

На правах рукописи



АНТОНОВ Артем Артемович

**Пост-металлоценовые катализаторы полимеризации
и олигомеризации олефинов на основе иминопиридиновых
комплексов никеля(II)**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор РАН
Брыляков Константин Петрович

Официальные оппоненты: Воскобойников Александр Зельманович,
доктор химических наук, профессор
МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва,
ведущий научный сотрудник

Файнгольд Евгений Ефимович, кандидат
химических наук, Институт проблем
химической физики РАН,
г. Черноголовка, старший научный
сотрудник

Ведущая организация: Новосибирский институт органической
химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

Защита состоится "9" ноября 2016 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"14" сентября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н.



О.Н. Мартянов

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Объем мирового производства полиолефинов на сегодняшний день превышает 130 млн тонн в год, причем доля полимеров, получаемых путем каталитической полимеризации на одноцентровых металлокомплексных катализаторах, неуклонно возрастает. Поэтому разработка новых высокоактивных катализаторов полимеризации и олигомеризации олефинов, позволяющих получать недоступные ранее продукты с заданным строением и молекулярной массой, представляет собой весьма актуальную задачу. Неотъемлемой частью данной работы является также изучение механизма действия каталитических систем, поскольку информация о строении каталитически активных центров и их реакционной способности позволяет более рационально подходить к дизайну и синтезу новых катализаторов.

В настоящее время комплексы никеля с различными органическими лигандами рассматриваются в качестве перспективных катализаторов полимеризации и олигомеризации олефинов. По сравнению с металлоценовыми комплексами они более устойчивы, менее оксофильны, способны вести полимеризацию олефинов с использованием более дешевых сокатализаторов и позволяют получать ранее недоступные полимерные материалы. Особый интерес представляют комплексы никеля с би- и тридентатными *N*-донорными иминопиридиновыми лигандами, способные вести полимеризацию этилена с образованием разветвленного низкомолекулярного полиэтилена с узким молекулярно-массовым распределением, а также полимеризацию норборнена по винильному типу. Отличительной особенностью данных комплексов является возможность варьировать молекулярную массу полимера и структуру полимерной цепи, изменяя строение иминопиридинового лиганда и условия проведения реакции. Эта особенность позволяет получать продукты с различным строением и уникальными физическими свойствами.

Однако, несмотря на потенциально интересные каталитические свойства,

в настоящее время достаточно подробно изучены только системы на основе комплексов никеля с иминопиридиновыми лигандами, содержащими в ароматических фрагментах электронодонорные заместители. Тем не менее, чрезвычайно интересным представляется изучить закономерности влияния электроноакцепторных заместителей в ароматических кольцах на каталитические свойства данных комплексов, поскольку аналогичные модификации каталитических систем на основе иминопиридиновых комплексов железа(II) и кобальта(II) позволяли повысить стабильность катализатора и приводили к резкому увеличению каталитической активности. В частности, важно исследовать влияние положения и природы данных заместителей на каталитическую активность комплексов и свойства получаемых продуктов, что в дальнейшем позволит целенаправленно синтезировать катализаторы полимеризации и олигомеризации олефинов для получения полимеров и олигомеров с заданными свойствами.

Цель работы

Разработка новых высокоактивных катализаторов полимеризации и олигомеризации олефинов на основе 2-иминопиридиновых и бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II).

Задачи

1. Разработать методики синтеза иминопиридиновых лигандов, содержащих в своем составе электроноакцепторные заместители, и комплексов никеля(II) с данными лигандами.

2. Исследовать каталитическую активность полученных комплексов никеля(II) в реакциях полимеризации и олигомеризации олефинов, выявить закономерности влияния электронных свойств и пространственного строения лигандов на каталитическую активность, состав и строение получаемых продуктов.

3. Изучить природу предшественников активных центров полимеризации олефинов в системах на основе иминопиридиновых комплексов никеля(II) методом спектроскопии ЯМР.

