при активации MAO проявляют низкую каталитическую активность, которая варьируется в диапазоне 28-130 кг ПЭ/(моль V час атм). Наибольшую эффективность среди рассматриваемых соединений демонстрирует система с хлоридным комплексом оксованадия(+5) **149**, и помимо этого содержащая хлорид лития. Замена активатора на ДЭАХ приводит к значительному увеличению каталитической активности. При этом наибольшие активности проявляют соединения **149** и **153** с атомом ванадия, находящимся в степени окисления (+5), и содержащие в качестве примеси хлориды лития и магния (240 и 259 кг ПЭ/(моль V час атм), соответственно). Оптимальное мольное соотношение Al/V для каталитической системы **149** с хлоридом лития составляет 300-500 экв., однако в случае хлорида магния **153** наибольшая эффективность наблюдается при использовании 100 экв. ДЭАХ. Следует отметить, что активность соединений на основе иминованадия (+5) **150** и хлорида ванадия (+3) **151** остаются низкими даже в присутствии солей лития и не превышают 94 кг ПЭ/(моль V час атм). Использование описанного в работе [168] комбинированного активатора  $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$  практически никак не влияет на каталитическую активность ванадиевых соединений, а получаемые результаты сравнимы с найденными при использовании чистого ДЭАХ. Полиэтилены, выделенные в ходе этого исследования, характеризуются средними значениями молекулярных масс (375000-623000 D) и широкими коэффициентами полидисперсности ( $\text{PDI} = 5.2-9.5$ ).

В литературном обзоре отмечено, что добавка в систему перхлорированных органических соединений – перхлорциклопентадиена [32] и эфиров трихлоруксусной кислоты [33], в большинстве случаев приводит к увеличению времени жизни каталитически активных частиц, тем самым увеличивая выход полимеров. Основная теория действия таких ре-активаторов базируется на их способности окислять неактивные формы атомы ванадия в каталитически активные формы, предположительно, со степенями окисления ванадия (+3), (+4) и (+5). Однако достоверные экспериментальные данные, подтверждающие это положение, до настоящего времени отсутствуют. В данной работе в качестве ре-активаторов использовали четыреххлористый углерод, бромтрихлорметан, метиловый и этиловый эфир трихлоруксусной кислоты (МТХА и ЭТХА). Результаты, полученные при использовании этих ре-активаторов, приведены в таблице № 10.

Таблица 10. Каталитическая активность ТАДДОЛ'ятов ванадия **149(149\*)-151, 153** в полимеризации этилена с использованием ре-активаторов <sup>a</sup>.

Комплекс	Активатор/ ре-активатор Al/V экв.	Активность, кг ПЭ/(моль V атм час)	M <sub>w</sub> <sup>b</sup> , 10 <sup>5</sup>	PDI
<b>149</b>	MAO/MTXA 1000/300	30	-	-
<b>149</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/MTXA 300/300	353	2.1	14.5
<b>149</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/CCl <sub>4</sub> 300/300	303	-	-
<b>149</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/CCl <sub>3</sub> Br 300/300	315	-	-
<b>150</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/CCl <sub>4</sub> 300/300	180	-	-
<b>150</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/MTXA 300/35	471	1.3	4.8
<b>150</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/MTXA 300/300	341	-	-
<b>151</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/MTXA 300/35	305	1.2	3.2
<b>153</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/MTXA 300/300	423	2.4	44.6
<b>153</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/CCl <sub>4</sub> 300/300	184	3.8	8.4
<b>149*</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/CCl <sub>4</sub> 300/300	129	-	-
<b>149*</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/MTXA 300/300	353	-	-

<sup>a</sup> Условия полимеризации: давление этилена 1.7 атм., растворитель – толуол, время полимеризации 30 мин,  $C(V) = 5 \cdot 10^{-6}$  моль, температура 30° С; <sup>b</sup> Молекулярные массы определены с помощью ГПХ в 1,2,4-трихлорбензоле с использованием полистирола в качестве стандарта.

Итоговые результаты показывают, что добавка ре-активаторов к каталитическим системам на основе ТАДДОЛ'ятов ванадия значительно увеличивает эффективность катализаторов, за исключением эксперимента, где в качестве активатора использован MAO (пре-катализатор **149**). Интересно отметить, что помимо эфиров трихлоруксусной кислоты, четыреххлористый углерод и бромтрихлорметан также могут быть использованы в качестве ре-активаторов, но с меньшей эффективностью.

Как и в случае с экспериментами без использования ре-активаторов, максимальные активности наблюдались для систем, содержащих хлориды лития и магния, а именно имидованадиевого комплекса с хлоридом лития **150** и оксованадиевого комплекса **153**, содержащего хлорид магния (471 и 423 кг ПЭ/(моль V час атм)). Однако, добавление ре-активатора к «чистому» хлоридному оксованадиевому комплексу **149\*** (т.е. не содержащему хлорида лития) приводит к резкому росту активности до значений, сравнимых с соединением, содержащим соль 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 **149\*** полностью отделить от хлоридов непереходных металлов оказывается невозможным, даже небольшое их количество в составе каталитической системы, но в присутствии реактиватора, достаточно для поддержания ее активности на высоком уровне.

Добавка реактиваторов к катализаторам на основе соединений **149-151, 153** приводит к формированию линейного ПЭ с меньшими молекулярными массами  $M_w \leq 3.85 \cdot 10^5$  и более широким ММР (PDI = 3.2-44.6).

### 5.3. Модифицирующий эффект безводных галогенидов магния и лития на каталитическую активность координационных соединений ванадия с тетраарилдиоксоландиольным лигандом.

Как следует из вышерассмотренных данных, присутствие в реакционной смеси галогенидов лития и магния оказывает достаточно существенное влияние на каталитическую активность комплексных соединений ванадия **149-151, 153**. По-видимому, наличие в каталитической системе этих веществ неминуемо приводит к изменению строения каталитически активных центров по сравнению с системами, в которых их нет, а, следовательно, к изменению их каталитических свойств (в нашем случае обычно к увеличению активности и в очень редких экспериментах не влияют на них) и, соответственно, свойств полимеров (обычно к увеличению молекулярных масс). Аналогичный эффект был отмечен для титаносодержащих каталитических систем [163–166,169]. Однако, вклад такого эффекта в каталитическую активность систем на основе комплексов ванадия существенно меньше, по сравнению с титановыми аналогами. Возможная роль и влияние безводных галогенидов металлов 1 и 2-ой групп на каталитические характеристики титановых катализаторов, были изучены в работах [167,170,171].

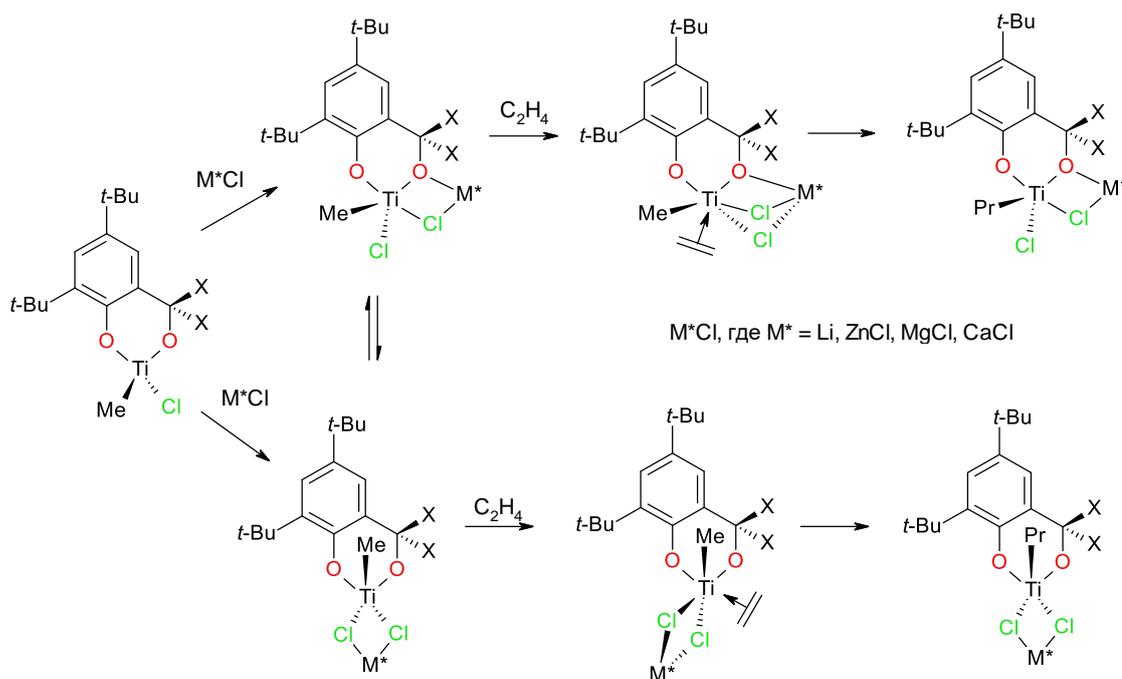


Рисунок 4. Схема вторичного комплексообразования на примере салигенинового комплекса титана(+4) [167].

Так, на основании DFT расчётов, было выдвинуто предположение, что данный эффект проявляется за счёт возникновения вторичного комплексообразования галогенидов магния и лития (а также других щелочных и щёлочноземельных металлов) с образованием гетеро-биметаллических комплексов (рис. 4), а в некоторых случаях гетеротриметаллических соединений [167], образование которых позволяет «открывать» дополнительное место для координации субстрата.

Аналогичный тип реакции вторичного комплексообразования возможен в случае ТАДДОЛ'ятов ванадия (рис. 5). Координация молекул  $MgCl_2$  и  $LiCl$  может происходить, например, через атом хлора центрального атома ванадия, при этом атом кислорода, ковалентно связанный с ванадием, и имеющий две неподеленные пары электронов, также может участвовать в комплексообразовании. Таким образом, гетеро-би- или триметаллические соединения потенциально могут быть основой для формирования структур каталитически активных центров и также изменять каталитические свойства систем, как и их титановые аналоги, хотя, как отмечалось выше, и не столь радикально.

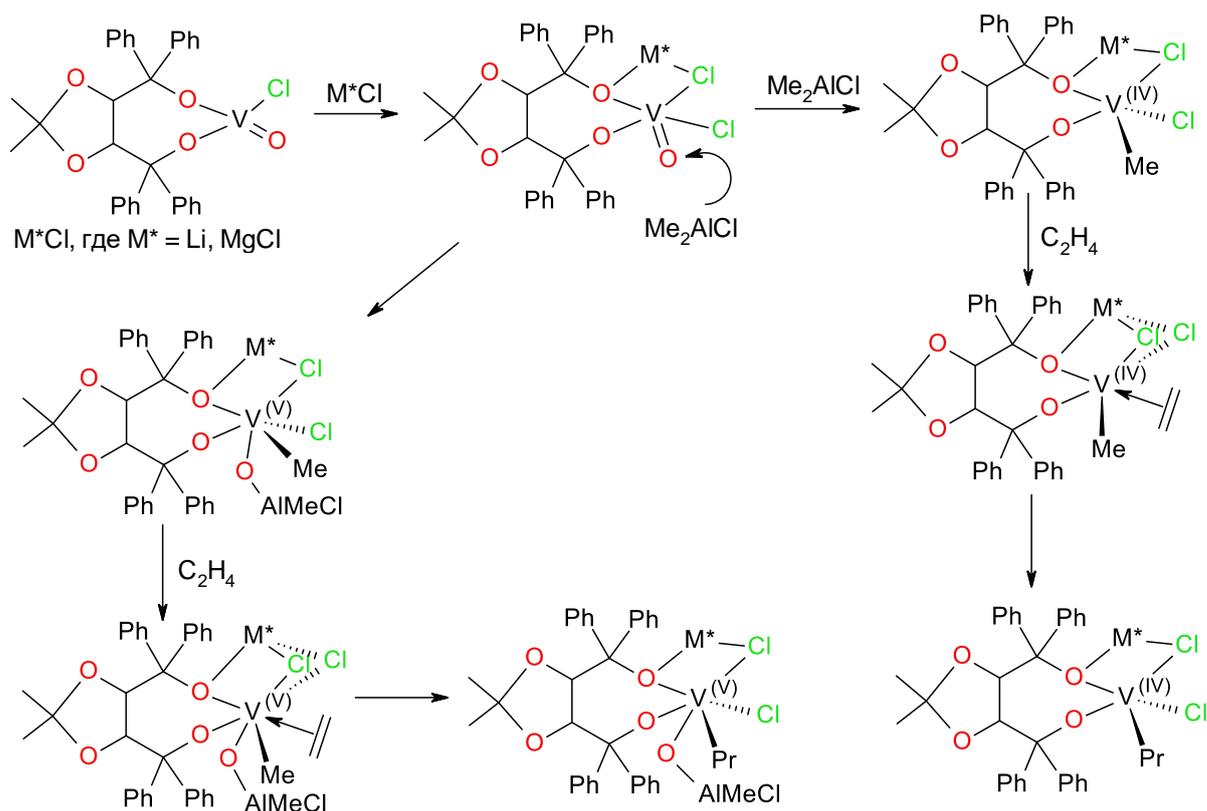


Рисунок 5. Предполагаемая схема координации молекул хлоридов магния или лития к молекуле ТАДДОЛ'ята ванадия.

Однако помимо рассмотренного варианта следует иметь ввиду возможность координации молекул галогенида лития или магния через оксолановый цикл в молекуле ТАДДОЛ'а (рис. 6). Предположительно, такой побочный процесс формирования активной

частицы может значительно уменьшать влияние промотирующего эффекта галогенидов переходных металлов на каталитическую активность.

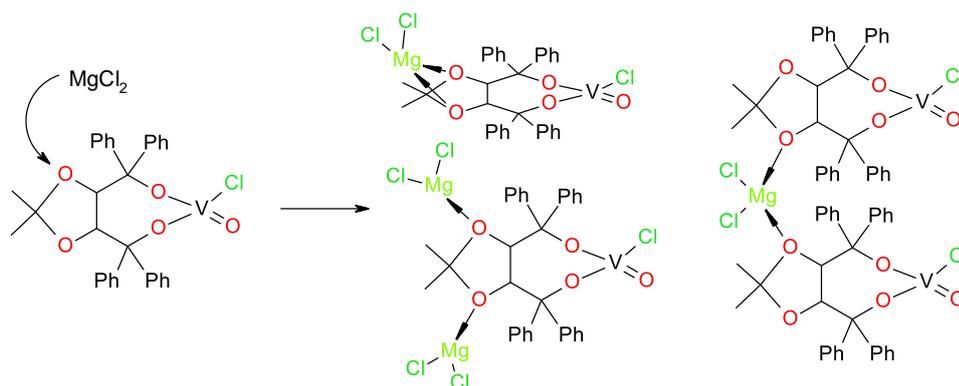
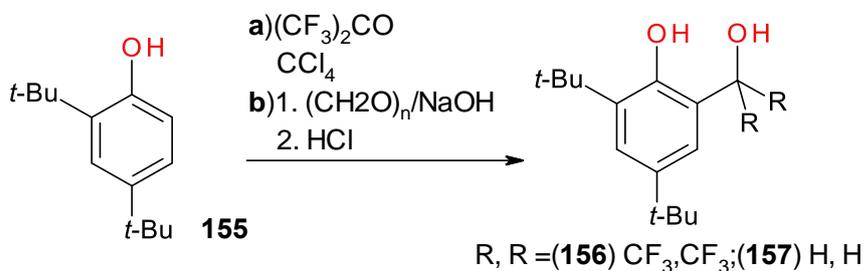


Рисунок 6. Предполагаемая схема координации молекулы хлорида магния к оксолановому циклу ТАДДОЛ'ята ванадия.

#### 5.4. Синтез комплексных соединений ванадия (+5) с фенолоспиртовыми лигандами.

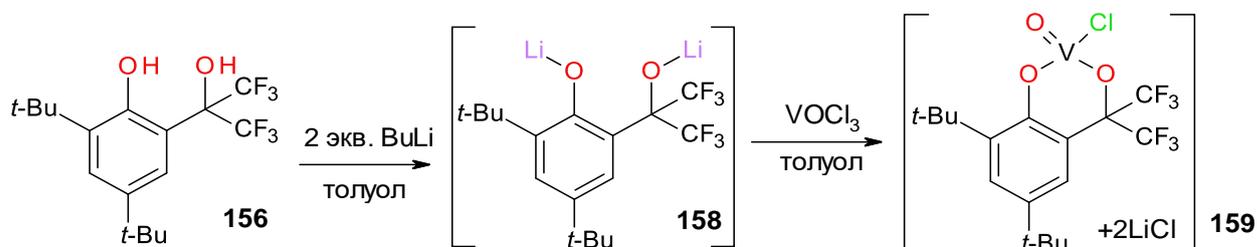
Для улучшения каталитических свойств ванадиевых соединений с лигандами ОО типа ТАДДОЛ был заменён на более «кислый» лиганд: 2,4-ди-*tert*-бутил-6-(гидрокси-*R,R*-метил)-фенол **156-157**, содержащий одну фенольную и одну спиртовую гидроксильные группы. Стимулом для выбора лиганда именно салигенинового ряда послужил ранее обнаруженный модифицирующий эффект галогенидов лития и магния на каталитическую активность комплексов титана(+4) с производными салигенина [169,172]. При этом данные системы оказались эффективными катализаторами полимеризации этилена (до 3200 кг ПЭ/(моль V час атм)) и гексена-1.

Синтез лигандов салигенинового ряда был осуществлён из исходного ди-*tert*-бутилфенола **155**. По известной методике [152] взаимодействием гексафторацетона и исходного фенола был получен лиганд с двумя перфторметильными группами **156**. Лиганд **157**, не содержащий заместителей в карбинольном фрагменте был получен по методике [153].

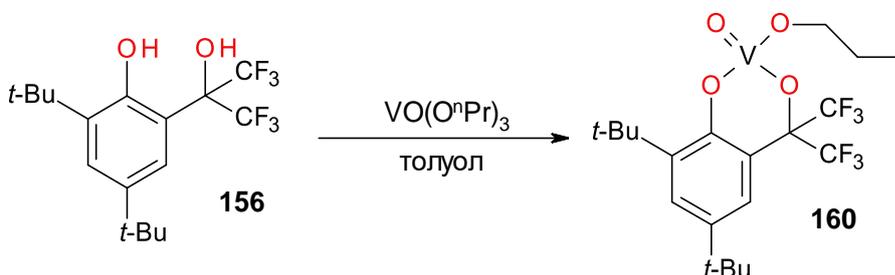


По реакции 2,4-ди-*tert*-бутил-6-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-фенола **156**, с двумя эквивалентами BuLi была получена дилитиевая соль **158**, а при последующей ее обработке трихлоридом оксованадила было выделено комплексное соединение **159**, содержащее два эквивалента хлорида лития. Состав и строение

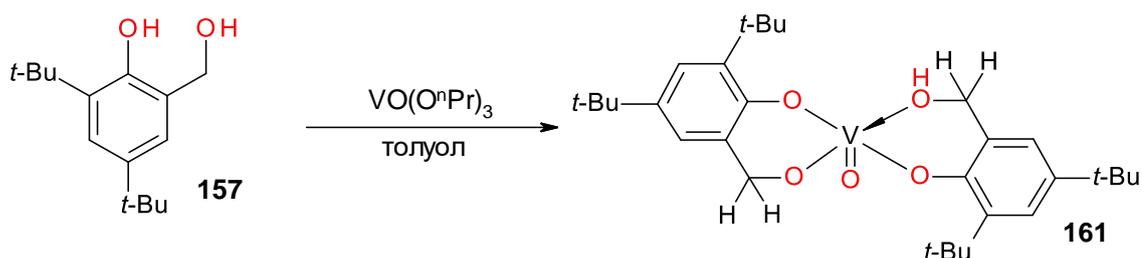
соединения **159** были подтверждены элементарным анализом и методом ИК спектроскопии ((V=O) 998; (V-O) 680 см<sup>-1</sup>). Следует отметить, что отделить галогенид лития от **159** оказалось ещё более затруднительно, чем в случае комплекса **149**, что также, вероятнее всего, обусловлено протеканием реакции вторичного комплексобразования. Реакция дилитиевого производного лиганда **156** без заместителей в карбинольном фрагменте с трихлоридом оксованадия (+5) приводит к образованию неразделимой смеси продуктов.



Прямое взаимодействие 2,4-Ди-*tert*-бутил-6-(1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-гидрокси-пропан-2-ил)фенола **156** и VO(O<sup>n</sup>Pr)<sub>3</sub> в растворе толуола приводит к образованию моноядерного соединения ванадия (+5) **160** с одной химически связанной пропоксидной группой. Так, в <sup>1</sup>H ЯМР спектре в области 5.44-5.39 м.д. проявляется характеристический мультиплет двух протонов V-OCH<sub>2</sub>- пропосо группы. В масс-спектре комплекса **160** зафиксирован ион с массой 496, соответствующей составу LV(O)(O<sup>i</sup>Pr).



В случае 2,4-ди-*tert*-бутил-6-(гидрокси-Н,Н-метил)-фенола **157** образуется комплекс ванадия (+5) **161**, в котором одна из гидроксильных групп лиганда образует координационную связь с центральным атомом. Строение и состав координационного соединения **161** было подтверждено с помощью ЯМР спектроскопии (в <sup>1</sup>H ЯМР спектре в области 3.56 м.д. и 4.22 м.д. наблюдаются сигналы протонов CH<sub>2</sub>-OH→V и CH<sub>2</sub>-OH→V группы, соответственно), масс-спектрометрии (*m/z* 536 [M]<sup>+</sup>) и элементарного анализа.



### 5.5. Каталитическая активность ванадиевых соединений с фенолоспиртовыми лигандами в реакции полимеризации этилена.

Вклад галогенидов непереходных металлов в каталитическую активность, отмеченный для соединений ванадия **149-151, 153** с ТАДДОЛЬНЫМ лигандом позволяет предположить появление аналогичного эффекта и для соединений ванадия с лигандами салигенинового ряда. Действительно, при испытании комплекса **159** 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). Полученные результаты отчасти подтверждают выдвинутое в предыдущем разделе предположение об ожидаемом большем вкладе модифицирующего эффекта на активность систем на основе лигандов салигенинового ряда. Хотя, роль такого вклада может состоять не только в отсутствии альтернативных вакантных позиций для координирования солей лития, но и в собственной более энергетически выгодной конфигурации образующегося ванадиевого комплекса с салигенином. Однако следует отметить, что заметный рост эффективности каталитических систем на основе салигениновых соединений по сравнению с ТАДДОЛ'ятами происходит только при использовании ре-активатора. Результаты полимеризации этилена с участием этих соединений представлены в таблице 11.

Таблица 11. Комплексные соединения ванадия с лигандом салигенинового ряда в полимеризации этилена <sup>a</sup>.

Комплекс	Активатор/ ре-активатор	Al/V экв.	Активность, кг ПЭ/(моль V час атм)
<b>159</b>	Et <sub>2</sub> AlCl	500	343
<b>159</b>	MAO	500	114
<b>159</b>	AlMe <sub>3</sub>	500	86
<b>159</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/МТХА	500/30	1000
<b>160</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/ЭТХА	300/300	514
<b>160</b>	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> /ЭТХА	300/300	1857
<b>161</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/ЭТХА	300/300	971
<b>161</b>	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> /ЭТХА	300/300	1371

<sup>a</sup> Условия полимеризации: давление этилена 1.7 атм, растворитель – толуол, время полимеризации 30 мин, C (V) = 5\*10<sup>-6</sup> моль, температура 30 °C.