Научная новизна

Разработаны оригинальные методики синтеза 2-иминопиридиновых и бис(имино)пиридиновых лигандов, содержащих в своем составе один или несколько электроноакцепторных заместителей, с использованием гетерогенного катализатора на основе метилалюмоксана, нанесенного на силикагель. Данный катализатор, обладающий свойствами кислоты Льюиса, позволил значительно повысить выход и селективность при синтезе иминопиридиновых лигандов. Получены комплексные соединения никеля(II) с новыми иминопиридиновыми лигандами.

Впервые исследованы каталитические свойства новых 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II) в реакциях полимеризации и олигомеризации этилена, бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II) – в олигомеризации этилена и полимеризации норборнена. Обнаружено, что каталитические системы на основе данных комплексов, содержащих электроноакцепторные заместители, способны катализировать полимеризацию и олигомеризацию олефинов с рекордно высокой для данного типа систем активностью, производя высокоразветвленный полиэтилен, а также полинорборнен с недостижимыми ранее значениями молекулярной массы.

Методом ЯМР охарактеризованы неизвестные ранее соединения, образующиеся при взаимодействии бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II) с металлоорганическими активаторами (метилалюмоксан, $\text{AlMe}_3/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$).

Практическая значимость

Результаты диссертационной работы представляют значительный фундаментальный интерес для соответствующей области металлокомплексного катализа, ориентированной на разработку новых пост-металлоценовых катализаторов полимеризации и олигомеризации олефинов и исследованию их каталитических свойств. Полученные данные о закономерностях влияния электронных и пространственных свойств иминопиридиновых лигандов на реакционную способность, природе

предшественников активных центров полимеризации могут быть использованы для модернизации существующих и разработки новых эффективных каталитических систем.

Получены интересные с практической точки зрения полимерные продукты: полиэтиленовые воски обладают хорошими смазывающими свойствами и имеют перспективы применения в качестве синтетических добавок к моторным маслам, понижающих температуру их застывания, а высокомолекулярный полинорборнен может использоваться в качестве диэлектрика в микроэлектронике.

Личный вклад соискателя

Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно выполнил синтез иминопиридиновых лигандов и комплексов никеля(II), охарактеризовал предшественники активных центров полимеризации норборнена на бис(имино)пиридиновых комплексах никеля(II) методами ЯМР на разных ядрах, исследовал состав и строение полученных продуктов полимеризации и олигомеризации этилена, а также полимеризации норборнена, методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . Автор диссертации участвовал в интерпретации результатов, полученных методами гель-проникающей хроматографии, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Каталитические эксперименты по поли- и олигомеризации этилена, полимеризации норборнена были выполнены автором совместно с сотрудниками лаборатории каталитической полимеризации института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Обсуждение и анализ полученных результатов проводились совместно с научным руководителем. Автор участвовал в подготовке тезисов и докладов для научных конференций и публикаций в рецензируемых изданиях.

Апробация работы

Изложенные в диссертационной работе результаты докладывались и обсуждались на международных конференциях и семинаре: 50-й юбилейной Международной научной студенческой конференции «Студент

и научно-технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 13-19 апреля, 2012); IX International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (St. Petersburg, Russia, October 22-25, 2012); XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources” (Kazan, Russia, August 30 – September 04, 2015); 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial level” (Kazan, Russia, September 5-6, 2015); V семинаре памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Республика Алтай, Россия, 5-9 июля, 2015).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах и 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из списка используемых сокращений, введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 120 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков, 6 схем и 15 таблиц. Список цитируемой литературы включает 135 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования, дано описание структуры диссертации.

Первая глава диссертации является литературным обзором, в котором рассмотрены известные на сегодняшний день каталитические системы полимеризации и олигомеризации олефинов на основе иминопиперидиновых комплексов никеля(II). **В первом разделе** кратко изложена история открытия первых комплексов никеля с иминопиперидиновыми лигандами. **Во втором разделе** описаны катализаторы полимеризации и олигомеризации этилена

на основе 2-иминопиридиновых комплексов никеля и их структурных аналогов. Проведено сравнение основных характеристик каталитических систем, проанализировано влияние природы и положения заместителей в органическом лиганде на строение и свойства получаемого полиэтилена (ПЭ). **Третий раздел** посвящен системам на основе бис(имино)пиридиновых комплексов никеля, активных в поли- и олигомеризации этилена, полимеризации норборнена. Приведены данные о каталитической активности комплексов, обсуждается влияние электронодонорных заместителей на строение получаемых продуктов полимеризации.