Как следует из данных, приведённых в таблице 11, в реакции полимеризации этилена максимальную активность показали соединения **160-161**, синтезированные из трипропоксида оксованадия (+5) (514 – 1857 кг ПЭ/(моль V час атм)). В случае активации соединений диэтилалюминийхлоридом комплекс **160**, содержащий перфторированные группы, оказывается менее активным (514 кг ПЭ/(моль V час атм)), чем его аналог **161** (971 кг ПЭ/(моль V час атм)). Замена активатора на этилалюминийсесквихлорид (Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>) приводит к тому, что ванадиевый комплекс **160** демонстрирует максимальную

активность – 1857 кг ПЭ/(моль V час атм), превосходя свой нефторированный аналог **161** – 1371 кг ПЭ/(моль V час атм).

### 5.6. Каталитическая олигомеризация гексена-1 на комплексах ванадия с фенолоспиртовыми лигандами.

Так как ванадиевые каталитические системы с салигениновым лигандом **160-161** проявили достаточно высокую эффективность в полимеризации этилена, они были испытаны в реакции полимеризации гексена-1. Интересно отметить, что замена мономера на гексен-1 радикально меняет направление каталитической реакции. Так, в ходе процесса наблюдается образование олигомерных продуктов. Полученные данные приведены в таблице 12.

Таблица 12. Данные по олигомеризации  $\alpha$ -олефинов на салигениновых комплексах ванадия (время реакции – 12 часов) <sup>a</sup>.

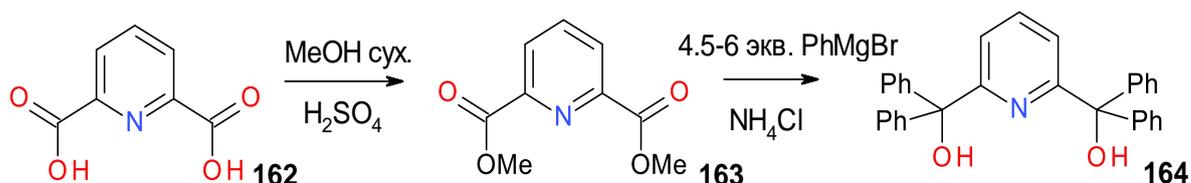
Комплекс	С (V), моль	Активатор Al/V экв.	Конверсия, %	Состав продуктов, %	
				C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>24</sub> -C <sub>30</sub>
<b>161</b>	2 · 10 <sup>-4</sup>	1:25	Следы	-	-
<b>160</b>	1,2 · 10 <sup>-3</sup>	1:25	Следы	-	-
<b>161</b>	2 · 10 <sup>-4</sup>	1:25 <sup>b</sup>	60	24	76
<b>161</b>	2 · 10 <sup>-4</sup>	1:50 <sup>b</sup>	56	20	80
<b>161</b>	4 · 10 <sup>-4</sup>	1:25 <sup>b</sup>	83	12	88
<b>160</b>	1,2 · 10 <sup>-3</sup>	1:25 <sup>b</sup>	80	15	85
<b>160</b>	2 · 10 <sup>-4</sup>	1:25 <sup>b</sup>	67	18	82
<b>160</b>	2 · 10 <sup>-4</sup>	1:50 <sup>b</sup>	62	25	75
<b>160</b>	2 · 10 <sup>-4</sup>	1:100 <sup>b</sup>	60	28	72

<sup>a</sup> Активатор – диэтилалюминийхлорид (Et<sub>2</sub>AlCl); <sup>b</sup> реактиватор – этиловый эфир трихлоруксусной кислоты, в соотношении [CCl<sub>3</sub>COOEt]/V = 20/1.

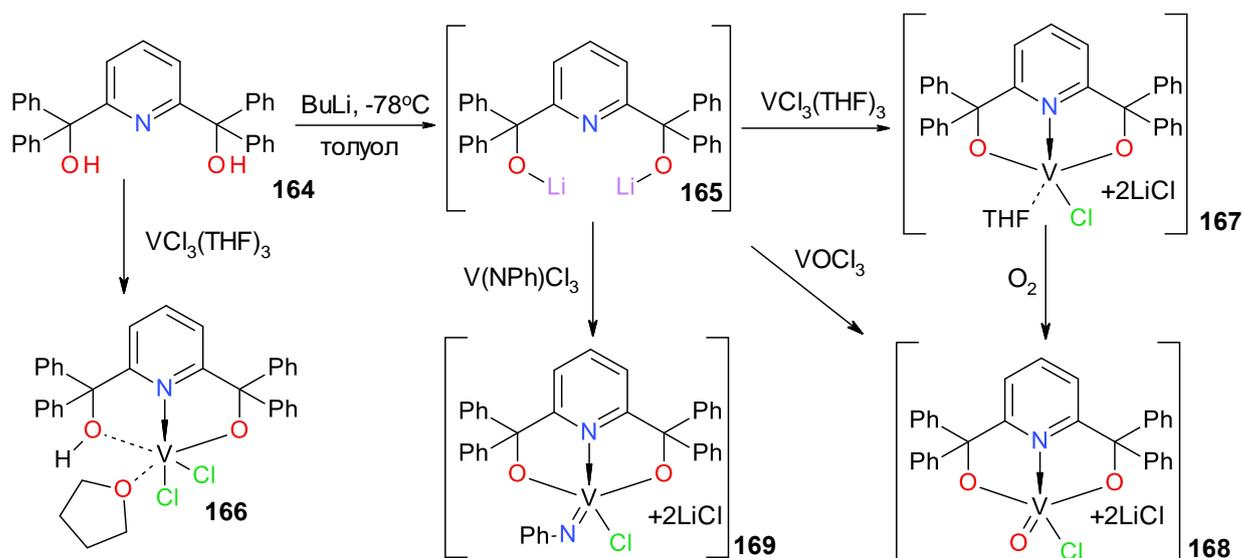
В ходе реакции олигомеризации было отмечено, что без использования эфира трихлоруксусной кислоты, рассматриваемые каталитические системы проявляют лишь следовые активности. Однако добавка ре-активатора значительно повышает каталитические возможности ванадиевых соединений: максимальная конверсия мономера составила 80% для **160** и 83% для **161**. По данным масс-хроматографии полученные олигомерные продукты преимущественно являются тетрамерами и пентамерами гексена-1 с небольшим содержанием тримеров и димеров. Анализ <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектров полученных олигомерных соединений указывает на сложный состав смеси, содержащей как терминальные (в основном винилиденовые), так и внутренние олефиновые группы и ряд других изомеров. Таким образом, структура олигомеров не может быть установлена однозначно.

### 5.7. Синтез комплексов ванадия (+3) и (+5) с пиридинным лигандом ONO-типа.

Поскольку не исключалась возможность того, что координации ванадия с лигандами диольной природы окажется недостаточной для стабилизации атома металла в требуемой степени окисления или малоэффективной для проявления выраженной каталитической активности, был синтезирован тридентатный лиганд **164** (2,6-бис-[гидрокси-(дифенил)-метил] пиридин), содержащий, помимо двух диарилкарбинольных фрагментов дополнительный «жесткий» донорный атом азота, входящий в состав пиридинового кольца. Выбор именно такой структуры лиганда отчасти определен многочисленными литературными данными (например, [173]) о синтезе высокоактивных пост-металлоценовых катализаторов титана и циркония на основе 2,6-бис-[гидрокси-(диарил)-метил]пиридина и его производных. 2,6-бис-[гидрокси(дифенил)метил]пиридин **164** был получен по методике [155] из диметилового эфира пиридин дикарбоновой кислоты **163**, который синтезирован из пиридин дикарбоновой кислоты **162** [154].



По реакции дилитиевой соли **165** с V(NPh)Cl<sub>3</sub>, VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> и VOCl<sub>3</sub> была синтезирована серия соответствующих соединений ванадия **167-169**, содержащих хлорид лития. Состав и строение полученных соединений подтверждали ИК-спектроскопией (**167** – (V-O) 657, (V-N) 583; **168** – (V=O) 985, (V-O) 630, (V-Cl) 450; **169** – (V=N) 988, (V-O) 630, (V-N) 575 см<sup>-1</sup>) и элементным анализом. Следует заметить, что соединение **167** оказалось очень чувствительным к кислороду воздуха и даже в кристаллическом состоянии при хранении оно постепенно превращается в **168**, что легко определяется по изменению цвета кристаллов из зелёного в жёлтый, характерный для соединений ванадия (+5). Это свойство сильно затрудняет работу с ним, и именно поэтому нам не удалось провести качественный структурный эксперимент. Полученные соединения, в отличие от комплексов с лигандами OO типа, удалось достаточно легко отделить от LiCl и один из них – комплекс **168** – выделить в виде монокристаллов (рис. 7А).



По данным PCA (кристаллографические данные для **166**, **168** приведены в таблице № 13), в структуре соединения **168** три донорных атома лиганда, атом хлора, ванадийский атом кислорода образуют полиэдр в виде тригональной бипирамиды. Хлоридный лиганд, ванадийский кислород и атом азота лежат в экваториальной плоскости (максимальный выход атомов из плоскости не превышает  $0.01 \text{ \AA}$ , а два оставшихся атома кислорода занимают аксиальные позиции. Бипирамида слегка искажена: угол  $\text{O2-V1-O3}$  составляет  $149.6(1)^\circ$ . Две более длинные связи  $\text{V-O}$  практически эквивалентны (их длины -  $1.808(3) \text{ \AA}$  и  $1.788(2) \text{ \AA}$  для  $\text{V1-O2}$  и  $\text{V1-O3}$ , соответственно). Двойная связь  $\text{V1-O1}$  ожидаемо короче:  $1.661(4) \text{ \AA}$ , но это значение несколько больше обычного для связей  $\text{V}=\text{O}$  ( $\sim 1.60 \text{ \AA}$ ). Связь  $\text{V1-Cl1}$ , наоборот, несколько короче стандартной -  $2.186(1) \text{ \AA}$  против обычных  $\sim 2.3 \text{ \AA}$ . Следует отметить, что атомы  $\text{O1}$  и  $\text{Cl1}$  статистически упорядочены: заселённость позиций составляет  $0.8:0.2$ , причём все положения идеально укладываются в экваториальную плоскость.

При «прямом» взаимодействии 2,6-бис-[гидрокси(дифенил)метил]пиридина **164** с  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  образуется протонсодержащий комплекс **166**, структура которого показана на рисунке 7В. Координационный полиэдр в структуре комплекса **166** – искажённая тетрагональная бипирамида. Хлоридные лиганды, лежащие в экваториальной плоскости, слабее связаны с атомом металла, чем в **168** (длины связей  $\text{V1-Cl1}$  и  $\text{V1-Cl2}$  в **166** равны  $2.294(2)$  и  $2.322(2) \text{ \AA}$ , а  $\text{V1-Cl1}$  в **168** -  $2.187(1) \text{ \AA}$ ), что, впрочем, не удивительно, учитывая разный тип полиэдров в этих молекулах и более высокое значение координационного числа в **166**. Длины связей  $\text{V-N}$  в комплексах **166** и **168** близки к  $2.05 \text{ \AA}$ . Длина экваториальной связи  $\text{V-O}(\text{THF})$  меньше, чем двух аксиальных связей металл-кислород ( $2.150(4) \text{ \AA}$  против  $1.812(4) \text{ \AA}$  и  $1.798(4) \text{ \AA}$ ), что опять же вполне закономерно. Согласно

данным ИК спектроскопии, валентные колебания координированной гидроксильной группы в комплексе **166** претерпевают низкочастотный сдвиг по сравнению с несвязанной формой и проявляются при  $3364\text{ см}^{-1}$ .

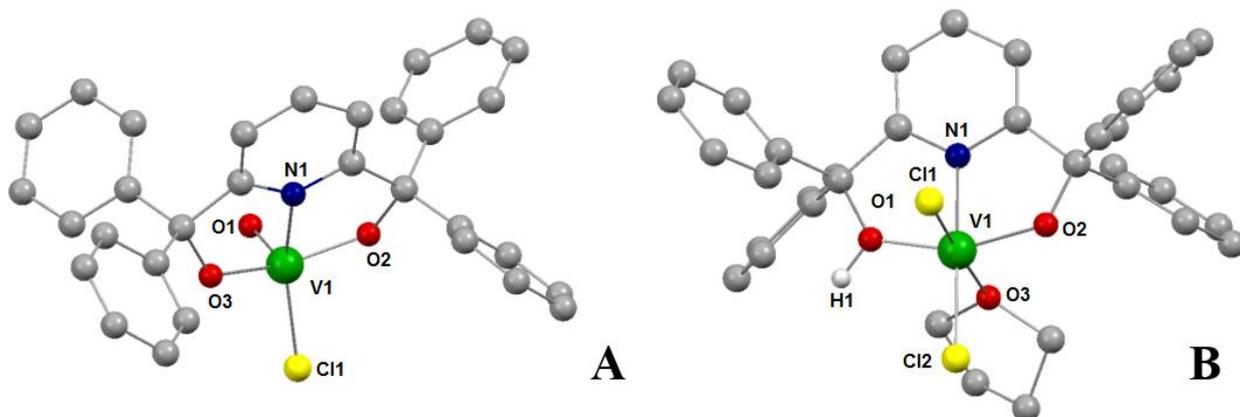
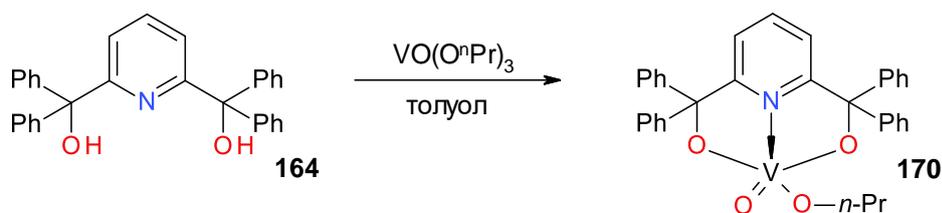


Рисунок 7.А. Молекулярная структура комплекса **168**. В. Молекулярная структура комплекса **166** (по данным РСА).

Таблица № 13. Кристаллографические данные для **166** и **168**.

Соединение	<b>166</b>	<b>168</b>
формула	$\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{V}$	$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{ClNO}_3\text{V}$
M	636.48	543.91
T, К	100(2)	100(2)
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>C</i> <i>c</i>
<i>a</i> , Å	15.050(2)	10.5834(10)
<i>b</i> , Å	21.834(3)	15.1756(10)
<i>c</i> , Å	22.090(3)	16.0379(12)
$\alpha$ , °	83.905(3)	90
$\beta$ , °	70.256(3)	102.386(2)
$\gamma$ , °	89.896(3)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	6789.0(16)	2515.9(3)
<i>Z</i>	8	4
<i>d</i> <sub>c</sub> , г · см <sup>-3</sup>	1.386	1.436
<i>F</i> (000)	2960	1120
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.492	0.535
no. of rflns collected	79 971	14 763
no. of unique rflns	35 931	6610
no. of rflns with $I > 2\sigma(I)$	10222	4766
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1050; 0.2432	0.0576; 0.1546
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.872	1.000



Реакция лиганда **164** с  $\text{VO}(\text{O}^n\text{Pr})_3$  в толуоле приводит к образованию комплекса **170**, в котором атом ванадия связан с лигандом посредством двух ковалентных связей с атомами кислорода. Состав и строение комплекса **170** подтверждено методом ЯМР (в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре в области 6.05-5.94 м.д. характеристический пик двух протонов в  $\text{V-OCH}_2$ -), ИК ( $(\text{V}=\text{O})$  1003;  $(\text{V-O})$  700;  $(\text{V-N})$  538  $\text{cm}^{-1}$ ) и данными элементного анализа.

### 5.8. Каталитическая полимеризация этилена на комплексах ванадия с пиридинным лигандом ONO-типа.

Результаты изучения каталитических свойств ванадиевых пре-катализаторов с пиридинным лигандом приведены в таблице 14. Как видно, пре-катализаторы **167-169** проявляют лишь следовую активность при активации их MAO ( $\text{Al/V}=300$ ). Диэтилалюминийхлорид, как и в случае комплексов ванадия с ТАДДОЛ'ными и салигениновыми лигандами оказался более эффективным со-катализатором, чем MAO. Пре-катализатор **167** проявил тенденцию к постепенному росту удельной активности с увеличением отношения  $\text{Al/V}$  вплоть до достижения максимума 110  $\text{кг}/(\text{моль V час атм})$  при  $\text{Al/V} = 1000$  ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ). Пре-катализатор **168** показал максимальную удельную активность, равную 260  $\text{кг}/(\text{моль V час атм})$ , при  $\text{Al/V} = 500$  ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ). Дальнейшее увеличение  $\text{Al/V}$  до 1000 сопровождалось ее снижением в 1.4 раза. Максимальная удельная активность пре-катализатора **169** составила лишь 60  $\text{кг}/(\text{моль V ч атм})$  при  $\text{Al/V} = 300$  ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) и проявила тенденцию к снижению до 50  $\text{кг}/(\text{моль V ч атм})$  при увеличении отношения  $\text{Al/V} = 500$  и 1000 ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ). Все пре-катализаторы показали следовую активность при отношении  $\text{Al/V} = 100$  ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ).

Как и в случае с рассмотренными выше пре-катализаторами на основе салигенина и ТАДДОЛ'а, введение реактиватора в реакционную среду приводит к значительному увеличению активности. Так, для каталитической системы **167**/ $\text{Et}_2\text{AlCl}$  наблюдали приблизительно четырехкратный рост активности при введении как 35, так и 300 эквивалентов МТХА по отношению к ванадию. Приблизительно двух- и четырехкратный рост удельной активности наблюдали для комплексов **168** и **169**, соответственно, при мольном отношении  $\text{MTXA/V}=300$ . Следует отметить, что различия в каталитической активности комплексов **167-169** в системах с реактиватором значительно меньше (340, 290

и 210 кг ПЭ/(моль V час атм)), чем в его отсутствие (80, 150 и 60 кг ПЭ/(моль V час атм)). Однако можно отметить, что введение фенилимидогруппы приводит к снижению активности катализатора как без реактиватора, так и в его присутствии.

Как отмечалось выше, комплексы **167-169**, в отличие от комплексов с ОО 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 **168** и **169** 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 **150**, **153**, **159**). Однако это уменьшение активности не в полной мере подтверждает нашу гипотезу о влиянии галогенидов галогенидов непереходных металлов на этот параметр. Частично его можно списать на недостаточную кислотность дифенилкарбинольных фрагментов в стабилизации каталитически активного центра или на какой-то другой пока неопределенный фактор. На последнее указывает очень высокая активность комплекса ванадия (+5) **170** с пропоксидной группой (1943 кг ПЭ/(моль V час атм)), также не содержащего хлоридов лития.

Комплексы **166** и **167**, в которых атом металла находится в ст. окисления +3 либо не катализируют реакцию полимеризации (**166**), либо, если и катализируют (**167**), 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 **167** возрастает до 210 кг ПЭ/(моль V час атм).

Согласно данным <sup>13</sup>C ЯМР и ИК в экспериментах с участием комплексов **167-170** был получен линейный ПЭ, при этом нерастворимый в 1,2,4-трихлорбензоле при 135 °С, что свидетельствует о его сверхвысокомолекулярной массе. Образцы полиэтилена показали очень высокие температуры плавления и высокую степень кристалличности. Так, ПЭ, полученный на системе **167**/ДЭАХ, при втором прогреве показал температуру плавления 148 °С и кристалличность 60 %, а ПЭ, полученный в аналогичных условиях в присутствии 35 эквивалентов МТХА, показал температуру плавления 150 °С и кристалличность 54 %. Увеличение содержания МТХА до 300 эквивалентов к ванадию приводит к снижению температуры плавления ПЭ до 139 °С и кристалличности до 60 %.

Таблица 14. Каталитическая активность ванадиевых комплексов с 2,6-бис-(дифенилгидроксиметил)-пиридильным лигандом в полимеризации этилена <sup>a</sup>.

Комплекс	Активатор/ ре-активатор Al/V экв.	Активность, кг ПЭ/(моль V час атм)	T <sub>пл</sub> <sup>b</sup> , °C	α <sup>c</sup> , %
<b>166</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/300)	0	-	-
<b>167</b>	MAO (1/300)	Следы	-	-
<b>167</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/100)	Следы	-	-
<b>167</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/300)	80	148	60
<b>167</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/500)	90	-	-
<b>167</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/1000)	110	-	-
<b>167</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/MTXA (1/300/35)	320	150	54
<b>167</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/MTXA (1/300/300)	340	139	60
<b>168</b>	MAO (1/300)	Следы	-	-
<b>168</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/100)	Следы	-	-
<b>168</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/300)	150	140	45
<b>168</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/500)	260	-	-
<b>168</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/1000)	180	-	-
<b>168</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/MTXA (1/300/300)	290	-	-
<b>169</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/300)	60	-	-
<b>169</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/500)	50	138	45
<b>169</b>	Et <sub>2</sub> AlCl (1/1000)	50	-	-
<b>169</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/MTXA (1/300/300)	210	-	-
<b>170</b>	Et <sub>2</sub> AlCl/ЭТХА (300/300)	914	-	-
<b>170</b>	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> /ЭТХА (600/300)	1943	-	-

<sup>a</sup> Условия полимеризации: давление этилена 1.7 атм., растворитель – толуол, время полимеризации 30 мин, C (V) = 5\*10<sup>-6</sup> моль, температура 30 °C; <sup>b</sup> Температуры плавления, определенная из данных ДСК при втором плавлении образца ПЭ, <sup>c</sup> Степень кристалличности определена по дифрактометрическим данным.

Влияние природы пре-катализатора проявляется не только в активности каталитических систем, но и в различиях морфологии получаемых насцентных полимеров. Так, кривые ДСК ПЭ, полученные на пре-катализаторах **167** и **168**, представлены одним пиком плавления при 148 и 140 °C, соответственно (кривые 1 и 2, Рис. 8), а у ПЭ, полученного на пре-катализаторе **169**, кривая ДСК имеет два выраженных пика в области плавления при 145 и 135 °C (кривая 2), что указывает на сосуществование в образце двух фаз. После перекристаллизации на втором прогреве термограмма полимера имеет один пик, отвечающий плавлению, при 138 °C.

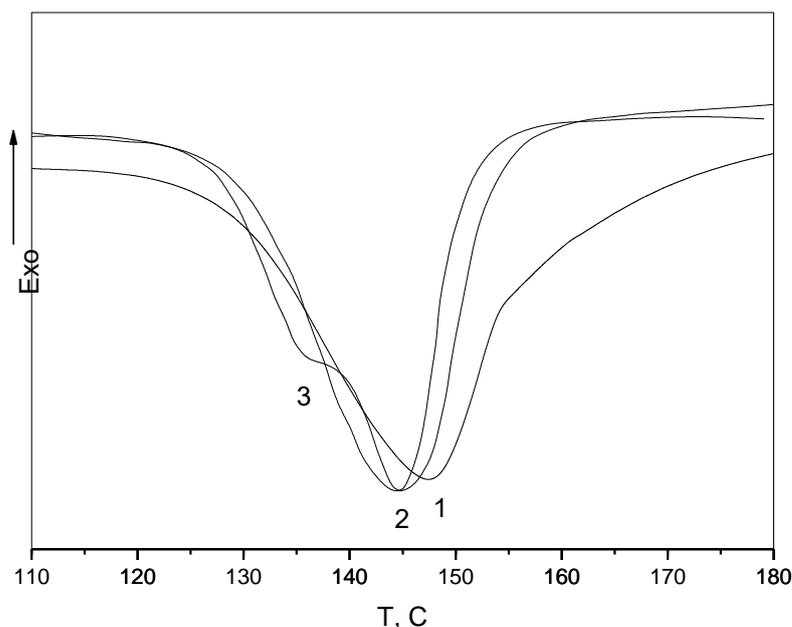


Рисунок 8. Термограммы образцов ПЭ, полученных на каталитических системах **167/ДЭАХ** (1), **168/ДЭАХ** (2) и **169/ДЭАХ** (3).