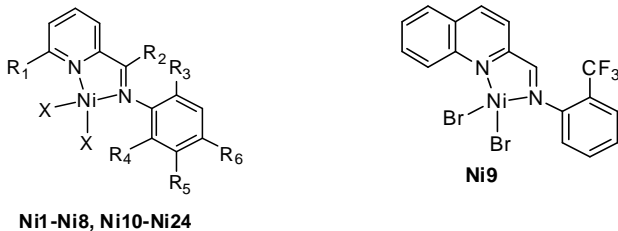
Вторая глава включает в себя описание экспериментальных методик, использованных в работе. Приводится описание синтезов 2-иминопиридиновых, бис(имино)пиридиновых лигандов и соответствующих комплексов никеля, а также методики проведения каталитических экспериментов по полимеризации и олигомеризации этилена, полимеризации норборнена, приготовления образцов комплексов никеля с металлоорганическими активаторами, и спектроскопические данные.

В **третьей главе** сформулированы основные результаты, полученные при изучении каталитических свойств 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II) (рис. 1) в реакциях полимеризации и олигомеризации этилена.

Комплексы **Ni1-Ni9** демонстрировали высокую активность в олигомеризации этилена в присутствии метилалюмоксана (MAO), давая в качестве продуктов преимущественно димеры этилена и небольшие количества изомеров гексена (табл. 1). Было установлено, что природа заместителей в фенильном кольце лиганда и в 6-м положении пиридинового кольца оказывает значительное влияние как на активность комплексов никеля(II) в олигомеризации этилена, так и на строение продуктов реакции.

Так, введение трифторметильной группы в *орто*-положение ароматического фрагмента приводило к значительному увеличению каталитической активности (табл. 1, данные для комплексов **Ni1** и **Ni4**, **Ni2** и **Ni5b**, **Ni6** и **Ni7** соответственно). Также было показано, что каталитическая активность комплексов уменьшается в рядах **Ni8>Ni2>Ni6**, **Ni4>Ni9>Ni7**, что,

по-видимому, связано с уменьшением основности пиридинового фрагмента и определяется электронными эффектами заместителя (R_1) в 6-м положении пиридинового кольца.



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X
Ni1	Me	H	F	H	H	H	Cl
Ni2	Me	H	F	F	H	H	Cl
Ni3	Me	H	F	F	H	F	Cl
Ni4	Me	H	CF ₃	H	H	H	Cl
Ni5a	Me	H	CF ₃	F	H	H	Br
Ni5b	Me	H	CF ₃	F	H	H	Cl
Ni6	Br	H	F	F	H	H	Br
Ni7	Br	H	CF ₃	H	H	H	Br
Ni8	4-F-Ph	H	F	F	H	H	Br
Ni9		H	CF ₃	H	H	H	Br
Ni10	4-F-Ph	H	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	H	H	Br
Ni11	4-F-Ph	H	2-(<i>o</i> -MePh)Ph	H	H	H	Br
Ni12	4-F-Ph	H	<i>t</i> Bu	H	<i>t</i> Bu	H	Br
Ni13	4-F-Ph	H	Cl	Cl	H	H	Br
Ni14	4-F-Ph	H	CF ₃	H	H	H	Br
Ni15	4-F-Ph	H	CF ₃	F	H	H	Br
Ni16	4-F-Ph	H	CF ₃	H	H	F	Br
Ni17	4-F-Ph	H	CF ₃	H	H	NO ₂	Br
Ni18	3-CN-Ph	H	CF ₃	H	H	H	Br
Ni19	4-CN-Ph	H	CF ₃	H	H	H	Br
Ni20	H	H	CF ₃	H	H	H	Br
Ni21	H	H	CF ₃	F	H	H	Br
Ni22	H	H	CF ₃	Br	H	Br	Br
Ni23	H	CH ₃	CF ₃	H	H	H	Br
Ni24	H	Ph	CF ₃	H	H	H	Br

Рис. 1. Строение полученных 2-иминопиридиновых комплексов никеля.