### 5.9. Синтез комплексных соединений ванадия (+5) с хинолиновым лигандом OON-типа.

Другой путь, намеченный нами для более эффективной стабилизации металла, заключался в замене дифенилкарбинольного фрагмента в молекуле лиганда **156** на более кислый фенольный гидроксил. Подобные структуры могут быть реализованы на основе производных 8-гидроксихинолина, которые широко используются в координационной и аналитической химии, но достаточно редко в пост-металлоценовом катализе. Немногочисленные примеры пре-катализаторов на основе 8-гидроксихинолина и металлов 4 группы приводятся в работах [174–179] (рис. 9). Аналогичные ванадиевые системы еще более редки и приведены в обзоре литературы (**135-136**) [131,132].

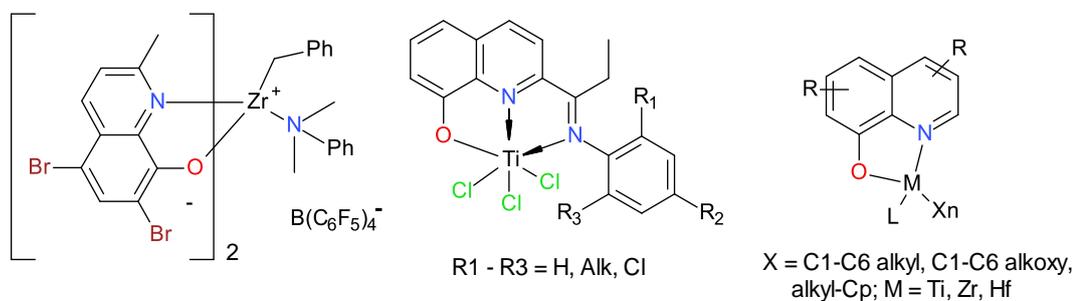
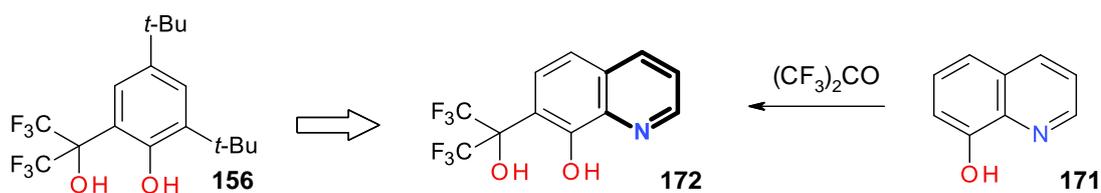
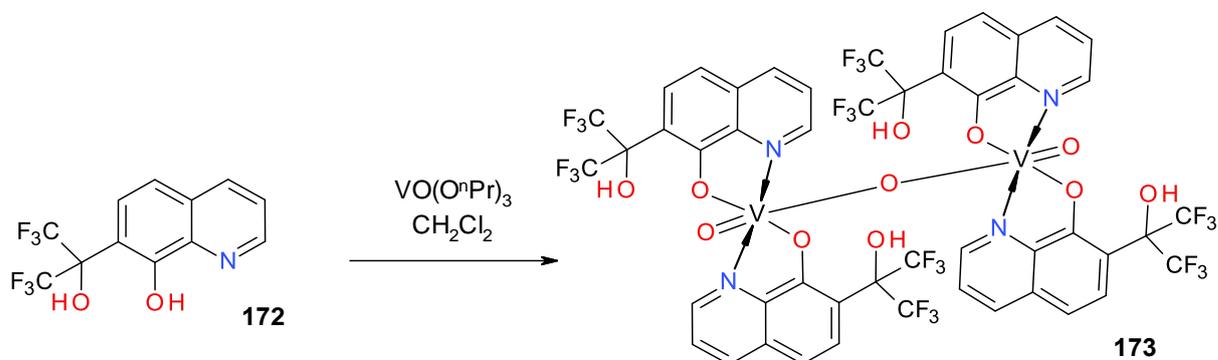


Рисунок 9. Координационные соединения металлов 4-ой группы на основе 8-гидроксихинолинов.

Таким образом, следующим типом лигандов для синтеза ванадиевых комплексов был выбран  $\eta^3$ -OON-7-(гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-8-гидроксихинолин **172**. Исходным соединением для синтеза лигандов OON-типа был взят 8-гидроксихинолин **171**. Так, по реакции 8-гидроксихинолина с гексафторацетоном по ранее описанной методике [156] был получен лиганд OON-типа - 7-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-8-гидроксихинолин **172**. Введение пиридинового кольца в структуру производного салигенина **156** создаёт дополнительное место для координирования атомов ванадия, что в случае взаимодействия лиганда **172** с  $\text{VO}(\text{O}^n\text{Pr})_3$  приводит к формированию полиядерных соединений.



Структура продуктов реакции определяется природой растворителя и содержанием в нем влаги и кислорода. Так, проведение реакции в хлористом метиле приводит к образованию соединения **173** - «классического» 8-гидроксихинолината, но в виде димера с мостиковым атомом кислорода. При проведении реакции в толуоле собирается более сложный гексаядерный комплекс **174** состава  $\text{L}_4\text{V}_6(\text{OPr})_2$  с двумя координированными молекулами пропанола. В двух рассмотренных выше случаях оставшиеся «в стороне» кислые ди(трифторметил)карбинольные фрагменты образуют сильную водородную связь с участвующем в формировании комплекса фенольным гидроксилом. Продуктом реакции в ацетонитриле является тетраядерный комплекс **175** состава  $\text{L}_2\text{V}_4(\text{OPr})_4$ , также связанный двумя кислородными мостиками. Примечательно, что в соединении **175** все донорные атомы лигандов связаны с атомами ванадия.



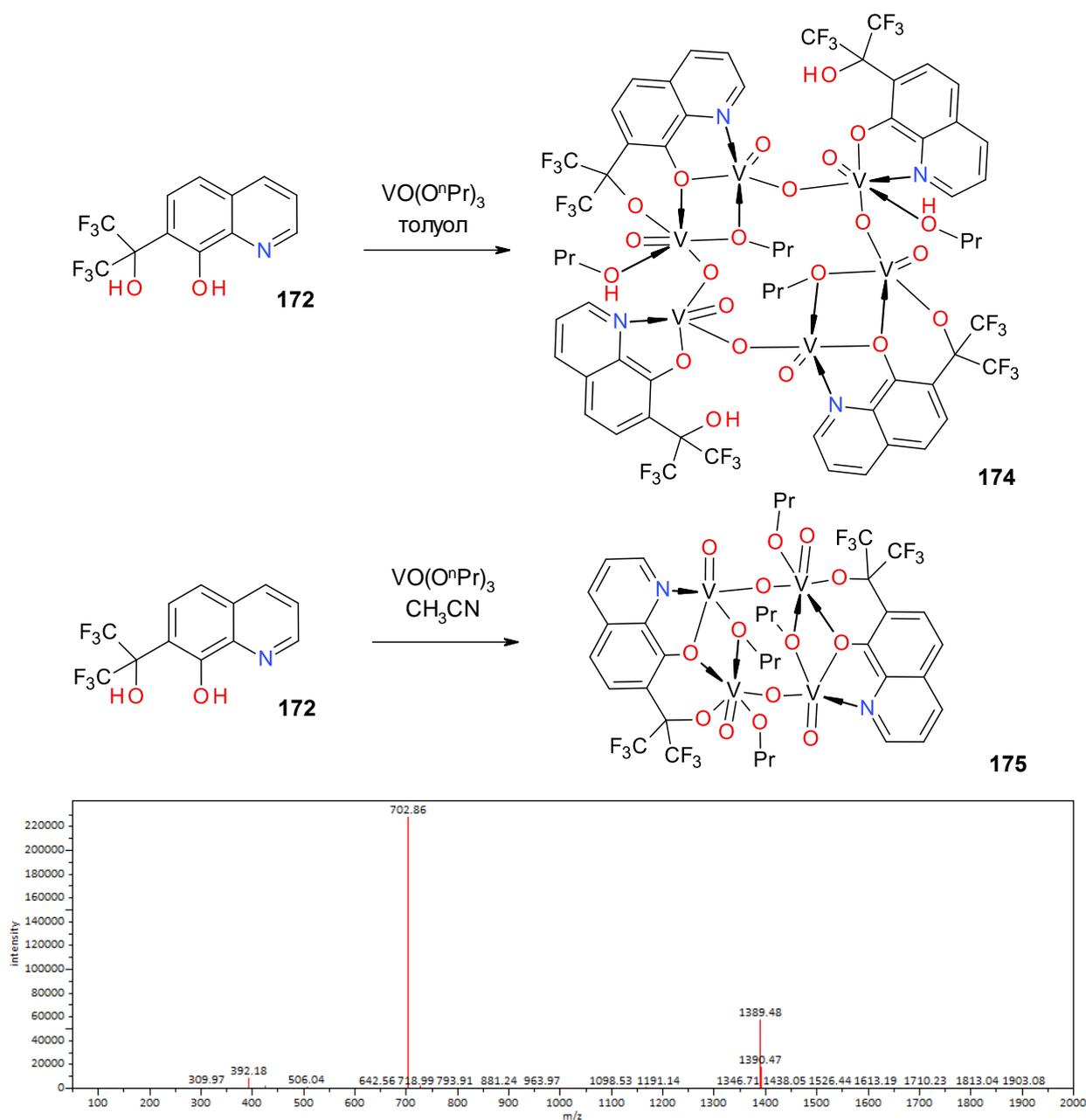


Рисунок 10. Масс спектр комплекса ванадия (+5) **173** с 7-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-8-гидроксихинолиновым лигандом.

Строение и состав комплексов **173-175** были установлены методами рентгеноструктурного анализа, ЯМР, масс-спектропии и элементного анализа. Для соединения **173** на рисунке 10 приведен масс- спектр, на котором получена масса, соответствующая молекулярному иону комплекса ( $M = 1390$ ).

Гексаядерный комплекс **174** (рис. 11) обладает внутренней симметрией  $C_i$  и, в кристалле, занимает особое положение в центре инверсии. Три кристаллографически независимых полиэдра можно описать следующим образом: (1) атом ванадия V1 находится в степени окисления +5 и имеет искаженное октаэдрическое окружение из пяти атомов кислорода и атома азота; (2) атом ванадия V2 находится в степени окисления +4 и

имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение из четырех атомов кислорода и атома азота; (3) атом ванадия V3 находится в степени окисления +5 и имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение из пяти атомов кислорода.

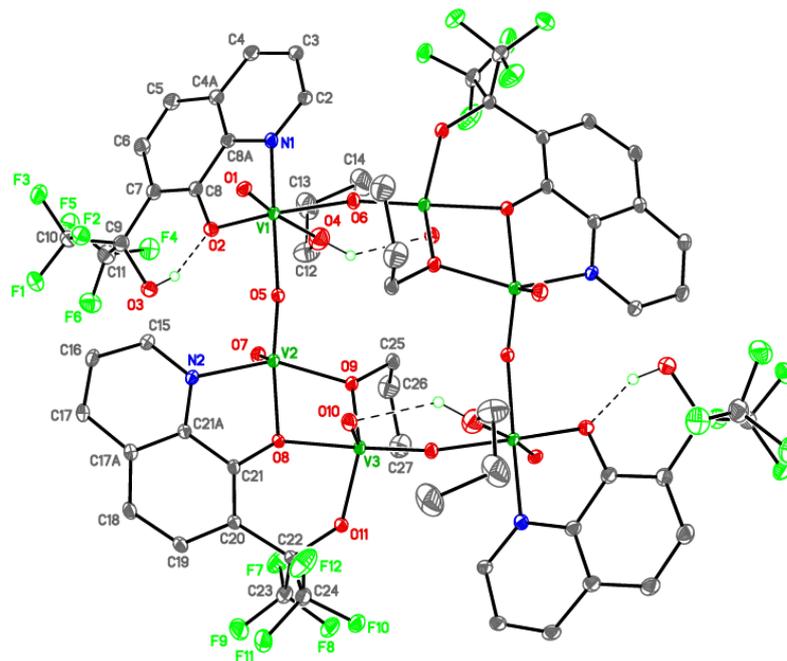


Рисунок 11. Молекулярная структура комплекса **174** (40% эллипсоидов). Неупорядоченные фрагменты соединения, также, как и неупорядоченная сольватная молекула толуола не изображены. Штриховая линия отображает межмолекулярные O-H ... O водородные связи. На рисунке изображены только водороды гидроксильных групп. Длины связей (Å) и углы (градусы): V(1)-O(1) 1.595(3), V(1)-O(2) 1.965(3), V(1)-O(4) 2.369(4), V(1)-O(5) 1.991(3), V(1)-O(6) 1.938(3) V(1)-N(1) 2.105(3), V(2)-O(5) 1.685(3), V(2)-O(7) 1.588(3), V(2)-O(8) 2.001(2), V(2)-O(9) 1.945(3), V(2)-N(2) 2.110(3), V(3)-O(8) 2.033(3), V(3)-O(9) 1.992(3), V(3)-O(10) 1.601(3), V(3)-O(11) 1.847(3); Водородные связи (Å и градусы): O3-H3O ... O2:  $d(D-H)$  0.93,  $d(H \dots A)$  1.70,  $d(D \dots A)$  2.583(4),  $\angle(D-H \dots A)$  158; O4-H4O ... O10#1:  $d(D-H)$  0.90,  $d(H \dots A)$  2.13,  $d(D \dots A)$  2.867(5),  $\angle(D-H \dots A)$  139.

Оксо-лиганды, в основном расположены на разных сторонах центрального двенадцатичленного ядра, а четырехчленные 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 ее 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.

В искаженных V2 и V3 квадратных пирамидах в соединении **174**, терминальный оксо-лиганд 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), по-видимому, указывая на гипервалентный характер связи вокруг атомов ванадия V2 и V3.

В кристалле молекулы комплекса **174** упакованы стопками вдоль оси *c* и связаны друг с другом сильным ππ-стекинг взаимодействием между 8-гидроксихинолиновыми лигандами (межплоскостное расстояние составляет 3.293(6) Å).

**ЭПР.** Как следует из данных РСА, в комплексе **174** два из шести атомов ванадия находятся в ст. окисления +4, т.е. являются парамагнитными. На рисунке 12 представлен спектр ЭПР толуольного раствора этого комплекса, записанный при комнатной температуре. Его вид и параметры, характерные для соединений VO(+4), позволяют констатировать отсутствие каких-либо обменных взаимодействий между соседними атомами металлов и сделать предположение, что парамагнитные атомы «экранированы» диамагнитными. На высокополевых компонентах спектров (рис. 13) наблюдается дополнительное дублетное расщепление, вызванное, по-видимому, некоторой неэквивалентностью окружения резонирующих атомов.

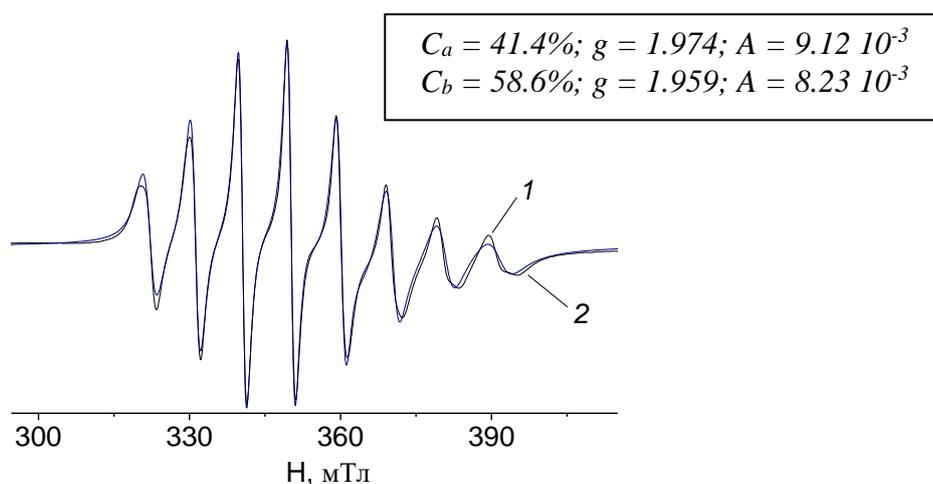


Рисунок 12. – ЭПР спектр комплекса **174** в толуоле при комнатной температуре; 2 – моделированный спектр.

В то же время механизм восстановления атомов ванадия на стадии образования комплекса **174** остается не ясным. Однако известна легкость восстановления алкоксо-комплексов ванадия (+5), что позволяет использовать их для окисления различных субстратов, в том числе и спиртов [180]. Известно также, что эта реакция ускоряется в присутствии оснований [161,181,182]. Поскольку побочным продуктом реакции лиганда **172** и трипроксида оксованадия (5+) является пропанол, а сам лиганд является

основанием Льюиса, то, возможно, что именно эти факторы являются причиной появления комплекса с разновалентными атомами ванадия.

**Тетраэдерный комплекс 175.** Точно так же как в соединении **174**, комплекс **175** (рис. 13) обладает характеристической  $C_i$  симметрией и, в кристалле, занимает особое положение в центре инверсии. Этот кластер можно рассматривать как димер, так как две его независимые части соединены друг с другом с помощью двух координационных взаимодействий  $V1 \leftarrow O7^*$ . В отличие от **174**, все четыре атома ванадия в **175** находятся в степени окисления +5.

Атом ванадия V1 имеет искаженное октаэдрическое окружение, сформированное шестью атомами кислорода. Как и ожидалось, атомы мостиковых кислорода O4, O5 и O7\* вследствие структурного транс-эффекта имеют транс-расположение относительно атомов кислорода O1, O3 и O2, соответственно. Связь  $V1=O2$  характеризуется как двойная (1.587(2) Å), связь  $V1-O1$  (1,847 (2) Å) короче, чем  $V1-\mu-O4$  (2,037 (2) Å) и  $V1-\mu-O5$  (1,992 (2) Å), а координационная связь  $V1 \leftarrow O7^*$  имеет наибольшую длину (2.386(2) Å).

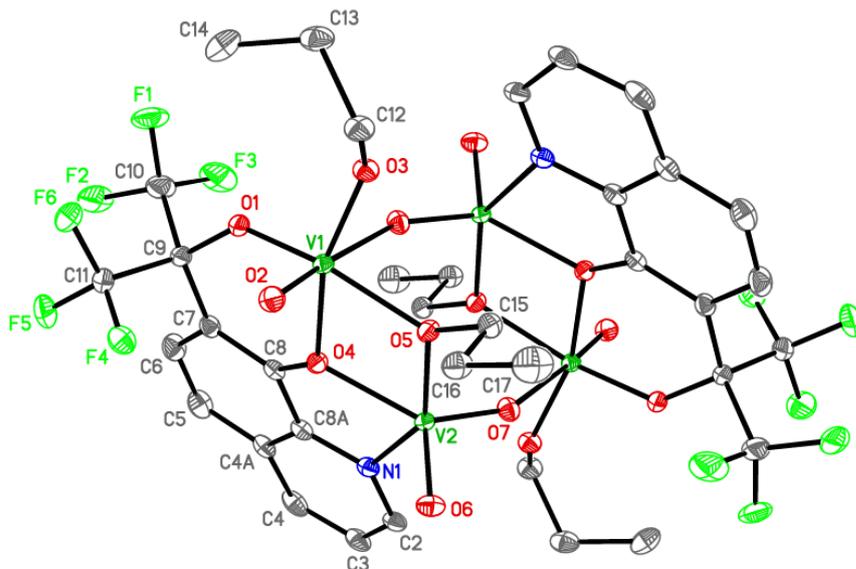


Рисунок 13. Молекулярная структура комплекса **175** (40% эллипсоидов). Водородные атомы не отображены. Длины связей (Å) и углы (градусы):  $V(1)-O(1)$  1.8466(16),  $V(1)-O(2)$  1.5872(16),  $V(1)-O(3)$  1.7600(16),  $V(1)-O(4)$  2.0365(15),  $V(1)-O(5)$  1.9919(15),  $V(1)-O(7)$  2.3859(16),  $V(2)-O(4)$  2.0227(15),  $V(2)-O(5)$  1.9619(15),  $V(2)-O(6)$  1.6107(16),  $V(2)-O(7)$  1.6341(16),  $V(2)-N(1)$  2.1168(19),  $O(1)-V(1)-O(2)$  101.69(8),  $O(1)-V(1)-O(3)$  102.53(7),  $O(4)-V(2)-N(1)$  75.48(7),  $V(1)-O(4)-V(2)$  106.05(7),  $V(1)-O(5)-V(2)$  110.20(7).

Атом ванадия V2 имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение пятью атомами кислорода. Связи  $V2=O6$  (1.611(2) Å) и  $V2=O7$  (1.634(2) Å) можно характеризовать как ярко выраженные двойные. Остальные длины связей  $V-O$  и  $V \leftarrow N$  сопоставимы с аналогичными длинами в комплексе **174**.

В кристалле молекулы **175**, как и **174**, упакованы в стопки вдоль оси *a* и связаны друг с другом сильным π-стекинг взаимодействием между 8-гидроксихинолиновыми лигандами (межплоскостное расстояние составляет 3.353(3) Å).

**Биядерный комплекс 173.** В отличие от **174** и **175** молекула биядерного комплекса **180** (рис. 14) расположена на оси второго порядка, проходящей через атом кислорода, связывающий два атома ванадия. Поэтому два фрагмента Quin<sub>2</sub>VO<sub>2</sub> кристаллографически эквивалентны. Атом ванадия V1 находится в степени окисления +5 и имеет искаженное октаэдрическое окружение одним атомом азота и пятью атомами кислорода.

Оба 8-гидроксихинолиновых лиганда располагаются почти перпендикулярно друг другу (двугранный угол между соответствующими плоскостями 89,01(10)°), с *цис*-N и *транс*-O конфигурацией. Два атома азота из-за структурного *транс*-эффекта находятся в *транс*-расположении относительно мостикового и концевых атомов кислорода. В результате, две связи V1←N1 и V1←N2 (2.149(5) и 2.290(5) Å, соответственно) существенно различны. Связь V1=O3 характеризуется как двойная (1.594(4) Å). Мостиковая связь V1—O4 (1,7728(11) Å) существенно короче, чем связи V1—O1 (1.933(4) Å) и V1—O2 (1.904(4) Å).

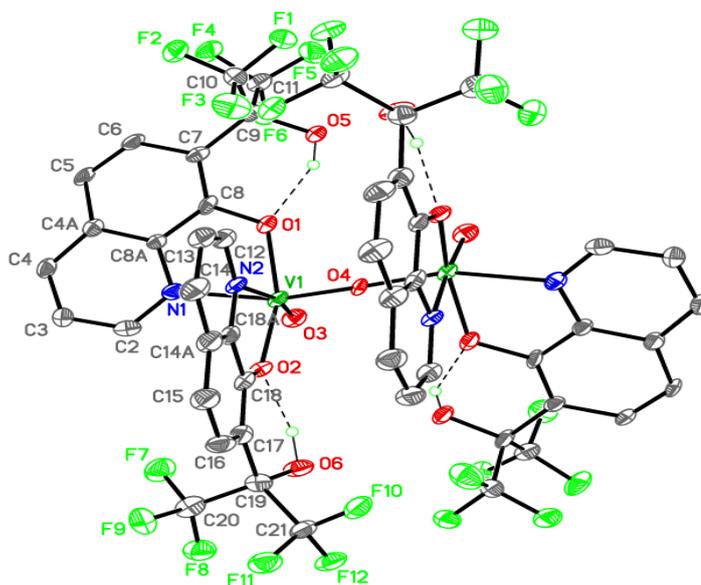


Рисунок 14. Молекулярная структура комплекса **173** (40% эллипсоидов). Штриховая линия отображает межмолекулярные O—H...O водородные связи. На рисунке изображены только водороды гидроксильных групп. Длины связей (Å) и углы (градусы): V(1)-O(1) 1.933(4), V(1)-O(2) 1.904(4), V(1)-O(3) 1.594(4), V(1)-O(4) 1.7728(11), V(1)-N(1) 2.149(5), V(1)-N(2) 2.290(5), O(1)-V(1)-O(2) 157.98(17), O(1)-V(1)-O(3) 103.27(19), O(1)-V(1)-O(4) 88.70(13), O(2)-V(1)-O(3) 94.10(19), O(2)-V(1)-O(4) 100.17(16), O(3)-V(1)-O(4) 104.3(2), O(1)-V(1)-N(1) 77.13(17), O(2)-V(1)-N(1) 89.08(17); Водородные связи (Å и градусы): O5-H5O ... O1: *d*(D-H) 0.87(7), *d*(H ... A) 1.79(7), *d*(D ... A) 2.564(6), ∠(D-H ... A) 147(5); O6-H6O ... O2: *d*(D-H) 0.97(7), *d*(H ... A) 1.79(7), *d*(D ... A) 2.601(6), ∠(D-H ... A) 138(5).

Конформация лигандов в комплексе поддерживается четырьмя внутримолекулярными водородными связями O—H...O и внутримолекулярным  $\pi\cdots\pi$  стекинг взаимодействием между практически параллельными лигандами 8-гидргидроксихинолина. В кристалле, молекулы **173** упакованы в стопки вдоль оси *b* и связаны друг с другом водородными связями. Кристаллографические данные для 180-182 приведены в таблице № 15.

Таблица № 15. Кристаллографические данные для **173-175**.

Соединение	<b>174</b> •PhMe	<b>175</b>	<b>173</b>
Формула	C <sub>67</sub> H <sub>60</sub> F <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>22</sub> V <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub> V <sub>4</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> F <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub> V <sub>2</sub>
M	2034.83	1154.44	1390.59
T, К	120.0(2)	120.0(2)	120.0(2)
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	10.8975(12)	10.0022(8)	26.6776(3)
<i>b</i> , Å	11.9459(13)	14.9230(12)	9.8299(1)
<i>c</i> , Å	15.7076(18)	15.2493(12)	19.4676(3)
$\alpha$ , °	76.525(2)	90	90
$\beta$ , °	83.727(2)	97.413(2)	100.136(1)
$\gamma$ , °	86.896(2)	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1975.8(4)	2257.1(3)	5025.47(11)
<i>Z</i>	1	2	4
<i>d</i> <sub>c</sub> , г · см <sup>-3</sup>	1.710	1.699	1.838
<i>F</i> (000)	1020	1160	2760
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.812	0.917	4.562
no. of rflns collected	20682	34783	14130
no. of unique rflns	9368	8240	3159
no. of rflns with $I > 2\sigma(I)$	5514	5212	2334
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0562; 0.1358	0.0470; 0.1069	0.0588; 0.1570
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.010	1.002	1.002

### 5.10. Каталитическая полимеризация на комплексах ванадия (+4) и (+5) с хинолиновыми лигандами OON-типа.

Структура полученных комплексных соединений **173-175** в основном характеризуется октаэдрическим и квадратно-пирамидальным окружением центрального

атома. При этом рассматриваемые полиэдры содержат оксо-группы и пропанол, легко заменяемые на алкильные группы в процессе реакции с АОС, что указывает на перспективу их использования в качестве компонентов каталитических систем в полимеризации этилена. Так, комплексы ванадия **173-175** продемонстрировали умеренную каталитическую активность в полимеризации этилена (170-1000 кг ПЭ/(моль V час атм)), но среди них максимальную активность показал пре-катализатор **173**, в котором ванадий имеет одну степень окисления (+5), в то время как самую низкую эффективность демонстрирует смешанновалентный комплекс **174**. Результаты тестирования каталитической активности комплексов приведены в таблице 16.

Таблица 16. Каталитическая полимеризация этилена на комплексах ванадия **173-177**<sup>a</sup>.

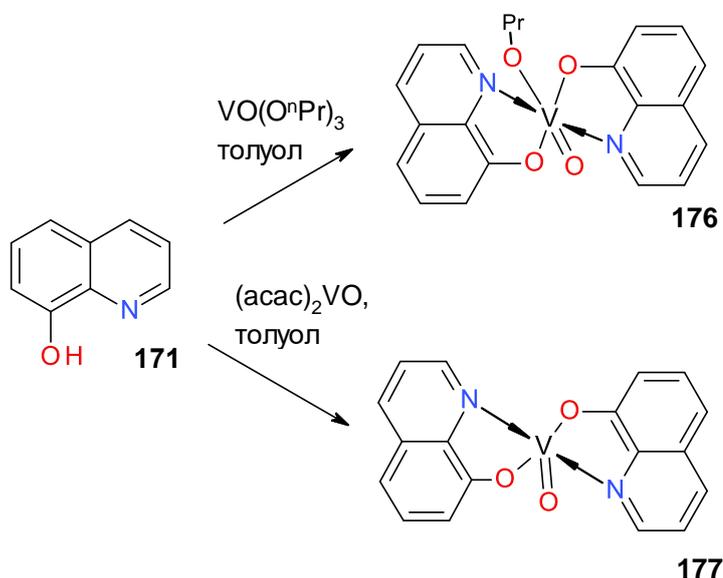
Комплекс	Активность, кг ПЭ/(моль V час атм)	Тпл, (°C) <sup>e</sup>	Mw	PDI
<b>173</b>	1000	141.2	1.73 10 <sup>5</sup>	16.48
<b>173</b> <sup>f</sup>	857	-	-	-
<b>174</b>	170	140.0	2.10 10 <sup>5</sup>	6.00
<b>174</b> <sup>c</sup>	685	141.4	1.87 10 <sup>5</sup>	6.08
<b>175</b>	800	142.4	1.99 10 <sup>5</sup>	3.81
<b>176</b>	915	141.7	1.70 10 <sup>5</sup>	12.00
<b>177</b>	следы	-	-	-
<b>177</b> <sup>d</sup>	следы	-	-	-

<sup>a</sup>Условия полимеризации: давление этилена 0.7 атм., время полимеризации 30 мин, C (V) = 5\*10<sup>-6</sup> моль, со-катализатор – 300 экв. Et<sub>2</sub>AlCl, температура 30 °C, реактиватор – 300 экв. CCl<sub>3</sub>COOEt, <sup>b</sup> кг ПЭ/(моль V ч атм); <sup>c</sup> Синтез в петролейном эфире, <sup>d</sup> Без реактиватора, <sup>e</sup> Температуры плавления, определенная по ланнам ДСК при втором плавлении образца ПЭ, <sup>f</sup> со-катализатор – 600 экв. Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.

Для выяснения влияния бис-(трифторметил)карбинольного фрагмента на каталитическую активность комплексов в качестве модельного соединения взаимодействием 8-гидрогидроксихинолина **171** с окситрипропоксидом ванадия (+5) по методике [161] получен 8-гидроксихинолинат ванадия (+5) **176**. Принимая во внимание легкость восстановления соединений ванадия (+5), к примеру, описанное выше образование смешанно-валентного гексаядерного комплекса ванадия **174**, а также высказанное в ряде работ [142,143] предположение, что каталитически активный центр в реакции полимеризации содержит атом ванадия (+4), взаимодействием лиганда **171** с ацетилацетонатом ванадия (+4) по методике [162] был получен комплекс **177**.

Каталитическая активность соединения **176** оказалась близка по значениям по сравнению с комплексом **173**, что косвенно свидетельствует о слабом влиянии перфторфенил карбинольного фрагмента. Тем ни менее, небольшой рост активности в случае соединения **173** все же наблюдается. Соединение **177** на основе ванадия (+4) проявляет лишь следовую активность, как в отсутствии, так и в присутствии реактиватора.

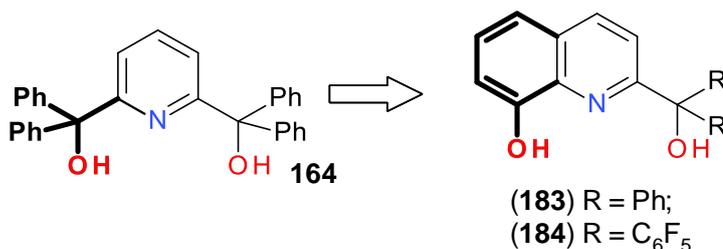
Этот факт, а также слабая активность комплекса **174** еще раз свидетельствуют о том, что для проявления выраженных каталитических свойств необходимо использовать комплексы с атомом ванадия в ст. окисления +5. Интересно отметить тот факт, что применение ЭАСХ вместо ДЭАХ приводит к незначительному снижению активности, хотя выше и далее ниже мы отмечаем и отмечаем рост активности при его применении.



Получаемые при использовании в каталитических системах комплексные соединения **173-177** образцы полиэтиленов характеризуются невысокими значениями молекулярных масс и широким диапазоном ММР (3.81-30). Следует отметить, что при сравнительно низких молекулярных массах ( $M_w \leq 210000$ ) полимеры имеют достаточно высокие температуры плавления (139-142 °С).

### 5.11. Синтез комплексных соединений ванадия (+5) 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 **164** на более кислый фенольный гидроксил. Подобные структуры могут быть реализованы на основе производных 8-гидроксихинолина **183-184**.



Для получения лиганда ONO-типа, т.е. 8-гидроксихинолина, модифицированного во 2-ое положение, через ряд стадий, часть из которых описана в [157–160,183,184] и в

соответствии с схемой, представленной на рисунке 15, был синтезирован метиловый эфир 8-гидроксихинолин карбоновой кислоты **182**.

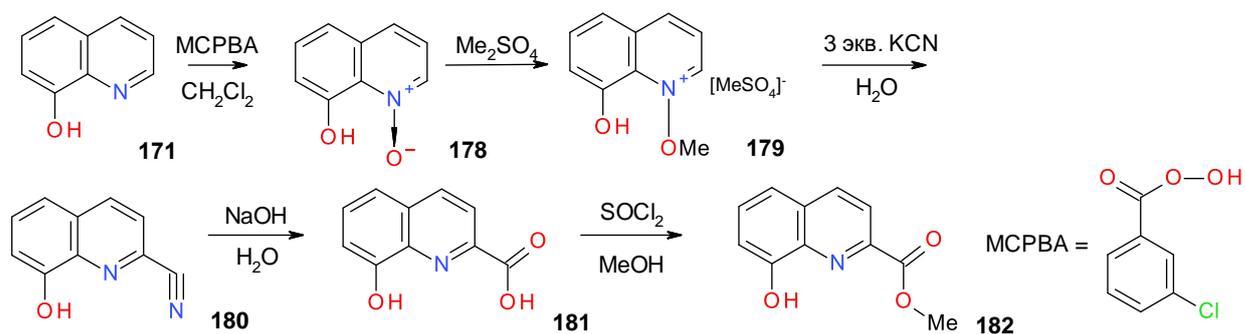


Рисунок 15. Схема синтеза метилового эфира 8-гидроксихинолинкарбоновой кислоты.

Взаимодействием метилового эфира 8-гидроксихинолин-2-карбоновой кислоты **182** с фенилмагнийбромидом или перфторфениллитием были получены соответствующие лиганды **183-184**, состав и строение которых подтверждены данными элементного анализа, ЯМР спектроскопией (для соединения **183** – рис. 16 и 17; для **184** – рис. 19) и масс-спектрометрией (**183** – рис. 18; **184** – рис. 20).

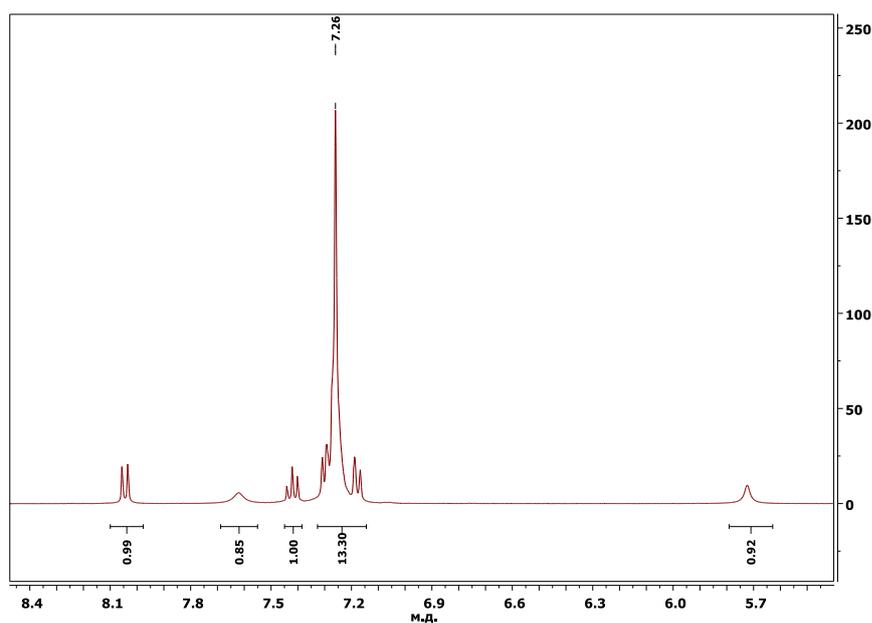
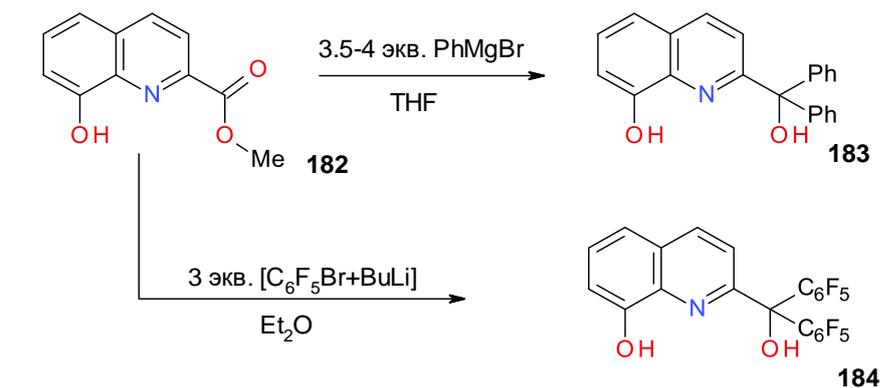


Рисунок 16.  $^1\text{H}$  спектр 2-[(гидрокси(дифенил)метил)-8-гидроксихинолина **183**.

Как видно из ПМР-спектра (рис. 16), в лиганде **183** ароматические протоны проявляются в области (8.15-7.20 м.д.), уширенный синглет спиртового гидроксила находится в области 5.71 м.д. Протон фенольного гидроксила у этих производных 8-гидроксихинолина не проявляется в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре ( $\text{CDCl}_3$ ), возможно из-за образования водородной связи между атомом водорода гидроксильной группы и азотом хинолинового кольца. В масс-спектре соединения **183** (рис. 18) наблюдается образование молекулярного иона с массой 327, что соответствует рассчитанной молекулярной массе лиганда.

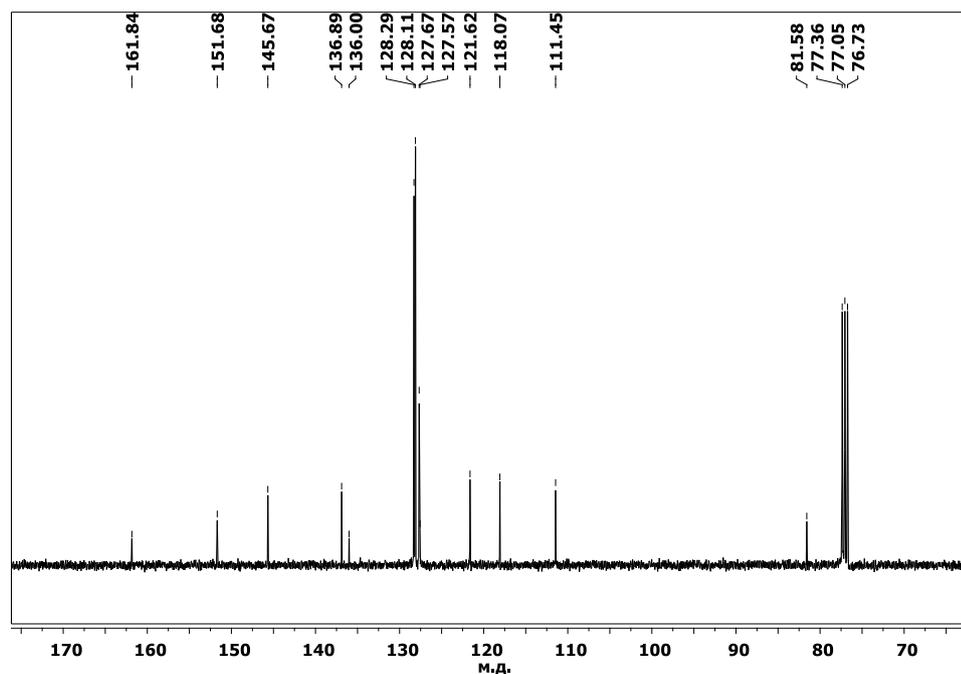


Рисунок 17.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр 2-[гидрокси(дифенил)метил]-8-гидроксихинолина **183**.

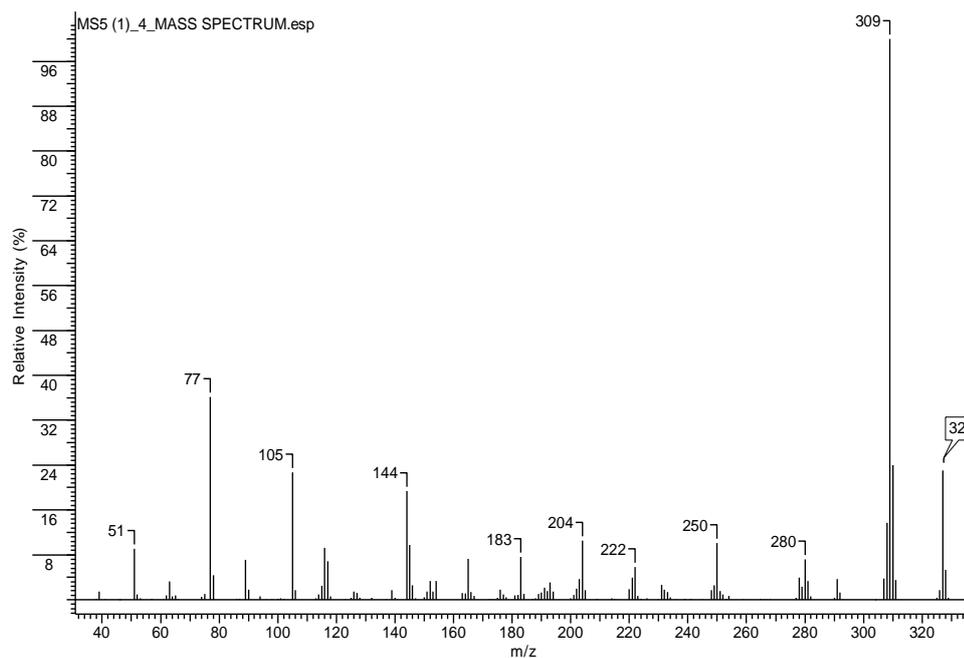


Рисунок 18. Масс-спектр 2-[гидрокси(дифенил)метил]-8-гидроксихинолина **183**.

Для лиганда **184** ароматические протоны проявляются в области (8.35-7.21 м.д.), уширенный синглет спиртовой группы смещен по сравнению с соединением до 6.21 м.д. (рис. 19). В масс-спектре соединения **184** (рис. 20) наблюдается образование молекулярного иона с массой 507, что соответствует его рассчитанной молекулярной массе.

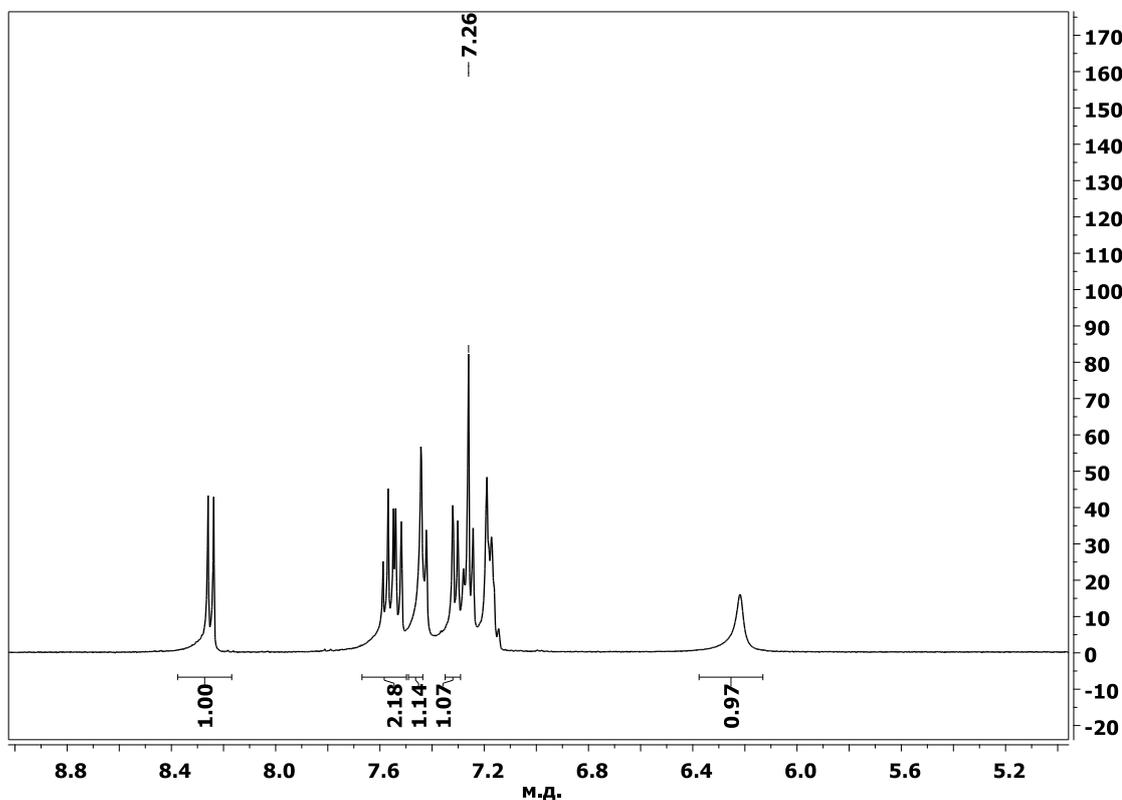


Рисунок 19.  $^1\text{H}$  спектр 2-[гидрокси-бис-(перфторфенил)метил]-8-гидроксихинолина **184**.