Табл. 1. Олигомеризация этилена с использованием **Ni1-Ni9**/MAO в качестве катализатора^a

Комплекс	Активность ^b	Состав олигомеров, % ^c		
		$\Sigma C_4/\Sigma C$	$\Sigma C_6/\Sigma C$	$\Sigma C_{8+}/\Sigma C$
Ni1	7400	97.9	2.1	-
Ni2	1500	100	-	-
Ni3	6200	95.6	4.4	-
Ni4	9200	90.1	9.9	-
Ni5b	9600	90.2	9.8	-
Ni6	1300	100	-	-
Ni7^d	5200	89.6	10.4	-
Ni8	4600	55.5	34.6	9.9
Ni9	7600	90.4	9.6	-

^aУсловия проведения реакции толуол, 50 мл; n(Ni) = 2 мкмоль; сокатализатор - MAO (Al/Ni=500); время реакции 15 минут; P(C₂H₄) 2 бар; T = 35 °C. ^bВ кг олигомеров*(моль Ni)⁻¹*ч⁻¹*бар⁻¹. ^cОпределено методом ¹³C ЯМР. ^dВремя реакции 30 минут.

Сравнивая селективность катализаторов на основе 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II) (табл. 2), было отмечено, что увеличение стерических затруднений в *орто*-положении приводит к образованию смеси изомеров бутена и гексена (**Ni4**, **Ni5b**, **Ni7-Ni9**), в то время как комплексы с атомами фтора в *орто*-положениях позволяют получать только олигомеры состава C₄ (**Ni1-Ni3**, **Ni6**). Природа заместителя в 6-м положении пиридинового кольца также оказывает влияние на селективность олигомеризации: так, α -C₄ селективность увеличивается в ряду **Ni4** < **Ni9** < **Ni7**, а введение объемного 4-фторфенильного заместителя (**Ni8**) существенно увеличивает содержание изомеров гексена в смеси продуктов реакции.

По-видимому, способность комплексов никеля **Ni1-Ni9** вести олигомеризацию этилена определяет наличие небольшого заместителя в 6-м положении пиридинового кольца, который, вероятно, способствует β -элиминированию атома водорода и переносу цепи уже после одного или двух встраиваний мономера, приводя к образованию димеров и тримеров этилена.

Табл. 2. Состав полученных олигомерных смесей^a

Комплекс	C ₄ , %			C ₆ , %				
	бутен-1	цис-бутен-2	транс-бутен-2	2-этил-бутен-1	гексен-1	транс-гексен-2	цис-гексен-2	транс-гексен-3
Ni1	34.5	22.3	41.1	2.1	-	-	-	-
Ni2	77.8	12.9	9.3	-	-	-	-	-
Ni3	15.1	23.7	56.8	4.4	-	-	-	-
Ni4	43.1	18.8	28.2	2.7	2.3	1.8	2.6	0.5
Ni5^b	50.6	16.2	23.4	3	2.8	2.2	1.1	0.7
Ni6	71.9	10.1	18.0	-	-	-	-	-
Ni7	66.8	8.5	14.3	2.7	2.8	2.6	1.2	1.1
Ni8^b	28.9	11.3	15.3	2	16.8	7.9	5.7	2.2
Ni9	56.2	14.5	19.7	2.1	3.5	2.1	1.3	0.6

^aОпределено методом ¹³C NMR. ^bПри испытании комплексов **Ni5b** и **Ni8** также были обнаружены следовые количества 3-метилпентена-1 (< 0.2 %).

Комплексы **Ni10-Ni24** были способны катализировать полимеризацию этилена в присутствии MAO (табл. 3), давая в качестве продукта низкомолекулярный разветвленный полиэтилен, в том числе содержащий *втор*-бутильные разветвления (рис. 2).