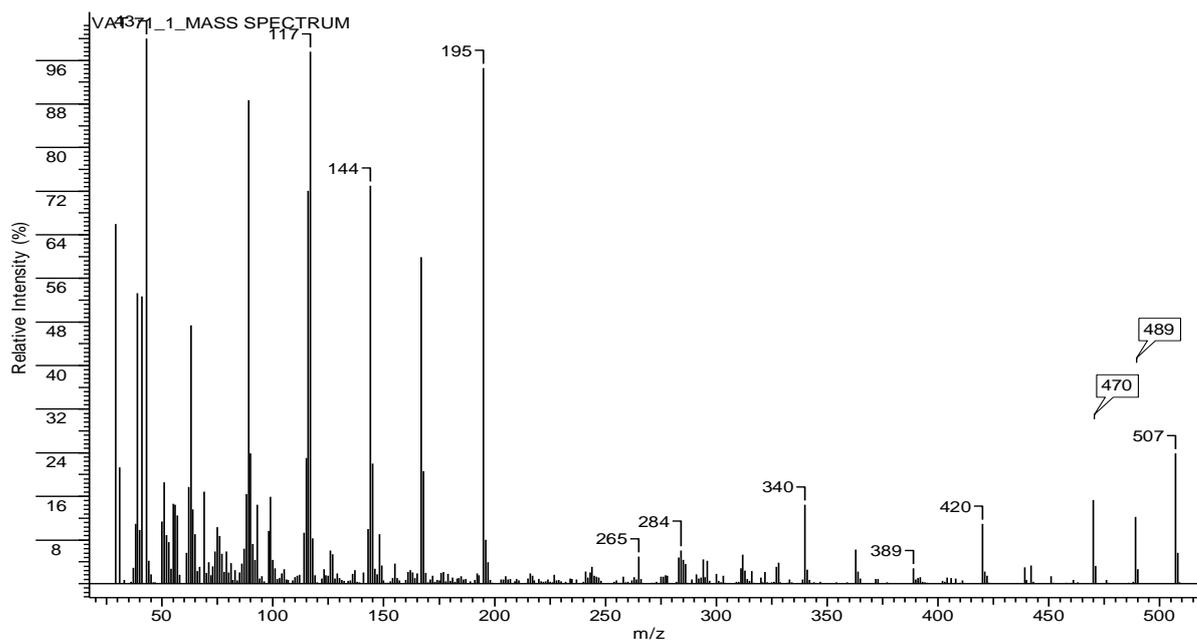


Рисунок 20. Масс-спектр 2-[гидрокси-бис-(перфторфенил)метил]-8-гидроксихинолина **184**.

Прямое взаимодействие трипроксида оксованадия (+5) с 2-[гидрокси(диарил)метил]-8-гидроксихинолинами **183-184** приводит к образованию соответствующих координационных соединений ванадия (+5) **185-186**. Состав и строение этих соединений подтверждены методами ЯМР (рис. 21-22), ИК спектроскопии (**185** – (V=O) 1000, (V-O) 695; **186** – (V=O) 995, (V-O) 691 см<sup>-1</sup>) и элементного анализа.

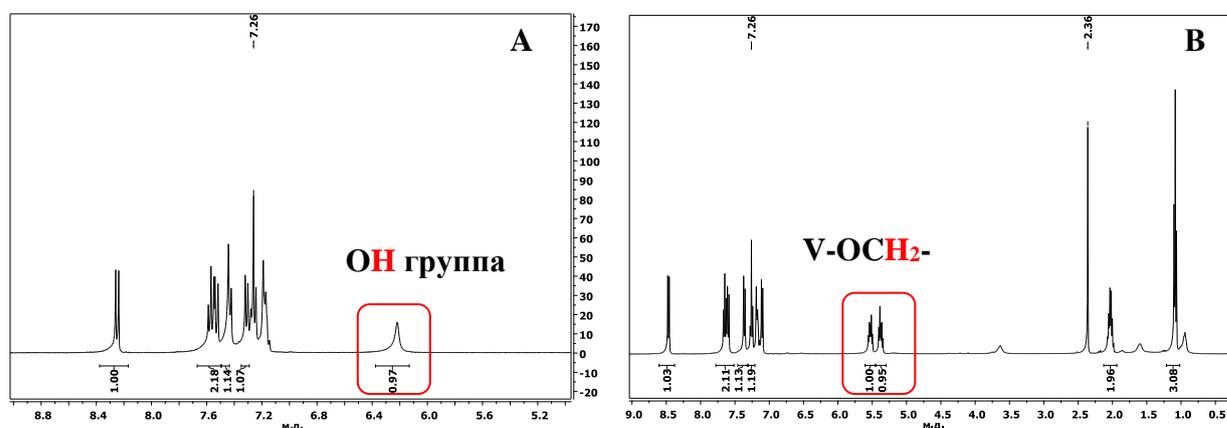
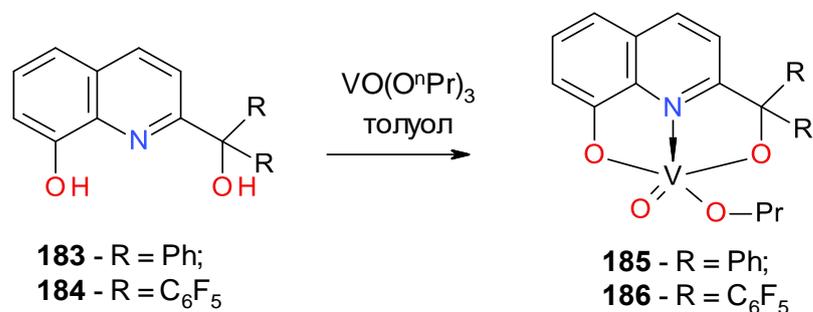


Рисунок 21. <sup>1</sup>H ЯМР спектр исходного лиганда **184** (A) и его ванадиевого комплекса **186** (B).

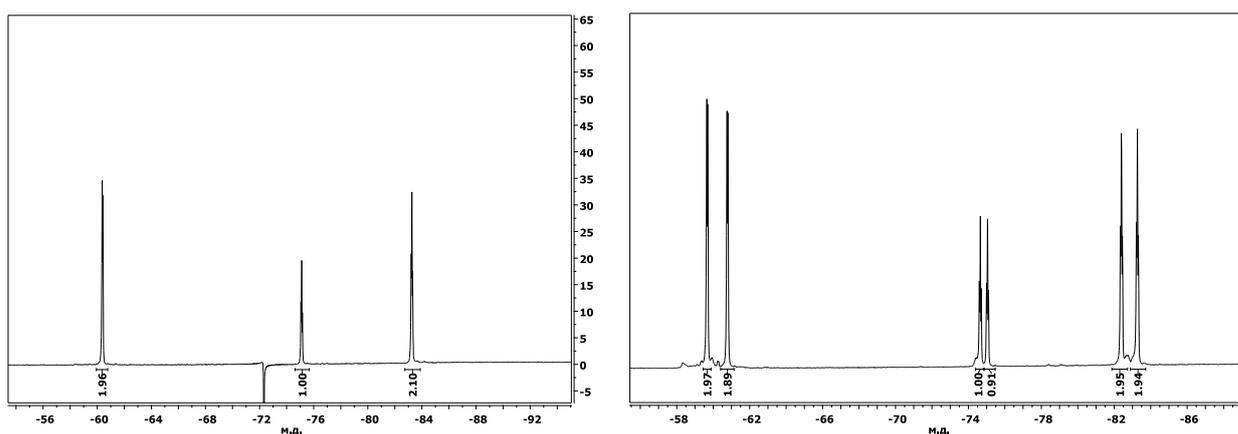


Рисунок 22. <sup>19</sup>F ЯМР спектр комплексного соединений ванадия **186** (справа) и спектр исходного лиганда **184** (слева).

В <sup>1</sup>H ЯМР спектре соединения **186** уширенный синглет, соответствующий протону спиртовой группы, не проявляется (рис. 21). 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 -O-V-OCH<sub>2</sub>-.

Аналогичные сигналы (5.48 и 5.35 м.д.) наблюдается в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре комплекса **185**. Следует отметить, что по данным  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии, после комплексобразования в соединении **186** наблюдается неэквивалентность перфторированных фенильных групп (рис. 22).

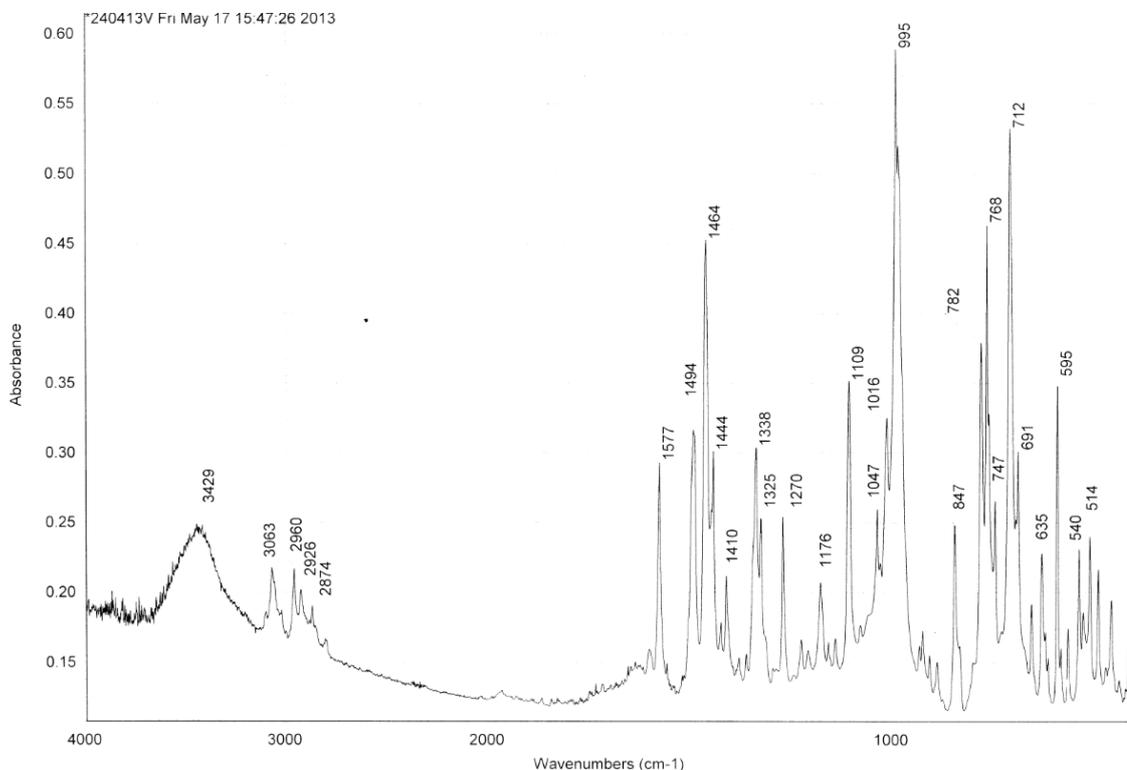


Рисунок 23. ИК спектр комплексного соединений ванадия **186**.

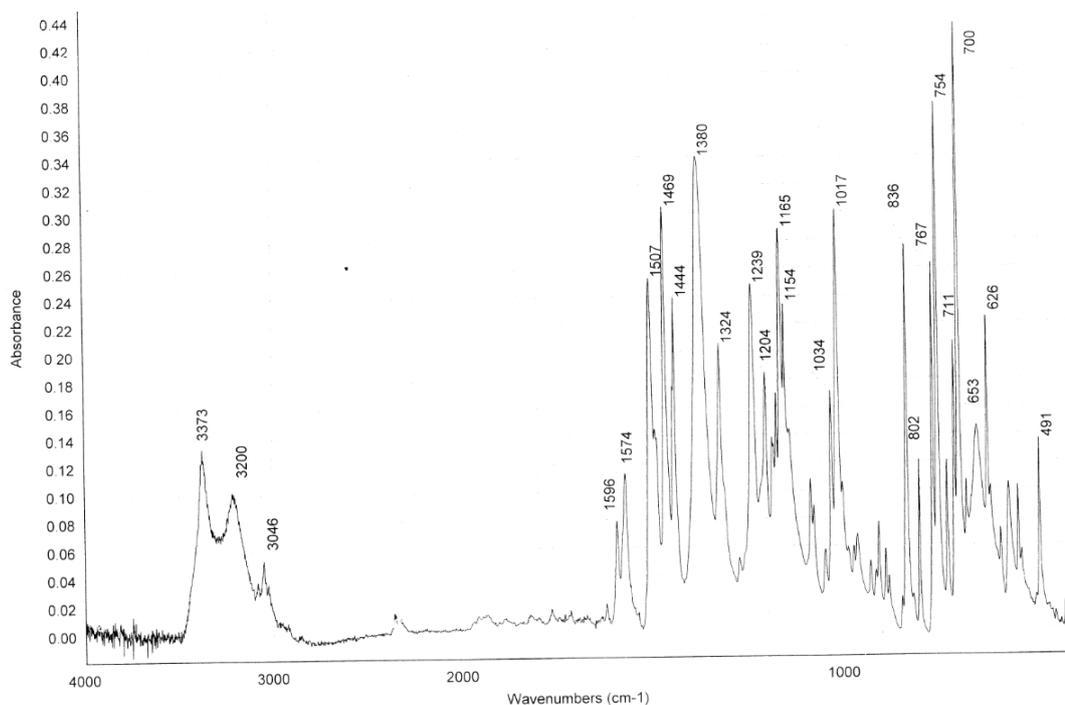


Рисунок 24. ИК спектр 2-[гидрокси-бис-(перфторфенил)метил]-8-гидроксихинолина **184**.

В ИК спектрах комплекса **186** (рис. 24) наряду с характеристическими полосами лигандов **184** (рис. 23) и исчезновением полос гидроксильных групп лиганда появляется полоса валентных колебаний  $\nu$  (V=O) при 995-1000  $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu$  (V-O) при 690-720  $\text{cm}^{-1}$ .

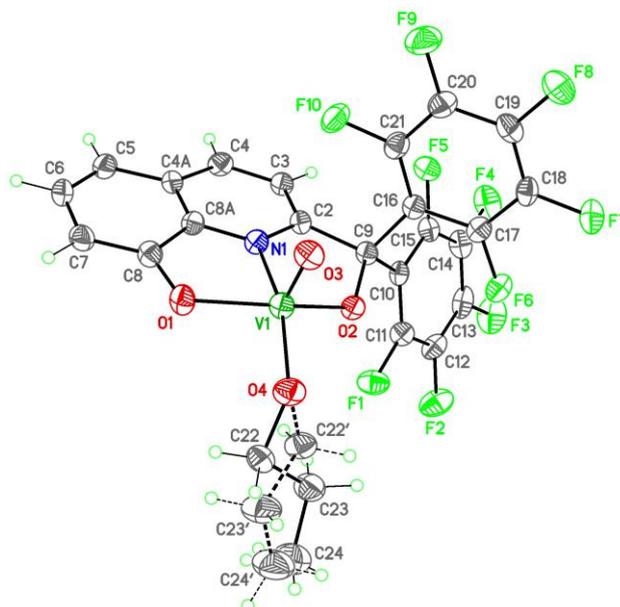


Рисунок 25. Молекулярная структура комплекса **186** (50% эллипсоидов). Альтернативный вариант расположение неупорядоченной молекулы пропилового спирта изображен штриховыми линиями. Неупорядоченная сольватная молекула толуола не изображена. Длины связей (Å) и углы (градусы): V(1)—O(1) 1.927(2), V(1)—O(2) 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(2)—V(1)—O(4) 97.06(9), O(3)—V(1)—O(4) 107.91(11), 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).

Соединение **186** представляет собой пяти-координированный моноядерный комплекс ванадия. Атом V1 находится в степени окисления +5 и имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение, образованное четырьмя атомами кислорода и атомом азота (рис. 25). Связь V1=O3 (1.592(2) Å) имеет выраженный тип двойной связи. В кристалле молекулы **186** образуют centrosymmetric димеры посредством невалентных взаимодействий F3...F3 (-1-x, -y, -z) 2,733(4) Å (рис.). Димеры упакованы вдоль оси *a*. Кристаллографические данные представлены в таблице 17.

Таблица 17. Кристаллографические данные для **186**.

Соединение	<b>186</b> · ½PhMe		
формула	C <sub>28.5</sub> H <sub>16</sub> F <sub>10</sub> NO <sub>4</sub> V	V, Å <sup>3</sup>	1306.1(2)
T, K	120.0(2)	Z	2 / 1
Пр. группа	P-1	d <sub>calc</sub> , г см <sup>-3</sup>	1.722
a, Å	7.8588(8)	μ, mm <sup>-1</sup>	0.490
b, Å	10.7505(11)	no. of rflns collected	17380

$c$ , Å	15.9935(16)	no. of unique rflns	7586
$\alpha$ , °	84.280(2)	no. of rflns with $I > 2\sigma(I)$	4053
$\beta$ , °	81.055(2)	R1; wR2 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0599; 0.1258
$\gamma$ , °	78.813(2)	GOF on $F^2$	0.879

### 5.12. Каталитическая активность ванадиевых соединений (+5) с хинолиновыми лигандами ONO-типа.

При изучении каталитических свойств систем на основе соединений **185-186** было отмечено, что они даже при отсутствии хлорида лития являются наиболее эффективными в реакции полимеризации этилена среди всех рассмотренных в данной работе комплексов (таблица 18). В качестве активаторов для этих соединений были использованы самые обычные в циглеровском катализе АОС:  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  и  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ , реактиватор –  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$ . При этом каталитические активности систем достигали 1960 кг ПЭ/(моль V час атм); (для комплекса **185**) и 2350 кг ПЭ/(моль V час атм) (для комплекса **186**) при использовании в качестве со-катализатора  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  и соотношении Al/V равном 600 эквивалентов. Увеличение мольного соотношения Al/V до 1200 приводит к падению, а уменьшение до 300 – к полной потере каталитической активности. Повышение температуры реакции до 70° С сопровождается быстрой дезактивацией каталитической системы и снижением ее активности.

Образцы ПЭ, полученные на ванадиевых системах **185-186**, характеризуются высокими значениями температуры плавления (до 142.7°С), относительно высокими молекулярными массами ( $M_w$  до 920000) и линейной структурой цепей (по данным ИК- и  $^{13}\text{C}$  ЯМР- спектроскопии). При этом повышение температуры полимеризации приводит к получению более низкоплавких полимеров.

Таблица 18. Каталитическая полимеризация этилена на комплексах ванадия **185** и **186**<sup>a</sup>.

Комплекс	T, (°C)	Активатор Al/V экв.	Активность, кг ПЭ/(моль V час атм)	Tпл <sup>c</sup> (°C)	Mw <sup>d</sup>	PDI
<b>185</b>	30	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 300	Следы	-	-	-
<b>185</b>	30	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 600	1960	138.7	$9.12 \cdot 10^5$	8.2
<b>185</b>	30	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 1200	1630	142.5	$8.26 \cdot 10^5$	8.5
<b>185</b>	70	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 600	960	133.3	$6.21 \cdot 10^5$	9.9
<b>185</b>	30	$\text{Et}_2\text{AlCl}$ 300	980	142.7	$9.90 \cdot 10^5$	11.3
<b>186</b>	30	$\text{Et}_2\text{AlCl}$ 300	950	138.8	-	-
<b>186</b>	30	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 600	2350	141.9	$1.01 \cdot 10^6$	10.1
<b>186</b>	70	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 600	1500	138.1	$8.71 \cdot 10^5$	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.  $\text{CCl}_3\text{COOEt}$ ; <sup>c</sup> Температуры плавления, определенная из данных ДСК при втором плавлении образца ПЭ; <sup>e</sup> Молекулярные массы

определены методом ГПХ в 1,2,4-трихлорбензоле с использованием полистирола в качестве стандарта.

Высокая продуктивность ванадиевых комплексов **185-186** позволила перейти к изучению другого процесса – сополимеризации этилена с гексеном-1. Результаты этого исследования приведены в таблице 19. Следует отметить, что даже при высокой концентрации со-мономера (гексена-1) - 1.6 моль/л, комплекс **186**, содержащий фторированные фрагменты, демонстрирует высокие результаты (активность до 1400 кг ПЭ/(моль V атм час)).

Таблица 19. Со-полимеризация этилена с гексеном-1 на комплексах ванадия **185-186**<sup>a</sup>.

Комплекс	Активатор Al/V экв.	Активность, кг ПЭ/(моль V час атм)	T <sub>пл</sub> °C	M <sub>w</sub> <sup>d</sup>	PDI	Ст. вкл. гексена, %
<b>185</b>	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> 600	1000	69.7	7.17 10 <sup>5</sup>	8.06	8.1
<b>186</b>	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> 600	1400	55.1	6.37 10 <sup>5</sup>	6.78	11.7

<sup>a</sup>Условия полимеризации: 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; <sup>c</sup> Температуры плавления, определенная из данных ДСК при втором плавлении образца ПЭ; <sup>d</sup> Молекулярные массы определены методом ГПХ в 1,2,4-трихлорбензоле с использованием полистирола в качестве стандарта.

На рисунке 26 представлена кривая скорости поглощения этилена в реакциях полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1. Следует отметить, что введение в реакцию сомономера приводит во всех случаях к падению каталитической активности системы почти в 2 раза. Однако, в случае соединения **186** в реакции сополимеризации наблюдается стабильная кинетика поглощения этилена, в то время как при гомополимеризации этилена на комплексе **186**, начиная с 10 минуты процесса, наблюдается небольшой скачок активности и затем постепенное снижение скорости реакции. При использовании соединения **185** имеет место обратная тенденция: в реакции сополимеризации наблюдается постепенная дезактивация каталитической системы.

Согласно данным <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии (рисунок 28), максимальная степень включения гексена достигает 11.7% в случае комплекса **186** и 8.1% - для комплекса **185**. Степень включения гексена-1 была рассчитана по методике, описанной в [185]. На рисунке 26 изображены возможные продукты реакции сополимеризации этилена и гексена-1.

Таким образом, комплексное соединение ванадия (+5) **186**, содержащее два перфторированных карбинольных фрагментов, демонстрирует наибольшую эффективность в этой реакции. Молекулярные массы сополимеров, так же, как и в гомополимеризации этилена, имеют высокие значения, следовательно, процессы передачи

цепи путем  $\beta$ -гидридного сдвига (на металл или координированный мономер), а также передача цепи на АОС, в обоих случаях не оказывают существенного влияния на основной процесс.