Были выявлены общие закономерности влияния строения органического лиганда на каталитические свойства данных комплексов. Так, комплексы **Ni10-Ni13**, содержащие главным образом объемные электронодонорные заместители в фенильном кольце при иминном атоме азота и *пара*-фторфенильный заместитель в б-м положении пиридинового кольца, демонстрировали умеренно высокую активность в полимеризации этилена.

Наибольшую каталитическую активность (до 6600 кг ПЭ*(моль Ni)⁻¹*ч⁻¹*бар⁻¹) проявили комплексы никеля, содержащие атом водорода в б-м положении пиридинового кольца и трифторметильную группу в *орто*-положении фенильного кольца лиганда (**Ni20-Ni24**). Значительный рост активности в данном случае можно объяснить как стерическими, так и электронными (повышенная электрофильность атома Ni) эффектами. Помимо этого, CF₃-группа может дополнительно стабилизировать активные центры катализатора и подавлять процессы переноса и обрыва цепи благодаря взаимодействию атомов фтора с металлическим центром, что

ранее уже наблюдалось для пост-металлоценовых катализаторов полимеризации.

Табл. 3. Полимеризация этилена с использованием **Ni10-Ni24/MAO** в качестве катализатора^a

Комплекс	Выход ПЭ, г	Активность ^b	M_n^c	$N_{av}^{c,d}$	N_{br}^e
Ni10 ^f	следовые количества	-	H/o ^g	H/o	H/o
Ni11	следовые количества	-	H/o	H/o	H/o
Ni12 ^f	0.35	350	H/o	H/o	H/o
Ni13 ^f	0.2	200	H/o	H/o	H/o
Ni14	1.27	510	300	21.6	229.0
Ni15	5.72	2800	310	22.2	186.7
Ni16 ^f	1.1	1000	H/o	H/o	H/o
Ni17	3.9	1700	300	21.6	168.1
Ni18	7.6	3000	450	31.9	145.6
Ni19	6.3	3200	360	26.0	146.0
Ni20	11.5	5800	340	23.9	104.4
Ni21	7.9	3500	320	22.9	85.9
Ni22	13.2	6600	360	25.8	101.1
Ni23	7.7	3000	460 ^h	32.6	124.8
Ni24	10.2	4200	460 ^h	32.6	127.4

^aУсловия проведения реакции толуол, 50 мл; n(Ni) = 1.99-2.57 мкмоль; сокатализатор - MAO (Al/Ni=500); время реакции 30 минут; P(C₂H₄) 2 бар; T = 35 °C. ^bV кг ПЭ*(моль Ni)⁻¹*ч⁻¹*бар⁻¹. ^c M_n and N_{av} определены методом ¹H ЯМР. ^d N_{av} – среднее число атомов C в полимерной цепи. ^e N_{br} – число разветвлений на 1000 атомов C в полимерной цепи, определено методом ¹³C ЯМР. ^fВремя реакции 15 минут. ^gHe определено. ^hИндексы полидисперсности ПЭ, полученного на **Ni23** и **Ni24**, определены методом ГПХ (M_w/M_n = 1.7).

При введении дополнительных заместителей в ароматический фрагмент наблюдалось уменьшение количества разветвлений, а введение дополнительного заместителя при иминном атоме углерода (R₂ = CH₃, Ph) способствовало росту молекулярной массы получаемого полиэтилена и увеличивало число разветвлений в полимерной цепи. Можно предположить, что введение объемного заместителя R₂ затрудняло вращение фенильного кольца вдоль связи C-N, что приводило к небольшому искажению геометрии комплекса и увеличению стерических затруднений в аксиальных координационных положениях атома Ni. Ранее подобная

«защита» аксиальных координационных мест в комплексах никеля как раз позволяла получать ПЭ с большей молекулярной массой при использовании иминопиридиновых комплексов никеля с аналогичным строением.