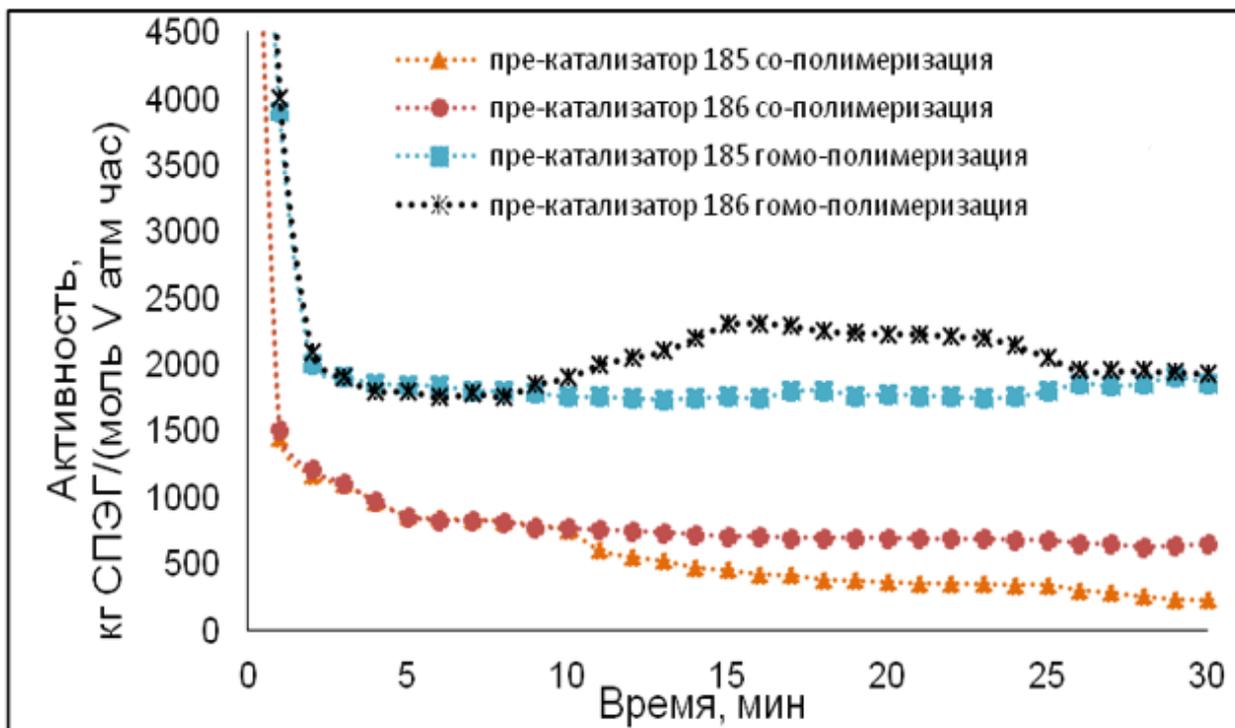


Рисунок 26. Скорость поглощения этилена в реакции поли- и сополимеризации на пре-катализаторах 185 и 186 в присутствии  $Et_3Al_2Cl_3/CCl_3CO_2Et$  (600 экв. Al/V, 0.7 атм этилена, 30 °C).

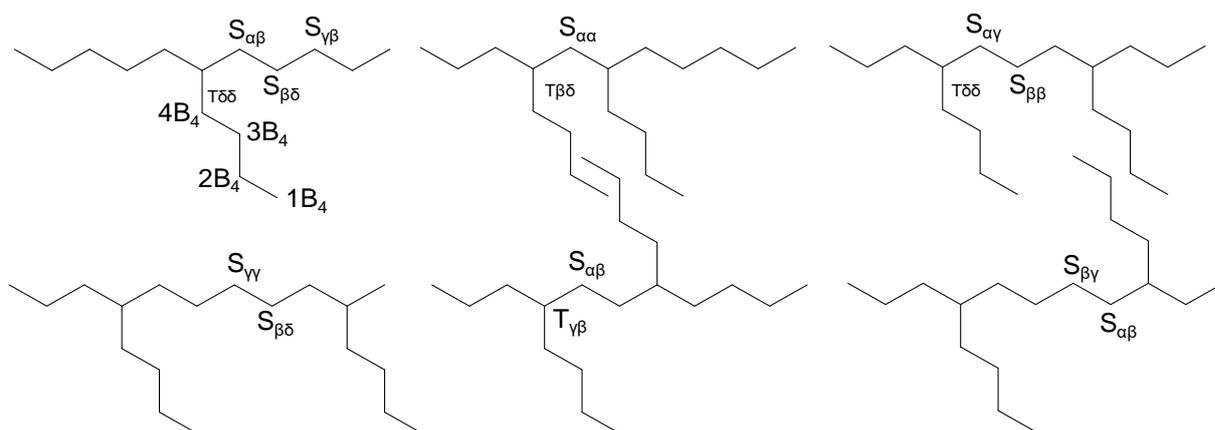


Рисунок 27. Возможные продукты реакции сополимеризации этилена и гексена-1.

Результаты испытаний показали, что соединения ванадия (+5) на основе 2-[гидрокси(диарил)метил]-8-гидроксихинолина являются эффективными компонентами каталитических систем, ведущих реакции поли- и сополимеризации олефинов, и поэтому далее были использованы в реакциях олиго- и полимеризации гексена-1.

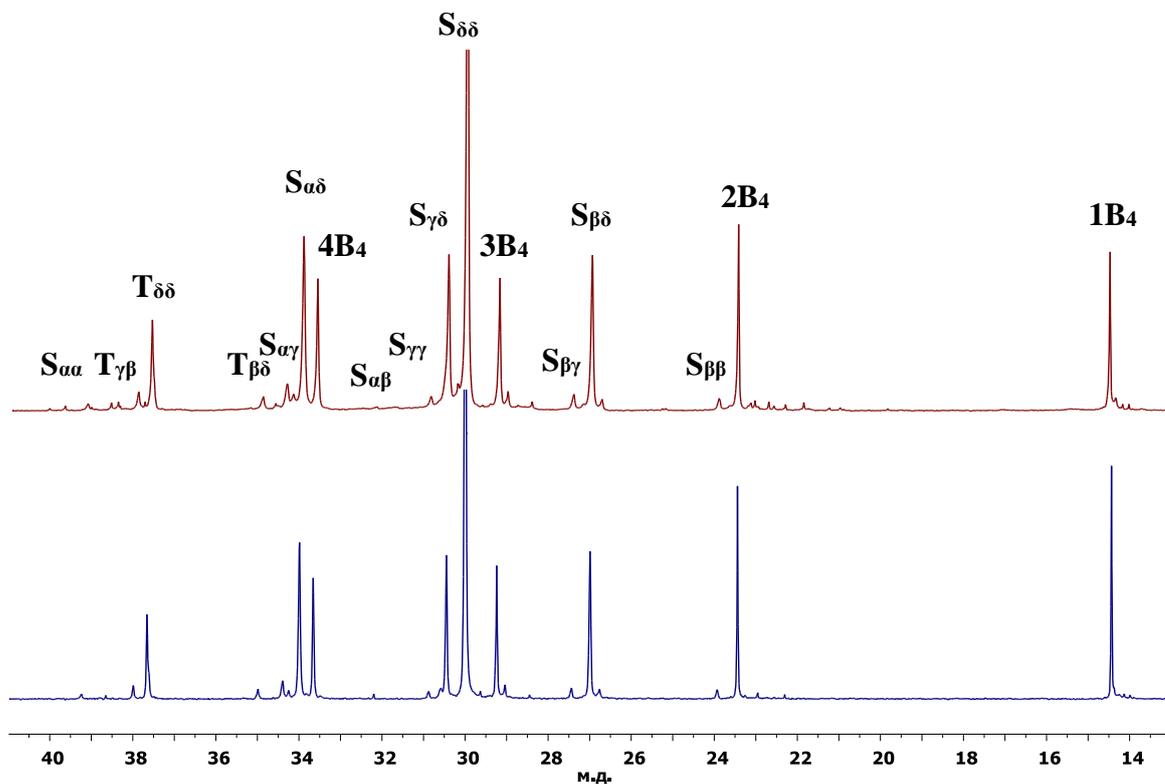


Рисунок 28.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры сополимеров, полученных на системах с пре-катализаторами **185** (А) и **186** (В).

### 5.13. Каталитическая олигомеризация гексена-1 на хинолиновых комплексах ванадия (+5).

Проведение каталитической реакции полимеризации гексена-1 на комплексах **185** и **186** показало наличие схожих тенденций, наблюдавшихся в случае салигениновых комплексов ванадия. Так, основным процессом является реакции олигомеризации. В экспериментах варьировали мольное отношение сокатализатора к пре-катализатору (в диапазоне  $\text{Al/V} = 30\text{-}600$ ), а также концентрации катализатора ( $5 \cdot 10^{-5}$  -  $5 \cdot 10^{-6}$  моль) и растворитель (толуол, петролейный эфир). Основные результаты этих экспериментов суммированы в таблице 20.

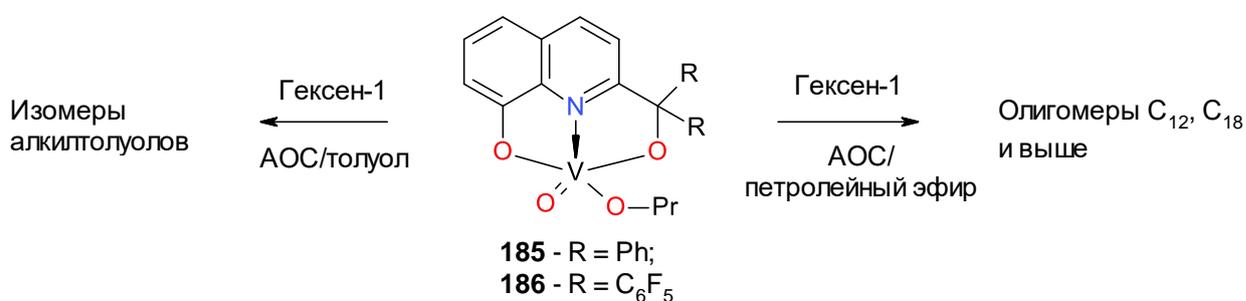


Таблица 20. Олигомеризация гексена-1 на пре-катализаторах **185** и **186**<sup>a</sup>.

Комплекс	мкмоль	T, (°C)	Активатор Al/V экв.	Конверсия, %	Состав продуктов
<b>185</b>	$5 \cdot 10^{-6}$	30	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 / \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$ ;	19	$\text{Ar}(\text{Alk})_n$

			(600/300)		
<b>185</b>	$5 \cdot 10^{-5}$	30	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/ \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et};$ (60/30)	>99	$\text{Ar}(\text{Alk})_n$
<b>186</b>	$5 \cdot 10^{-6}$	30	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/ \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et};$ (600/300)	18	$\text{Ar}(\text{Alk})_n$
<b>186</b>	$5 \cdot 10^{-5}$	30	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/ \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et};$ (60/30)	>99	$\text{Ar}(\text{Alk})_n$
<b>186</b>	$5 \cdot 10^{-5}$	70	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/ \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et};$ (60/30)	>99	$\text{Ar}(\text{Alk})_n$
<b>186<sup>b</sup></b>	$5 \cdot 10^{-5}$	30	$\text{Et}_2\text{AlCl}/ \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et};$ (30/30)	29.5	$\text{C}_{12}(52\%)-\text{C}_{18}(35\%)$ и выше(13%)
<b>185<sup>b</sup></b>	$5 \cdot 10^{-5}$	30	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/ \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et};$ (60/30)	64	$\text{C}_{12}(44\%)-\text{C}_{18}(42\%)$ и выше (14%)
<b>186<sup>b</sup></b>	$5 \cdot 10^{-5}$	30	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/ \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et};$ (60/30)	77	$\text{C}_{12}(30\%)-\text{C}_{18}(52\%)$ и выше(18%)

<sup>a</sup> Олигомеризацию проводили в 10 мл толуола в течение 10 часов,  $V(\text{гексена-1}) = 10$  мл;

<sup>b</sup> вместо толуола использовали петролейный эфир.

По данным хромато-масс-спектрологии системы **185-186/**  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}/\text{гексен-1}/\text{толуол}$  являются эффективными катализаторам алкилирования толуола и в существенно меньшей степени катализаторами олигомеризации. Судя по данным хромато-масс-спектрологии и спектрологии ЯМР, смесь алкилтолуолов, полученная в ходе экспериментов, преимущественно содержит изомеры гексил-, дигексил- и тригексилтолуолов, а также небольшое количество олигомеров гексена-1. Подобный тандемный процесс (олигомеризация и алкилирование по Фриделю-Крафту) описывался ранее в работах [186–188]. В качестве примера на рисунке 29 приведена хроматограмма продукта превращения гексена-1 в толуоле при температуре 30 °С под действием каталитической системы **185**- $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{-CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$ . Около 10% площади хроматограммы можно отнести к изомерам гексилтолуола, 77% - к разнообразным изомерам дигексилтолуола и додецилтолуола, а 13% - к изомерам тригексилтолуола.

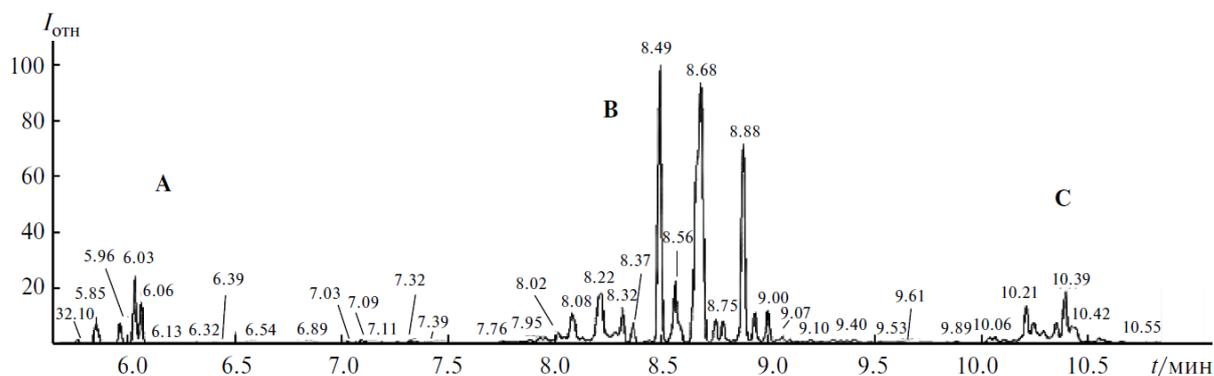


Рисунок 29. Хроматограмма продуктов взаимодействия гексена с толуолом под действием каталитической системы **185**- $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{-CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$ : **A** - изомеры гексилтолуола, **B** - изомеры дигексил и додецилтолуолов, **C** - изомеры тригексилтолуолов.

При замене толуола на алифатический растворитель (петролейный эфир) получены масла, содержащие смесь олигомеров гексена-1 с преобладающим содержанием димеров и тримеров. Как видно из таблицы 18, в присутствии  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  каталитическая система на основе комплекса **186** малоактивна, однако, замена активатора на  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  приводит к резкому увеличению конверсии до 77%. Образующийся продукт преимущественно содержит смесь олигомеров  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$  (82%) и выше (18%). В отсутствие реактиватора наблюдается образование только следовых количеств олигомеров. Следует отметить, что структура высших олигомеров не может быть установлена однозначно. Анализ  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров указывает на то, что получаемая олигомерная смесь имеет сложный состав, в котором преимущественно содержатся внутренние олефины, образование которых, предположительно, происходит за счет 2,1 – внедрения гексена-1/ $\beta$ -гидридного элиминирования или реакции изомеризации. Отнесение пиков было произведено в соответствии с литературными данными [189].

## Выводы

1. Получены 17 новых координационных соединений ванадия (+3, +4, +5) с лигандами различных типов (ТАДДОЛ'ьными, 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 счет увеличения основности лиганда, например, путем введения в его состав ароматических фрагментов (фенолоспирты), и, в частном, за счет 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). Данный эффект был объяснен образованием слабосвязанных комплексов основного продукта (соединения ванадия) с хлоридом переходного металла.
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 комплекс 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)).

## Список Литературы

1. Alt, H.G. Effect of the nature of metallocene complexes of group IV metals on their performance in catalytic ethylene and propylene polymerization / H.G. Alt, A. Köppl // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – № 4. – P. 1205–1221.
2. Bryliakov, K.P. Frontiers of mechanistic studies of coordination polymerization and oligomerization of  $\alpha$ -olefins / Bryliakov K.P., Talsi E.P. // *Coord. Chem. Rev.* – 2012. – V. 256. – № 23–24. – P. 2994–3007.
3. Takeuchi, D. Recent progress in olefin polymerization catalyzed by transition metal complexes: new catalysts and new reactions / Takeuchi D. // *Dalt. Trans.* – 2010. № 2. – P. 311–328.
4. Брыляков, К.П. Пост-металлоценовые катализаторы полимеризации олефинов / К.П. Брыляков // *Успехи химии.* – 2007. – Т. 76. – № 3. – С. 279–304.
5. Bochmann, M. The chemistry of catalyst activation: The case of group 4 polymerization catalysts / M. Bochmann // *Organometallics.* – 2010. – V. 29. – № 21. – P. 4711–4740.
6. Coates, G.W. Precise control of polyolefin stereochemistry using single-site metal catalysts / G.W. Coates // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – № 4. – P. 1223–1252.
7. Gibson, V.C. Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis / V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – № 1. – P. 283–315.
8. Henrici-Olive, G. Vanadium and chromium catalysts for polymerization of ethylene / G. Henrici-Olive, S. Olive // *Angew Chem - Int Ed.* – 1971. – V. 10. – № 1. – P. 776–786.
9. Global Polyolefin Catalyst Market - Segmented by Type, Application, Geography - Trends and Forecasts (2015-2020) // Mordor Intell. LLP. – 2016.
10. Tullo, A.H. Metallocenes Rise Again / A.H. Tullo // *Chem. Eng. News.* – 2010. – V. 88. – № 42. – P. 10–16.
11. Baier, M.C. Post-metallocenes in the industrial production of polyolefins / M.C. Baier, M.A. Zuideveld, S. Mecking // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – № 37. – P. 9722–9744.
12. Britovsek, G.J.P. Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt / G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, B. S. Kimberley, P. J. Maddox // *Chem. Commun.* – 1998. – V. 34. – № 7. – P. 849–850.
13. Small, B.L. Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene / B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society,* – 1998. – V. 120. – № 16. – P. 4049–4050.

14. Younkin, T.R. Neutral, Single-Component Nickel (II) Polyolefin Catalysts That Tolerate Heteroatoms / T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben // *Science* (80-). – 2000. – V. 287. – № 5452. – P. 460–462.
15. Johnson, L.K. New Pd(II)-and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins / L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – № 10. – P. 6414–6415.
16. Janas, Z. Well-defined single-site thiobis(phenolate) Group 4 metal catalysts for heterogeneous olefin polymerization / Z. Janas // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – № 17–18. – P. 2227–2233.
17. Gupta, K.C. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes / K. C. Gupta, A. K. Sutar // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – V. 252. – № 12–14. – P. 1420–1450.
18. Li, X. Organometallic catalysts for copolymerization of cyclic olefins / X. Li, Z. Hou // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – V. 252. – № 15–17. – P. 1842–1869.
19. Agapie, T. Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations / T. Agapie // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – № 7–8. – P. 861–880.
20. Collins, S. Polymerization catalysis with transition metal amidinate and related complexes / S. Collins // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – № 1–2. – P. 118–138.
21. Poddel'sky, A.I. Transition metal complexes with bulky 4,6-di-tert-butyl-N-aryl(alkyl)-o-aminobenzoquinonato ligands: Structure, EPR and magnetism / A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – № 3–4. – P. 291–324.
22. Lamberti, M. Mechanism of stereospecific polymerization of  $\alpha$ -olefins by late-transition metal and octahedral group 4 metal catalysts / M. Lamberti, M. Mazzeo, D. Pappalardo, C. Pellecchia // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – № 15–16. – P. 2082–2097.
23. Makio, H. Propene polymerization with bis(phenoxy-imine) group 4 transition metal complexes / H. Makio, T. Fujita // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2005. – V. 78. – № 1. – P. 52–66.
24. Haruyuki, M. Development and Application of FI Catalysts for Olefin Polymerization: Unique Catalysis and Distinctive Polymer Formation / M. Haruyuki, T. Fujita // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – V. 42. – № 10.
25. Park, S. Non-Cp type homogeneous catalytic systems for olefin polymerization / S. Park, Y. Han, S. K. Kim, J. Lee, H. K. Kim, Y. Do // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – V. 689. – № 24. – P. 4263–4276.

26. Fujisawa, K. Development of new polymerization catalysts with manganese(II) complexes / K. Fujisawa, M. Nabika // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – V. 257. – № 1. – P. 119–129.
27. Трифонов, А.А. Неметаллоценовые металлоорганические производные редкоземельных элементов: синтез, строение и применение в катализе ненасыщенных субстратов / А.А. Трифонов // *Успехи химии.* – 2007. – Т. 76. – № 11. – С. 1122–1144.
28. Rodrigues, A.S. Groups 3 and 4 single-site catalysts for styrene-ethylene and styrene- $\alpha$ -olefin copolymerization / A. S. Rodrigues, J. F. Carpentier // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – V. 252. – № 18–20. – P. 2137–2154.
29. Wu, J.-Q. Well-defined vanadium complexes as the catalysts for olefin polymerization / J.-Q. Wu, Y.-S. Li // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – P. 2303–2314.
30. Hagen, H. Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler–Natta polymerization of  $\alpha$ -olefins / H. Hagen, J. Boersma, G. van Koten // *Chem. Soc. Rev.* – 2002. – V. 31. – № 6. – P. 357–364.
31. Nomura, K. Design of vanadium complex catalysts for precise olefin polymerization / K. Nomura, S. Zhang // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. – № 3. – P. 2342–2362.
32. Gumboldt, V.A. Über die reaktivierung der bei der äthylen/propylen-copolymerisation verwendeten vanadium-katalysatoren / V. A. Gumboldt, J. Helberg, G. Schleitner // *Macromol. Chem. Phys.* – 1967. – V. 101. – № 1. – P. 229–245.
33. Christman, D.L. Preparation of polyethylene in solution / D. L. Christman // *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* – 1972. – V. 10. – № 2. – P. 471–487.
34. Carrick, W.L. Mechanism of ethylene polymerization with vanadium catalysts / W. L. Carrick // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – № 23. – P. 6455–6456.
35. Junghanns, V.E. Polymerisation von äthylen und propylen zu amorphen copolymerisaten mit katalysatoren aus vanadiumoxychlorid und aluminiumhalogenalkylen / V. E. Junghanns, A. Gumboldt, G. Bier // *Macromol. Chem. Phys.* – 1962. – V. 58. – № 1. – P. 18–42.
36. Natta, G. Polymerization of propylene to syndiotactic polymer. Part. I: Valence of active vanadium in the catalytic systems / G. Natta, A. Zambelli, G. Lanzi, I. Pasquon, E. R. Mognaschi, A. L. Segre, P. Centola // *Macromol. Chem. Phys.* – 1965. – V. 81. – № 1. – P. 161–172.
37. Natta, G. Ethylene–propylene copolymerization in the presence of catalysts prepared from vanadium triacetylacetonate / G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Fiumani // *J. Polym. Sci.* – 1961. – V. 51. – № 156. – P. 411–427.

38. Zambelli, A. Polymerization of propylene to syndiotactic polymer. III. Behaviour of the catalyst system  $VCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$  in the presence of lewis bases / A. Zambelli, I. Pasquon, R. Signorini, G. Natta // *Macromol. Chem. Phys.* – 1968. – V. 112. – № 1. – P. 160–182.
39. Christman, D.L. Reactivities of Nonconjugated Dienes Used in Preparation of Terpolymers in Homogeneous Systems / D. L. Christman, G. I. Keim // *Macromolecules.* – 1968. – V. 1. – № 4. – P. 358–363.
40. Sinn, H. “Living Polymers” on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts / H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* – 1980. – V. 19. – № 5. – P. 390–392.
41. Kaminsky, W. The discovery of metallocene catalysts and their present state of the art / W. Kaminsky // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2004. – V. 42. – № 16. – P. 3911–3921.
42. Kaminsky, W. Discovery of methylaluminumoxane as cocatalyst for olefin polymerization / W. Kaminsky // *Macromolecules.* – 2012. – V. 45. – № 8. – P. 3289–3297.
43. Зефирова, А.К. Кинетика и механизм взаимодействия алкилов алюминия с галогенидами титана / А. К. Зефирова, А. Е. Шилов // *Доклады АН СССР.* – 1961. – Т. 136. – № 3. – С. 599–602.
44. Yang, X. Cation-like homogeneous olefin polymerization catalysts based upon zirconocene alkyls and tris(pentafluorophenyl)borane / X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – № 9. – P. 3623–3625.
45. Yang, X. Cationic Metallocene Polymerization Catalysts. Synthesis and Properties of the First Base-Free Zirconocene Hydride / X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* – 1992. – V. 31. – № 10. – P. 1375–1377.
46. Liu, G. Neutral and Cationic Vanadium(III) Alkyl and Allyl Complexes with a Cyclopentadienyl-amine Ancillary Ligand / G. Liu, D. J. Beetsma, A. Meetsma, B. Hessen // *Organometallics.* – 2004. – V. 23. – № 16. – P. 3914–3920.
47. Kotov, V.V. Alkylaminophosphanyl substituted half-sandwich complexes of vanadium(III) and chromium(III): preparation and reactivity in ethylene polymerisation / V. V. Kotov, E. V. Avtomonov, J. Sundermeyer, E. Aitola, T. Repo, D. A. Lemenovskii // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 640. – № 1. – P. 21–28.
48. Coles, M.P. New homogeneous ethylene polymerization catalysts derived from transition metal imido precursors / M. P. Coles, V. C. Gibson // *Polym. Bull.* – 1994. – V. 33. – № 5. – P. 529–533.
49. Coles, M.P. Transition metal imido catalysts for ethylene polymerisation / M. P. Coles, C. I. Dalby, V. C. Gibson, I. R. Little, E. L. Marshall, M. H. Ribeiro da Costa, S. Mastroianni // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – V. 591. – № 1. – P. 78–87.

50. Chan, M.C.W. Novel  $\mu$ -methyl complexes of vanadium and their relevance to bimolecular deactivation of homogeneous imidovanadium polymerisation catalysts / M. C. W. Chan, V. C. Gibson, J. M. Cole, J. A. K. Howard // *Chem. Commun.* – 1997. – V. 366. – № 24. – P. 2345–2346.
51. Chan, M.C.W. Polystyrene supports for vanadium ethylene polymerisation catalysts / M. C. W. Chan, K. C. Chew, C. I. Dalby, V. C. Gibson, A. Kohlmann, I. R. Little, W. Reed // *Chem. Commun.* – 1998. – V. 108. – № 16. – P. 1673–1674.
52. Witte, P.T. Linked Cyclopentadienyl–Amide Complexes of Divalent, Trivalent, Tetravalent Vanadium: A Vanadium “Constrained Geometry Catalyst” / P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen // *Organometallics.* – 1999. – V. 18. – № 16. – P. 2944–2946.
53. Doi, Y. “Living” Coordination Polymerization of Propene Initiated by the Soluble  $V(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  System / Y. Doi, S. Ueki, T. Keii // *Macromolecules.* – 1979. – V. 12. – № 5. – P. 814–819.
54. Ma, Y. Vanadium-Catalyzed Ethylene–Propylene Copolymerization: The Question of the Metal Oxidation State in Ziegler–Natta Polymerization Promoted by  $(\beta\text{-diketonate})_3\text{V}$  / Y. Ma, D. Reardon, S. Gambarotta, G. Yap, H. Zahalka, C. Lemay // *Organometallics.* – 1999. – V. 18. – № 15. – P. 2773–2781.
55. Yasuda, H. New Approaches in Polymerizations Using Transition Metal Complexes / H. Yasuda, E. Ihara, T. Fujimura, Y. Maeno, K. Ogata, Y. Sato, G. Desurmond // *J. Synth. Org. Chem. Japan.* – 2000. – V. 58. – № 11. – P. 1084–1094.
56. Redshaw, C. Vanadyl C and N-capped tris(phenolate) complexes: influence of pro-catalyst geometry on catalytic activity / C. Redshaw, M. A. Rowan, D. M. Homden, S. H. Dale, M. R. J. Elsegood, S. Matsui, S. Matsuura // *Chem. Commun.* – 2006. – V. 31. – № 31. – P. 3329–3331.
57. Redshaw C. Vanadium procatalysts bearing chelating aryloxides: structure-activity trends in ethylene polymerisation. / C. Redshaw // *Dalt. Trans.* – 2010. – V. 39. – № 24. – P. 5595–5604.
58. Redshaw, C. Vanadyl complexes bearing bi- and triphenolate chelate ligands: highly active ethylene polymerisation procatalysts / C. Redshaw, L. Warford, S. H. Dale, M. R. J. Elsegood // *Chem. Commun.* – 2004. – V. 38. – № 17. – P. 1954.
59. Arbaoui, A. Vanadium-based imido-alkoxide pro-catalysts bearing bisphenolate ligands for ethylene and  $\epsilon$ -caprolactone polymerisation / A. Arbaoui, C. Redshaw, D. M. Homden, J. A. Wright, M. R. J. Elsegood // *Dalt. Trans.* – 2009. – V. 38. – № 41. – P. 8911.
60. Redshaw, C. Oxo- and Imidovanadium Complexes Incorporating Methylene- and Dimethyleneoxa-Bridged Calix[3]- and -[4]arenes: Synthesis, Structures and Ethylene

- Polymerisation Catalysis / C. Redshaw, M. A. Rowan, L. Warford, D. M. Homden, A. Arbaoui, M. R. J. Elsegood, S. H. Dale, T. Yamato, C. P. Casas, S. Matsui, S. Matsuura // *Chem. - A Eur. J.* – 2007. – V. 13. – № 4. – P. 1090–1107.
61. Gambarotta, S. Vanadium-based Ziegler-Natta: Challenges, promises, problems / S. Gambarotta // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 237. – № 1–2. – P. 229–243.
  62. Clowes, L. Vanadium-Based Pro-Catalysts Bearing Depleted 1,3-Calix[4]arenes for Ethylene or  $\epsilon$ -Caprolactone Polymerization / L. Clowes, C. Redshaw, D. L. Hughes // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – № 16. – P. 7838–7845.
  63. Redshaw, C. Vanadyl calix[6]arene complexes: synthesis, structural studies and ethylene homo-(co-)polymerization capability / C. Redshaw, M. Walton, K. Michiue, Y. Chao, A. Walton, P. Elo, V. Sumerin, C. Jiang, M. R. J. Elsegood // *Dalt. Trans.* – 2015. – V. 44. – № 27. – P. 12292–12303.
  64. Nomura, K. Ethylene Polymerization and Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene Catalyzed by (Arylimido)(aryloxy)vanadium(V) Complexes of the Type,  $V(Nar)(OAr')X_2$  ( $X = Cl, CH_2Ph$ ) / K. Nomura, A. Sagara, Y. Imanishi // *Chem. Lett.* – 2001. – № 1. – P. 36–37.
  65. Wang, W. Effect of aryloxo ligand for ethylene polymerization by (arylimido)(aryloxo)vanadium(V) complexes–MAO catalyst systems: attempt for polymerization of styrene / W. Wang, J. Yamada, M. Fujiki, K. Nomura // *Catal. Commun.* – 2003. – V. 4. – № 4. – P. 159–164.
  66. Nomura, K. Olefin Polymerization and Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene by (Arylimido)(aryloxo)vanadium(V) Complexes of the Type  $VX_2(NAr)(OAr')$ . Remarkable Effect of Aluminum Cocatalyst for the Coordination and Insertion and Ring-Opening Metathesis Polymerization / K. Nomura, A. Sagara, Y. Imanishi // *Macromolecules.* – 2002. – V. 35. – № 5. – P. 1583–1590.
  67. Wang, W. Remarkable Effects of Aluminum Cocatalyst and Comonomer in Ethylene Copolymerizations Catalyzed by (Arylimido)(aryloxo)vanadium Complexes: Efficient Synthesis of High Molecular Weight Ethylene/Norbornene Copolymer / W. Wang, K. Nomura // *Macromolecules.* – 2005. – V. 38. – № 14. – P. 5905–5913.
  68. Wang, W. Notable Effects of Aluminum Alkyls and Solvents for Highly Efficient Ethylene (Co)polymerizations Catalyzed by (Arylimido)-(aryloxo)vanadium Complexes / W. Wang, K. Nomura // *Adv. Synth. Catal.* – 2006. – V. 348. – № 6. – P. 743–750.
  69. Ditepeng, N. Ethylene polymerisation and ethylene/norbornene copolymerisation by using aryloxo-modified vanadium(V) complexes containing 2,6-difluoro-, dichloro-

- phenylimido complexes / N. Diteepeng, X. Tang, X. Hou, Y.-S. Li, K. Phomphrai, K. Nomura // *Dalt. Trans.* – 2015. – V. 44. – № 27. – P. 12273–12281.
70. Rosenthal, E.C.E. A novel oxovanadium(V) complex of 2-(2-butoxyethoxy)ethanolate with high catalytic activities for polymerisation and epoxidation / E. C. E. Rosenthal, H. Cui, M. Hummert // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – V. 11. – № 8. – P. 918–920.
71. Reardon, D. Life and Death of an Active Ethylene Polymerization Catalyst. Ligand Involvement in Catalyst Activation and Deactivation. Isolation and Characterization of Two Unprecedented Neutral and Anionic Vanadium(I) Alkyls / D. Reardon, F. Conan, S. Gambarotta, G. Yap, Q. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – № 40. – P. 9318–9325.
72. Romero, J. Homogeneous and supported bis(imino)pyridyl vanadium(III) catalysts / J. Romero, F. Carrillo-Hermosilla, A. Antiñolo, A. Otero // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2009. – V. 304. – № 1–2. – P. 180–186.
73. Schmidt, R. N,N,N-Tridentate iron(II) and vanadium(III) complexes / R. Schmidt, M. B. Welch, R. D. Knudsen, S. Gottfried, H. G. Alt // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2004. – V. 222. – № 1–2. – P. 17–25.
74. Schmidt, R. N,N,N-Tridentate iron(II) and vanadium(III) complexes / R. Schmidt, M. B. Welch, R. D. Knudsen, S. Gottfried, H. G. Alt // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2004. – V. 222. – № 1–2. – P. 9–15.
75. Schmidt, R. N,N,N-Tridentate iron(II) and vanadium(III) complexes / R. Schmidt, P. K. Das, M. B. Welch, R. D. Knudsen // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2004. – V. 222. – № 1–2. – P. 27–45.
76. Lang, J.R.V. Homogeneous catalytic dimerization of propylene with bis(imino)pyridine vanadium(III) complexes / J. R. V. Lang, C. E. Denner, H. G. Alt // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2010. – V. 322. – № 1–2. – P. 45–49.
77. Smit, T.M. The effect of imine-carbon substituents in bis(imino)pyridine-based ethylene polymerisation catalysts across the transition series / T. M. Smit, A. K. Tomov, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams // *Catal. Sci. Technol.* – 2012. – V. 2. – № 3. – P. 643–655.
78. Milione, S. Synthesis of  $\alpha$ -diimine V(III) complexes and their role as ethylene polymerisation catalysts / S. Milione, G. Cavallo, C. Tedesco, A. Grassi // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 2002. – V. 84. – № 8. – P. 1839–1846.
79. R  ther, T. Synthesis, characterisation and catalytic behaviour of a novel class of chromium(III) and vanadium(III) complexes containing bi- and tri-dentate imidazole chelating ligands: a comparative study / T. R  ther, K. J. Cavell, N. C. Braussaud, B. W.

- Skelton, A. H. White // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 2002. – V. 105. – № 24. – P. 4684–4693.
80. Abbo, H.S. Bis(pyrazolyl)pyridine vanadium(III) complexes as highly active ethylene polymerization catalysts / H. S. Abbo, S. F. Mapolie, J. Darkwa, S. J. J. Titinchi // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – V. 692. – № 24. – P. 5327–5330.
81. Tomov, A.K. Bis(benzimidazole)amine vanadium catalysts for olefin polymerisation and co-polymerisation: thermally robust, single-site catalysts activated by simple alkylaluminium reagents / A. K. Tomov, V. C. Gibson, D. Zaher, M. R. J. Elsegood, S. H. Dale // *Chem. Commun.* – 2004. – № 17. – P. 1956–1957.
82. Desmangles, N. Preparation and characterization of  $(R_2N)_2VC_12$  [R=Cy, i-Pr] and its activity as olefin polymerization catalyst / N. Desmangles, S. Gambarotta, C. Bensimon, S. Davis, H. Zahalka // *J. Organomet. Chem.* – 1998. – V. 562. – № 1. – P. 53–60.
83. Cuomo, C. Olefin polymerization catalyzed by amide vanadium(IV) complexes: The stereo- and regiochemistry of propylene insertion / C. Cuomo, S. Milione, A. Grassi // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2006. – V. 44. – № 10. – P. 3279–3289.
84. Lorber, C. Synthesis and Structure of Group 4 and 5 Metal Complexes with an Ancillary Sterically Demanding Diamido Ligand / C. Lorber, B. Donnadieu, R. Choukroun // *Organometallics.* – 2000. – V. 19. – № 10. – P. 1963–1966.
85. Liguori, D. Polymerization of Propene and 1,3-Butadiene with Vanadyl(V) Monoamidinate Precatalysts and MAO or Dialkylaluminum Chloride Cocatalysts / D. Liguori, R. Centore, Z. Csok, A. Tuzi // *Macromol. Chem. Phys.* – 2004. – V. 205. – № 8. – P. 1058–1063.
86. Brandsma, M.J.R. An Amidinate Ligand with a Pendant Amine Functionality; Synthesis of a Vanadium(III) Complex and Ethene Polymerization Catalysis / M. J. R. Brandsma, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1998. – V. – 1998. – № 12. – P. 1867–1870.
87. Severn, J.R. Immobilization and activation of vanadium(III) and titanium(III) single-site catalysts for ethylene polymerization using  $MgCl_2$ -based supports / J. R. Severn, R. Duchateau, J. C. Chadwick // *Polym. Int.* – 2005. – V. 54. – № 5. – P. 837–841.
88. Brussee, E.A.C. Electron-Deficient Vanadium(III) Alkyl and Allyl Complexes with Amidinate Ancillary Ligands / E. A. C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben // *Organometallics.* – 1998. – V. 17. – № 18. – P. 4090–4095.
89. McGuinness, D.S. Bis(carbene)pyridine Complexes of the Early to Middle Transition Metals: Survey of Ethylene Oligomerization and Polymerization Capability / D. S.

- McGuinness, V. C. Gibson, J. W. Steed // *Organometallics*. – 2004. – V. 23. – № 26. – P. 6288–6292.
90. Chuchuryukin, A. V. NCN-Pincer Metal Complexes (Ti, Cr, V, Zr, Hf, and Nb) of the Phebox Ligand (S,S)-2,6-Bis(4'-isopropyl-2'-oxazoliny)phenyl / A. V. Chuchuryukin, R. Huang, M. Lutz, J. C. Chadwick, A. L. Spek, G. van Koten // *Organometallics*. – 2011. – V. 30. – № 10. – P. 2819–2830.
91. Xu, B.-C. Novel vanadium(III) complexes with bidentate N,N-chelating iminopyrrolide ligands: synthesis, characterization and catalytic behaviour of ethylene polymerization and copolymerization with 10-undecen-1-ol / B.-C. Xu, T. Hu, J.-Q. Wu, N.-H. Hu, Y.-S. Li // *Dalt. Trans.* – 2009. – V. 38. – № 41. – P. 8854–8863.
92. Mu, J.-S. Synthesis of vanadium(III) complexes bearing iminopyrrolyl ligands and their role as thermal robust ethylene (co)polymerization catalysts / J.-S. Mu, Y.-X. Wang, B.-X. Li, Y.-S. Li // *Dalt. Trans.* – 2011. – V. 40. – № 14. – P. 3490–3497.
93. Lorber, C. Synthesis and X-ray characterization of a monomeric Cp-free d<sup>1</sup>-imido-vanadium(IV) complex / C. Lorber, B. Donnadiou, R. Choukroun // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 2000. – V. 35. – № 24. – P. 4497–4498.
94. Lorber, C. Synthesis and Structure of a Series of New d<sup>1</sup>-Aryl-Imido-Vanadium(IV) Complexes Stabilized by N-Donor Ligands / C. Lorber, B. Donnadiou, R. Choukroun // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – № 16. – P. 4217–4226.
95. Bigmore, H.R. Synthesis, Structures, and Olefin Polymerization Capability of Vanadium(4+) Imido Compounds with fac-N<sub>3</sub> Donor Ligands / H. R. Bigmore, M. A. Zuideveld, R. M. Kowalczyk, A. R. Cowley, M. Kranenburg, E. J. L. McInnes, P. Mountford // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – № 16. – P. 6411–6423.
96. Scheuer, S. Synthesis, Structure, and Olefin Polymerization Activity of Vanadium(V) Catalysts Stabilized by Imido and Hydrotris(pyrazolyl)borato Ligands / S. Scheuer, J. Fischer, J. Kress // *Organometallics*. – 1995. – V. 14. – № 6. – P. 2627–2629.
97. Wang, W. 18 – Effect of Anionic Ancillary Ligand in Ethylene Polymerization Catalyzed by (Arylimido)vanadium Complexes Containing Aryloxo, Ketimide Ligand / W. Wang, J. Yamada // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2006. – V. 161. – P. 123–128.
98. Zhang, W. Synthesis of (1-Adamantylimido)vanadium(V) Complexes Containing Aryloxo, Ketimide Ligands: Effect of Ligand Substituents in Olefin Insertion/Metathesis Polymerization / W. Zhang, K. Nomura // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – № 14. – P. 6482–6492.
99. Zhang, S. Synthesis of (Arylimido)vanadium(V) Complexes Containing (2-Anilidomethyl)pyridine Ligands and Their Use as the Catalyst Precursors for Olefin

- Polymerization / S. Zhang, S. Katao, W.-H. Sun, K. Nomura // *Organometallics*. – 2009. – V. 28. – № 20. – P. 5925–5933.
100. Zhang, S. Highly Efficient Dimerization of Ethylene by (Imido)vanadium Complexes Containing (2-Anilidomethyl)pyridine Ligands: Notable Ligand Effect toward Activity and Selectivity / S. Zhang, K. Nomura // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 13. – P. 4960–4965.
101. Nomura, K. Synthesis and Structural Analysis of (Imido)Vanadium(V) Complexes Containing Chelate (Anilido)Methyl-imine Ligands: Ligand Effect in Ethylene Dimerization / K. Nomura, A. Igarashi, S. Katao, W. Zhang, W.-H. Sun // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – № 5. – P. 2607–2614.
102. Tang, X.-Y. Synthesis of (Imido)vanadium(V) Complexes Containing 8-(2,6-Dimethylanilide)-5,6,7-trihydroquinoline Ligands: Highly Active Catalyst Precursors for Ethylene Dimerization / X.-Y. Tang, A. Igarashi, W.-H. Sun, A. Inagaki, J. Liu, W. Zhang, Y.-S. Li, K. Nomura // *Organometallics*. – 2014. – V. 33. – № 4. – P. 1053–1060.
103. Nakayama, Y. Highly Active, Thermally Robust V-based New Olefin Polymerization Catalyst System / Y. Nakayama, H. Bando, Y. Sonobe, Y. Suzuki, T. Fujita // *Chem. Lett.* – 2003. – V. 32. – № 8. – P. 766–767.
104. Nakayama, Y. Olefin polymerization behavior of bis(phenoxy-imine) Zr, Ti, and V complexes with MgCl<sub>2</sub>-based cocatalysts / Y. Nakayama, H. Bando, Y. Sonobe, T. Fujita // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2004. – V. 213. – № 1. – P. 141–150.
105. Wu, J.-Q. Synthesis, Structural Characterization, and Olefin Polymerization Behavior of Vanadium(III) Complexes Bearing Tridentate Schiff Base Ligands / J.-Q. Wu, L. Pan, Y.-G. Li, S.-R. Liu, Y.-S. Li // *Organometallics*. – 2009. – V. 28. – № 6. – P. 1817–1825.
106. Wu, J.-Q. Ethylene polymerization and ethylene/hexene copolymerization with vanadium(III) catalysts bearing heteroatom-containing salicylaldiminato ligands / J.-Q. Wu, L. Pan, S.-R. Liu, L.-P. He, Y.-S. Li // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2009. – V. 47. – № 14. – P. 3573–3582.
107. Wu, J.-Q. Synthesis, Structural Characterization, and Ethylene Polymerization Behavior of the Vanadium(III) Complexes Bearing Salicylaldiminato Ligands / J.-Q. Wu, L. Pan, N.-H. Hu, Y.-S. L // *Organometallics*. – 2008. – V. 27. – № 15. – P. 3840–3848.
108. Wu, J.-Q. Bis( $\beta$ -enaminoketonato) vanadium (III or IV) complexes as catalysts for olefin polymerization / J.-Q. Wu, B.-X. Li, S.-W. Zhang, Y.-S. Li // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2010. – V. 48. – № 14. – P. 3062–3072.
109. Tang, L.-M. Ethylene polymerizations, and the copolymerizations of ethylene with hexene or norbornene with highly active mono( $\beta$ -enaminoketonato) vanadium(III) catalysts / L.-

- M. Tang, J.-Q. Wu, Y.-Q. Duan, L. Pan, Y.-G. Li, Y.-S. Li // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2008. – V. 46. – № 6. – P. 2038–2048.
110. Houghton, J. Transition-metal complexes of phenoxy-imine ligands modified with pendant imidazolium salts: Synthesis, characterisation and testing as ethylene polymerisation catalysts / J. Houghton, S. Simonovic, A. C. Whitwood, R. E. Douthwaite, S. A. Carabineiro, J.-C. Yuan, M. M. Marques, P. T. Gomes // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693. – № 4. – P. 717–724.
111. Mu, J.-S. Copolymerizations of ethylene with  $\alpha$ -olefin- $\omega$ -ols by highly active vanadium(III) catalysts bearing [N,O] bidentate chelated ligands / J.-S. Mu, J.-Y. Liu, S.-R. Liu, Y.-S. Li // *Polymer.* – 2009. – V. 50. – № 21. – P. 5059–5064.
112. Homden, D. Early Transition Metal Complexes Bearing a C-Capped Tris(phenolate) Ligand Incorporating a Pendant Imine Arm: Synthesis, Structure, and Ethylene Polymerization Behavior / D. Homden, C. Redshaw, J. A. Wright, D. L. Hughes, M. R. J. Elsegood // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – № 13. – P. 5799–5814.
113. Clowes, L. Vanadium(III) phenoxyimine complexes for ethylene or  $\epsilon$ -caprolactone polymerization: mononuclear versus binuclear pre-catalysts / L. Clowes, M. Walton, C. Redshaw, Y. Chao, A. Walton, P. Elo, V. Sumerin, D. L. Hughes // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – № 1. – P. 152–160.
114. Ma, J. Vanadyl complexes bearing bi-dentate phenoxyimine ligands: synthesis, structural studies and ethylene polymerization capability / J. Ma, K.-Q. Zhao, M. J. Walton, J. A. Wright, J. W. A. Frese, M. R. J. Elsegood, Q. Xing, W.-H. Sun, C. Redshaw // *Dalt. Trans.* – 2014. – V. 43. – № 22. – P. 8300–8310.
115. Ma, J. Tri- and tetra-dentate imine vanadyl complexes: synthesis, structure and ethylene polymerization/ring opening polymerization capability / J. Ma, K.-Q. Zhao, M. Walton, J. A. Wright, D. L. Hughes, M. R. J. Elsegood, K. Michiue, X. Sun, C. Redshaw // *Dalt. Trans.* – 2014. – V. 43. – № 44. – P. 16698–16706.
116. Onishi, Y. Synthesis and Structural Analysis of (Arylimido)vanadium(V) Complexes Containing Phenoxyimine Ligands: New, Efficient Catalyst Precursors for Ethylene Polymerization / Y. Onishi, S. Katao, M. Fujiki, K. Nomura // *Organometallics.* – 2008. – V. 27. – № 11. – P. 2590–2596.
117. Lu, L.-P. Synthesis, structural characterization, and ethylene polymerization behavior of (arylimido)vanadium(V) complexes bearing tridentate Schiff base ligands / L.-P. Lu, J.-B. Wang, J.-Y. Liu, Y.-S. Li // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2014. – V. 52. – № 18. – P. 2633–2642.