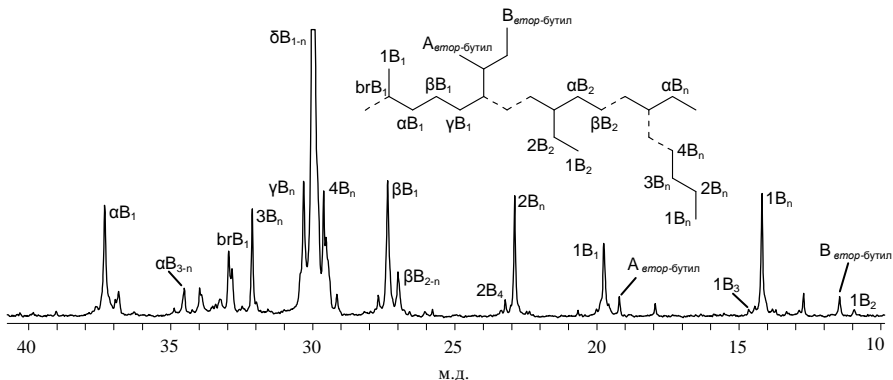


Рис. 2. ^{13}C ЯМР спектр разветвленного ПЭ, полученного в гомогенной каталитической системе **Ni23**/MAO.

2-Иминопиридиновые комплексы никеля(II) могут быть нанесены на неорганические носители с получением гетерогенных катализаторов; так, **Ni23** был нанесен на силикагель, модифицированный алюминием ($\text{SiO}_2(\text{Al})$) и испытан в полимеризации этилена (табл. 4) в присутствии различных сокатализаторов (MAO, MMAO, Et_2AlCl , $\text{Al}(i\text{Bu})_3$).

Табл. 4. Полимеризация этилена на гомогенном **Ni23** и нанесенном **Ni23/SiO₂(Al)**^a

№	Катализатор	Активатор	T, °C	Активность ^b	M_n^c	M_w^c	M_w/M_n^c
1 ^e	Ni23	MAO	35	960	360	936	2.6
2	Ni23	Et_2AlCl	50	244	200	360	1.8
3 ^f	Ni23/SiO₂(Al)	MAO	35	315	590	12980	22
4	Ni23/SiO₂(Al)	Et_2AlCl	50	473	320	3000	9.4
5	Ni23/SiO₂(Al)	MMAO	50	240	500	11000	22
6	Ni23/SiO₂(Al)	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	50	120	900	23000	26
7 ^d	Ni23/SiO₂(Al)	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	80	41	370	2300	6.2
8	Ni23/SiO₂(Al)	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	80-50	104	640	29000	45

^aУсловия проведения реакции: гептан, 150 мл; $n(\text{Ni}) = 1.1 - 4.6$ мкмоль; $\text{Al}/\text{Ni}=500$; время реакции 1 ч; $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 10 бар. ^bкг ПЭ*(моль Ni)⁻¹*ч⁻¹*бар⁻¹. ^cОпределено методом ГПХ. ^dВремя реакции 40 минут. ^eТолуол, 50 мл. ^fТолуол, 150 мл.

Нанесенный катализатор продемонстрировал умеренную активность в полимеризации этилена (до 473 кг полимера (моль Ni)⁻¹*ч⁻¹*бар⁻¹) без существенного снижения скорости поглощения этилена в течение 1 часа (рис. 3а). Методами гель-проникающей хроматографии и спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C было установлено, что при использовании нанесенного катализатора образуется полиэтилен с более высокой молекулярной массой ($M_w = 2300 - 29000$), более широким молекулярно-массовым распределением (ММР, $M_w/M_n = 6.2 - 45$) и меньшим количеством разветвлений на 1000 атомов С (24-51) по сравнению с гомогенным катализатором.

Исходя из вида кривых ММР, можно предположить, что в гомогенных системах полимеризации этилена на основе 2-иминопиридиновых комплексов никеля присутствует только один тип активных центров (рис. 3б, $M_w/M_n = 1.8$ для системы Ni23 + Et₂AlCl), в то время как большие значения индекса полидисперсности ПЭ, полученного на Ni23/SiO₂(Al) в присутствии различных сокатализаторов, свидетельствуют об образовании нескольких типов активных центров в гетерогенной каталитической системе.

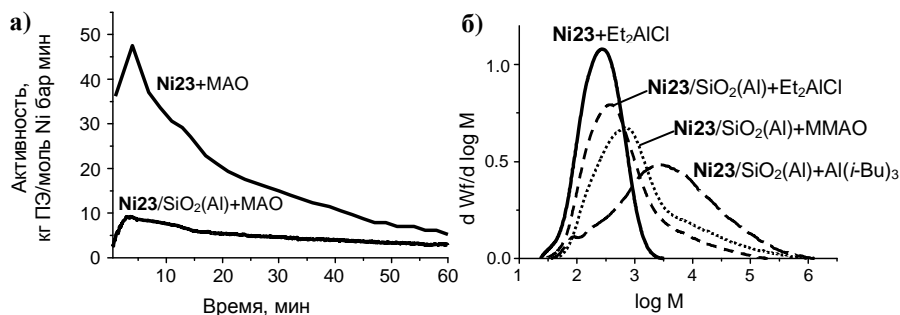


Рис. 3. а) Временная зависимость полимеризационной активности для систем Ni23 + MAO (таблица 4, эксперимент 1) и Ni23/SiO₂(Al) + MAO (таблица 4, эксперимент 3). **б)** Влияние природы сокатализатора на молекулярную массу и вид ММР ПЭ, полученного на гомогенном Ni23 + Et₂AlCl (таблица 4, эксперимент 2) и нанесенном Ni23/SiO₂(Al) с различными активаторами (таблица 4, эксперименты 4-6).

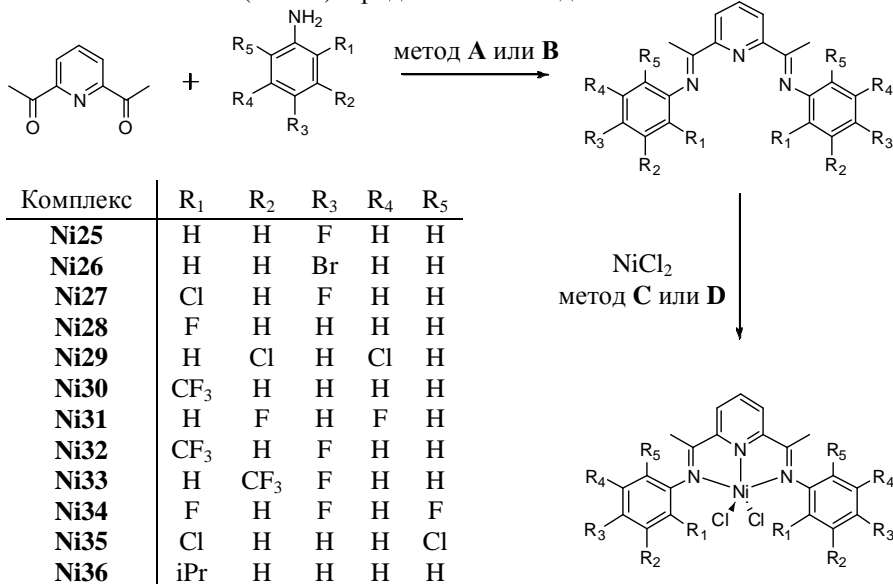
Четвертая глава содержит описание каталитических свойств бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II) в реакциях олигомеризации этилена и полимеризации норборнена, а также информацию о строении

предшественников активных частиц полимеризации, образующихся при взаимодействии данных комплексов с сокатализатором.

В работе были синтезированы 12 новых тридентатных бис(имино)пиридиновых лигандов, 11 из которых содержали электроноакцепторные заместители (схема 1). Было установлено, что возможности кислотного катализа с использованием протонных кислот в синтезе бис(имино)пиридиновых лигандов, содержащих электроноакцепторные заместители, сильно ограничены.