118. Białek, M. Transition metal complexes of tetradentate and bidentate Schiff bases as catalysts for ethylene polymerization: Effect of transition metal and cocatalyst / M. Białek, K. Czaja, E. Szydło // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2009. – V. 47. – № 2. – P. 565–575.
119. Białek, M. Dichlorovanadium (IV) complexes with salen-type ligands for ethylene polymerization / M. Białek, K. Czaja // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2008. – V. 46. – № 20. – P. 6940–6949.
120. Białek, M. Ethylenebis(5-chlorosalicylideneiminato)vanadium dichloride immobilized on MgCl<sub>2</sub>-based supports as a highly effective precursor for ethylene polymerization / M. Białek, A. Pietruszka // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2009. – V. 47. – № 14. – P. 3480–3489.
121. Krajete, A. Iminohydroxamato Early and Late Transition Metal Halide Complexes– New Precatalysts for Aluminoxane-Cocatalyzed Olefin Insertion Polymerization / A. Krajete, G. Steiner, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, M. O. Kristen, P. Preishuber-Pflügl, B. Bildstein // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V. – 2004. – № 8. – P. 1740–1752.
122. Hagen, H. Vanadium(IV) and -(V) Complexes with O,N-Chelating Aminophenolate and Pyridylalkoxide Ligands / H. Hagen, C. Bezemer, J. Boersma, H. Kooijman, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – № 18. – P. 3970–3977.
123. Hagen, H. Vanadium(III) and -(IV) Complexes with O,N-Chelating Aminophenolate Ligands: Synthesis, Characterization and Activity in Ethene/Propene Copolymerization / H. Hagen, J. Boersma, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – V. – 2001. – № 1. – P. 117–123.
124. Lorber, C. Ethylene Homo- and Copolymerization Activity of a Series of [ONNO]-Type Amine Bis(phenolate) Based Vanadium(II-V) Catalysts / C. Lorber, F. Wolff, R. Choukroun, and L. Vendier // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. – 2005. – № 14. – P. 2850–2859.
125. Lorber, C. [ONNO]-type amine bis(phenolate)-based vanadium catalysts for ethylene homo- and copolymerization / C. Lorber // *Pure Appl. Chem.* – 2009. – V. 81. – № 7. – P. 1205–1215.
126. Golsiz, S.R. Synthesis of Early Transition Metal Bisphenolate Complexes and Their Use as Olefin Polymerization Catalysts / S. R. Golsiz, J. E. Bercaw // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. – № 22. – P. 8751–8762.
127. Wu, J.-Q. Vanadium(V) complexes containing tetradentate amine trihydroxy ligands as catalysts for copolymerization of cyclic olefins / J.-Q. Wu, J.-S. Mu, S.-W. Zhang, Y.-S. Li // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2010. – V. 48. – № 5. – P. 1122–1132.

128. Lorber, C. Amine influence in vanadium-based ethylene polymerisation pro-catalysts bearing bis(phenolate) ligands with “pendant” arms / C. Lorber, E. Despagnet-Ayoub, L. Vendier, A. Arbaoui, C. Redshaw // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – V. 1. – № 3. – P. 489.
129. Wang, J.-B. [ONN]-type amine pyridine(s) phenolate-based oxovanadium(V) catalysts for ethylene homo- and copolymerization / J.-B. Wang, L.-P. Lu, J.-Y. Liu, Y.-S. Li // *Dalt. Trans.* – 2014. – V. 43. – № 34. – P. 12926–12934.
130. Wang, J.-B. [ONNO]-type oxovanadium(V) complexes containing amine pyridine bis(phenolate) ligands: synthesis, characterization and catalytic behavior for ethylene (co)polymerization / J.-B. Wang, L.-P. Lu, J.-Y. Liu, H. Mu, Y.-S. Li // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2015. – V. 398. – P. 289–296.
131. Sato, Y. Synthesis of pentavalent imidovanadium complexes and their catalyses for the polymerization of ethylene and propylene / Y. Sato, Y. Nakayama, and H. Yasuda // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2005. – V. 97. – № 3. – P. 1008–1015.
132. Yan, Q. Vanadyl Di(5-t-butyl-2-(aryliminomethyl)quinolin-8-olate): Synthesis, Characterization, and Ethylene (Co-)Polymerization / Q. Yan, Z. Sun, W. Zhang, K. Nomura, W.-H. Sun // *Macromol. Chem. Phys.* – 2014. – V. 215. – № 18. – P. 1744–1752.
133. Janas, Z. Syntheses and Structural Characterization of Vanadium and Aluminum Thiolates / Z. Janas, L. B. Jerzykiewicz, S. Przybylak, R. L. Richards, P. Sobota // *Organometallics.* – 2000. – V. 19. – № 21. – P. 4252–4257.
134. Janas, Z. Synthesis and molecular structure of vanadium(III) dithiolate complexes: a new class of alkene polymerization catalysts / Z. Janas, L. B. Jerzykiewicz, P. Sobota, R. L. Richards // *Chem. Commun.* – 1999. – № 11. – P. 1015–1106.
135. Janas, Z. Synthesis, structural studies and reactivity of vanadium complexes with tridentate (OSO) ligand / Z. Janas, D. Wiśniewska, L. B. Jerzykiewicz, P. Sobota, K. Drabent, K. Szczegot // *Dalton Trans.* – 2007. – № 20. – P. 2065–2069.
136. Meppelder, G.-J.M. A vanadium(V) complex with a tetradentate [OSSO]-type bis(phenolato) ligand: Synthesis, structure, and ethylene polymerization activity / G.-J. M. Meppelder, T. S. Halbach, T. P. Spaniol, R. Mülhaupt, J. Okuda // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – № 7–8. – P. 1235–1237.
137. Redshaw, C. Ethylene Polymerization Catalysis by Vanadium-Based Systems Bearing Sulfur-Bridged Calixarenes / C. Redshaw, L. Clowes, D. L. Hughes, M. R. J. Elsegood, T. Yamato // *Organometallics.* – 2011. – V. 30. – № 21. – P. 5620–5624.
138. Homden, D.M. Vanadium complexes possessing N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-based ligands: Highly active precatalysts for the homopolymerization of ethylene and copolymerization of ethylene/1-

- hexene / D. M. Homden, C. Redshaw, D. L. Hughes // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – № 25. – P. 10827–10839.
139. Elagab, H.A. Titanium, zirconium and vanadium complexes of 2-(benzimidazolyl, benzothiazolyl, and benzoxazolyl) pyridine as catalyst precursors for ethylene polymerization / H. A. Elagab, H. G. Alt // *Inorganica Chim. Acta.* – 2015. – V. 431. – P. 266–275.
140. Wu, J.-Q. Synthesis, Structural Characterization, and Olefin Polymerization Behavior of Vanadium(III) Complexes Bearing Tridentate Schiff Base Ligands / J.-Q. Wu, L. Pan, Y.-G. Li, S.-R. Liu, Y.-S. Li // *Organometallics.* – 2009. – V. 28. – № 6. – P. 1817–1825.
141. Igarashi, A. Ethylene Dimerization/Polymerization Catalyzed by (Adamantylimido)vanadium(V) Complexes Containing (2-Anilidomethyl)pyridine Ligands: Factors Affecting the Ethylene Reactivity / A. Igarashi, S. Zhang, K. Nomura // *Organometallics.* – 2012. – V. 31. – № 9. – P. 3575–3581.
142. Soshnikov, I.E. EPR monitoring of vanadium(IV) species formed upon activation of vanadium(V) polyphenolate precatalysts with  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  and  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ /ethyltrichloroacetate ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) / I. E. Soshnikov, N. V. Semikolenova, K. P. Bryliakov, V. A. Zakharov, C. Redshaw, E. P. Talsi // *Organometallics.* – 2009. – V. 28. – № 23. – P. 6714–6720.
143. Soshnikov, I.E. An EPR study of the vanadium species formed upon interaction of vanadyl N and C-capped tris(phenolate) complexes with  $\text{AlEt}_3$  and  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  / I. E. Soshnikov, N. V. Semikolenova, K. P. Bryliakov, V. A. Zakharov, C. Redshaw, E. P. Talsi // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2009. – V. 303. – № 1–2. – P. 23–29.
144. Manxzer, L.E 31. Tetragtdrfuran Complexes of Selected Early Transition Metals / L. E. Manxzer, J. Deaton, P. Sharp, R. R. Schrock // John Wiley & Sons, Inc. – 1982. – P. 135–140.
145. Sadhukhan, D. Heterogeneous catalytic oxidation of styrene by an oxo bridged divanadium(V) complex of an acetohydrazide-Schiff base / D. Sadhukhan, M. Maiti, E. Zangrando, S. Pathan, S. Mitra, A. Patel // *Polyhedron.* – 2014. – V. 69. – P. 1–9.
146. Armarego, W.L.F. Purification of laboratory chemicals, fifth edition / W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai // Butterworth/Heinemann (Elsevier Science). – 2003. – 608 P.
147. Ракитин, Ю.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений / Ю. В. Ракитин, Г. М. Ларин, В. В. Минин // М.: Наука. – 1993. – 399 С.
148. Лебедев Я.С. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов / Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев // М. Химия. – 1972. – С. 25.

149. Wilson, R. ESR Linewidths in Solution. I. Experiments on Anisotropic and Spin-Rotational Effects / R. Wilson, D. Kivelson // *J. Chem. Phys.* – 1966. – V. 44. – № 1. – P. 154.
150. Seebach, D. Chirale Alkoxytitan(IV)-Komplexe für enantioselektive nucleophile Additionen an Aldehyde und als Lewis -Säuren in Diels-Alder -Reaktionen / D. Seebach, A. K. Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo, A. Wonnacott // *Helv. Chim. Acta.* – 1987. – V. 70. – № 4. – P. 954–974.
151. Литце, Л. Препаративная органическая химия / Л. Литце, Т. Айхер // М.: Мир. – 1999. – С. 704.
152. Dyachenko, V.I. Steric effects of ortho substituents in reactions of phenols and phenolates with polyfluoroketones / V. I. Dyachenko, M. V. Galakhov, A. F. Kolomiets, A. V. Fokin // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* – 1989. – V. 38. – № 4. – P. 831–836.
153. Сепанец, I. an Improved Method for Synthesis of Jacobsen's Catalyst / I. Сепанец, H. Mikuldaš, and V. Vinković // *Synth. Commun.* – 2001. – V. 31. – № 19. – P. 2913–2919.
154. Johansen, J.E. Iminium salts from alpha-amino acid decarbonylation. Application to the synthesis of octahydroindolo[2,3-a]quinolizines / J. E. Johansen, B. D. Christie, H. Raporport // *J. Org. Chem. ACS.* – 1981. – V. 46. – № 24. – P. 4914–4920.
155. Смирнова, О.В. Дихлоридные комплексы титана(IV) и циркония(IV) с производными пиридиндикарбоновой кислоты / О. В. Смирнова, М. В. Соловьев, С. Ч. Гагиева, В. А. Тускаев, Б. М. Булычев // *Журнал неорганической химии.* – 2011. – V. 56. – № 4. – P. 595–598.
156. Dyachenko, V.I. Reaction of polyfluorocarbonyl compounds with 8-hydroxyquinolines / V. I. Dyachenko, M. V. Galakhov, A. F. Kolomiets, A. V. Fokin // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* – 1989. – V. 38. – № 12. – P. 2550–2553.
157. Deyrup, M.D. Structure-affinity profile of 8-hydroxycarboystyryl-based agonists that dissociate slowly from the  $\beta$ 2-adrenoceptor / M. D. Deyrup, S. T. Nowicki, N. G. J. Richards, D. H. Otero, J. K. Harrison, S. P. Baker // *Naunyn. Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* – 1999. – V. 359. – № 3. – P. 168–177.
158. Clark, C.R. Reactions of co-ordinated nitriles. Part II. Nickel(II)- and cobalt(II)-promoted hydrolysis of 2-cyano-8-hydroxyquinoline / C. R. Clark, R. W. Hay // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1974. – № 20. – P. 2148-2152.
159. Красавин, И.А. Методы получения химических реактивов и препаратов / И. А. Красавин, В. М. Дзиомко, Ю. П. Радин // – 1965. – Т. 13. – С. 68, 94.
160. Pearce, A.N. Anti-inflammatory Thiazine Alkaloids Isolated from the New Zealand Ascidian *Aplidium* sp.: Inhibitors of the Neutrophil Respiratory Burst in a Model of Gouty

- Arthritis / A. N. Pearce, E. W. Chia, M. V. Berridge, G. R. Clark, J. L. Harper, L. Larsen, E. W. Maas, M. J. Page, N. B. Perry, V. L. Webb, B. R. Copp // *J. Nat. Prod.* – 2007. – V. 70. – № 6. – P. 936–940.
161. Hanson, S.K. Mild and Selective Vanadium-Catalyzed Oxidation of Benzylic, Allylic, and Propargylic Alcohols Using Air / S. K. Hanson, R. Wu, L. A. “Pete” Silks // *Org. Lett.* – 2011. – V. 13. – № 8. – P. 1908–1911.
  162. Pasquali, M. (Pyridine)bis(8-quinolinolato)oxovanadium(IV): a free-radical-like metal center in reactions with dioxygen, p-benzoquinone, and aromatic nitroso compounds / M. Pasquali, A. Landi, C. Floriani // *Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18. – № 9. – P. 2397–2400.
  163. Tuskaev, V.A. Titanium (IV) and zirconium (IV) chloride complexes on the base of chiral tetraaryl-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol ligands in the polymerization of ethylene: The promoting role of lithium and magnesium chloride / V. A. Tuskaev, S. C. Gagieva, V. I. Maleev, A. O. Borissova, M. V. Solov’ev, Z.A. Starikova, B. M. Bulychev // *Polymer.* – 2013. – V. 54. – № 17. – P. 4455–4462.
  164. Gagieva, S.C. Polymerization of higher  $\alpha$ -olefins with the catalytic system (4R,5R)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4,5-bis(perfluorophenyldimethanolate) titanium(IV) dichloride-organoaluminum compound / S. C. Gagieva, O. V. Smirnova, S. S. Galibeev, B. M. Bulychev, N. M. Bravaya // *Polym. Sci. Ser. B.* – 2011. – V. 53. – P. 299–306.
  165. Rishina, L.A. Homo- and Copolymerization of Propylene and Ethylene in the Presence of Titanium Dichloride Complexes with Dioxolane Dicarboxylate and Bis(difurylmethanophenoxyimine) / L. A. Rishina, N. M. Galashina, S. C. Gagieva, V. A. Tuskaev, B. M. Bulychev, and Y. N. Belokon // *Polym. Sci. Ser. A.* – 2008. – V. 50. – P. 110–118.
  166. Rishina, L.A. Polymerization of olefins catalyzed by a dichloride complex of titanium with a dioxolane dicarbonate ligand: The promoting effect of LiCl and MgCl<sub>2</sub> / L. A. Rishina, N. M. Galashina, S. C. Gagieva, V. A. Tuskaev, Y. V. Kissin // *Polym. Sci. Ser. B.* – 2011. – V. 53. – P. 42–51.
  167. Ustynyuk, L.Y. Activation effect of metal chlorides in post-metallocene catalytic systems for ethylene polymerization: A DFT study / L. Y. Ustynyuk, B. M. Bulychev // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – V. 793. – P. 160–170.
  168. Kissin, Y. V. AlR<sub>2</sub>Cl/MgR<sub>2</sub> combinations as universal cocatalysts for Ziegler-Natta, metallocene, and post-metallocene catalysts / Y. V. Kissin, R. I. Mink, A. J. Brandolini, T. E. Nowlin // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2009. – V. 47. – № 13. – P. 3271–3285.
  169. Gagieva, S.C. Novel titanium(IV) complexes with 2,4-di-tert-butyl-6-(1,1,1,3,3,3hexafluoro-2-hydroxypropan-2-yl)phenol in ethene polymerization / S. C.

- Gagieva, V. A. Tuskaev, N. M. Bravaya, O. E. Gadalova, V. N. Khrustalev, A. O. Borissova, B. M. Bulychev // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2011. – V. 60. – № 11. – P. 2227–2235.
170. Ustynyuk, L.Y. Magnesium dichloride effect in ethylene polymerization reactions: a comparative DFT study of Mg-containing and Mg-free post-titanocene catalytic systems / L. Y. Ustynyuk, B. M. Bulychev // *Mendeleev Communications.* – 2016. – V. 26. – № 1. – P. 45–48.
171. Ustynyuk, L.Y. DFT modeling of the effect of magnesium dichloride on the catalytic activity of post-titanocene complexes in ethylene polymerization / L. Y. Ustynyuk, B. M. Bulychev // *Mendeleev Communications.* – 2015. – V. 25. – № 1. – P. 24–26.
172. Tuskaev V.A. Coordination compounds of titanium (IV) and 2-hydroxymethyl-phenol derivatives: Their synthesis, structure and catalytic activity in ethylene and 1-hexene polymerization / V. A. Tuskaev, S. C. Gagieva, M. V. Solov'ev, D. A. Kurmaev, N. A. Kolosov, I. V. Fedyanin, B. M. Bulychev // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – V. 797. – P. 159–164.
173. Tuskaev, V.A. Titanium (IV) complexes stabilized by 2,6-bis-( $\alpha,\alpha'$ -diphenyl(hydroxy)methyl)-pyridine: Catalytic activity in olefin polymerization and impact of lithium and magnesium chlorides / V. A. Tuskaev, S. C. Gagieva, D. A. Kurmaev, N. A. Kolosov, I. V. Fedyanin, B. M. Bulychev // *Inorganica Chim. Acta.* – 2015. – V. 425. – P. 275–281.
174. Huang, W. Synthesis, characterization, and ethylene (Co)polymerization behavior of trichlorotitanium 2-(1-(arylimino)propyl)quinolin-8-olates / W. Huang, W. Zhang, S. Liu, T. Liang, W.-H. Sun // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2011. – V. 49. – № 8. – P. 1887–1894.
175. Huang, W. 2-(1-(Arylimino)propyl)quinolin-8-olate half-titanocene dichlorides: Synthesis, characterization and ethylene (co-)polymerization behavior / W. Huang, W. Sun, C. Redshaw // *Dalt. Trans.* – 2011. – V. 40. – № 25. – P. 6802–6809.
176. Huang, W. Synthesis, characterization and ethylene (co-)polymerization behavior of half-titanocene 2-(1-(arylimino)ethyl)quinolin-8-olate chlorides / W. Huang, B. Li, Y. Wang, W. Zhang, L. Wang, Y. Li, W.-H. Sun, C. Redshaw // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – V. 1. – № 7. – P. 1208–1215.
177. Bei, X. Synthesis, Structures, Bonding, and Ethylene Reactivity of Group 4 Metal Alkyl Complexes Incorporating 8-Quinolinolato Ligands / X. Bei, D. C. Swenson, R. F. Jordan // *Organometallics.* – 1997. – V. 16. – № 15. – P. 3282–3302.

178. Пат. WO99/028352, МПК C08F4/02; C08F4/26 Supported polymerization catalysts / D. M. Haddleton, A. Radigue, D. Kukulj, D. Duncalf (Англия); заявитель Withers & Rogers LLP; заявл. 02.12.1997; опубл. 25.06.1999. – 36 с. : илл.
179. Пат. WO96/33202, МПК B01J31/18, C07F7/00, C07F7/28, C07F17/00, C08F4/659, C08F10/00, C08F10/02, C08F110/02, C08F210/16 Transition metal catalyst based on bidentate ligands containing pyridine or quinoline moiety / S. Nagy, R. Krishnamurthi, J. A. Tyrell, L. V. Cribbs (США); заявитель Liddell, Sapp, Zivley, Hill & LaBoon, L.L.P.; заявл. 17.04.1995; опубл. 24.10.1996. – 19 с. : илл.
180. Wigington, B.N. A Biomimetic Pathway for Vanadium-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols: Evidence for a Base-Assisted Dehydrogenation Mechanism / B. N. Wigington, M. L. Drummond, T. R. Cundari, D. L. Thorn, S. K. Hanson, S. L. Scott // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – V. 18. – № 47. – P. 14981–14988.
181. Jiang, N. Selective Aerobic Oxidation of Activated Alcohols into Acids or Aldehydes in Ionic Liquids / N. Jiang, A. J. Ragauskas // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72. – № 18. – P. 7030–7033.
182. Jiang, N. Vanadium-catalyzed selective aerobic alcohol oxidation in ionic liquid [bmim]PF<sub>6</sub> / N. Jiang, A. J. Ragauskas // *Tetrahedron Letters.* – 2007. – V. 48. – № 2. – P. 273-276.
183. Hay, R.W. Metal-ion-promoted hydrolysis of methyl 8-hydroxyquinoline-2-carboxylate / R. W. Hay, C. R. Clark // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1977. – № 19. – P. 1866-1874.
184. Hay, R.W. The very rapid zinc(II)- and copper(II)-promoted hydrolysis of 8-acetoxyquinoline-2-carboxylic acid. A model for the rate of catalysis by carboxypeptidase A / R. W. Hay, C. R. Clark // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1977. – № 20. – P. 1993-1998.
185. Randall J.C. A review of high carbon nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymers / J.C. Randall // *J. Macromol. Sci.* – 1989. – V. 29. – № 2. – P. 201–317.
186. Ainooson, M.K. Pyrazolyl iron, cobalt, nickel, and palladium complexes: synthesis, molecular structures, and evaluation as ethylene oligomerization catalysts / M. K. Ainooson, S. O. Ojwach, I. A. Guzei, L. C. Spencer, J. Darkwa // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 696. – № 8. – P. 1528–1535.
187. Dyer, P.W. Rigid N -Phosphino Guanidine P,N Ligands and Their Use in Nickel-Catalyzed Ethylene Oligomerization / P. W. Dyer, J. Fawcett, M. J. Hanton // *Organometallics.* – 2008. – V. 27. – № 19. – P. 5082–5087.
188. Ojwach, S.O. (Pyrazol-1-ylmethyl)pyridine Nickel Complexes: Ethylene Oligomerization and Unusual Friedel–Crafts Alkylation Catalysts / S. O. Ojwach, I. A. Guzei, L. L.

Benade, S. F. Mapolie, J. Darkwa // *Organometallics*. – 2009. – V. 28. – № 7. – P. 2127–2133.

189. Resconi, L. Olefin polymerization at bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium and -hafnium centers: chain-transfer mechanisms / L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – № 3. – P. 1025–1032.