Методом А удалось получить только лиганды **L25**, **L26**, **L35** с небольшим выходом. В остальных случаях синтез осложнялся рядом побочных процессов, в частности, осмолением реакционной смеси. В ряде случаев (лиганды **L28**, **L29**, **L30**) удавалось выделить только продукт конденсации одного эквивалента анилина с 2,6-диацетилпиридином – моно-основания Шиффа.

Схема 1. Синтез бис(имино)пиридиновых лигандов и комплексов никеля^а



^аМетод А: *n*-толуолсульфокислота или трифторуксусная кислота, толуол, азеотропная отгонка воды; метод В: MAO/SiO₂, толуол, 40 °С, молекулярные сита (4 Å); метод С: сухой CH₃CN, комнатная температура; метод D: сухой ТГФ, комнатная температура.

Было показано, что использование в качестве катализатора MAO/SiO₂ (метод **B**) позволяет проводить реакцию в более мягких условиях и получать требуемые продукты конденсации галоген- и трифторметилзамещенных анилинов с 2,6-диацетилпиридином с высокими выходами и практически без побочных продуктов.

Ряд бис(имино)пиридиновых комплексов никеля был испытан в качестве катализаторов олигомеризации этилена (табл. 5). При использовании MAO или Et₂AlCl в качестве активатора все комплексы проявили умеренную активность в димеризации этилена. Было показано, что введение электроноакцепторных заместителей в фенильное кольцо лиганда не приводит к изменению поведения бис(имино)пиридильных комплексов никеля в олигомеризации этилена: основным продуктом во всех экспериментах являлся бутен-1, а активность каталитических систем на основе бис(имино)пиридильных комплексов Ni(II) с акцепторными и донорными заместителями имела один порядок.

Табл. 5. Олигомеризация этилена с использованием систем LNiCl₂/MAO и LNiCl₂/Et₂AlCl в качестве катализатора^a

Комплекс	Сокатализатор	Расход C ₂ H ₄ , г	Активность ^b
Ni29	MAO	1.56	156
Ni29	Et ₂ AlCl	2.38	238
Ni30	MAO	1.25	125
Ni35	MAO	1.49	149
Ni36	MAO	1.31	131

^aУсловия олигомеризации: толуол, 50 мл, n(Ni) = 2 мкмоль, Al/Ni = 500/1, P(C₂H₄) = 5 бар, время реакции 1 ч, T = 35 °C. ^bкг олигомеров*(моль Ni)⁻¹*ч⁻¹*бар⁻¹.

В то же время комплексы никеля оказались способны катализировать полимеризацию норборнена по винильному типу (схема 2).

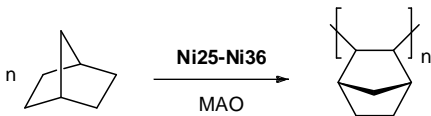


Схема 2. Полимеризация NB по винильному типу с использованием **Ni25-Ni36** в качестве катализаторов.

Были установлены закономерности влияния акцепторных заместителей в различных положениях ароматического кольца при иминном атоме азота

на каталитическую активность комплексов никеля в полимеризации норборнена (табл. 6). Было показано, что каталитическая система на основе комплекса Ni(II), содержащего в своем составе лиганд с одним донорным заместителем в *орто*-положении фенильного кольца (**Ni36**), обладает наименьшей активностью. Наибольшую активность и степень превращения мономера продемонстрировали комплексы **Ni28**, **Ni29**, **Ni34**, содержащие либо объемные акцепторные группы в *мета*-положении, либо атомы фтора в *орто*- и *пара*-положениях ароматического кольца при иминном атоме азота. Таким образом, основной вклад в увеличение активности комплексов никеля в данном случае вносят электронные эффекты (обусловленные наличием акцепторов), в то время как наличие объёмных заместителей в *орто*-положениях, напротив, приводит к снижению активности.

Табл. 6. Полимеризация норборнена с использованием $\text{LNiCl}_2/\text{MAO}$ в качестве катализатора^a

Комплекс	Выход полимера, г	Конверсия, %	Активность ^b
Ni36	0.17	3.6	680
Ni28	2.91	61.9	11600
Ni30	0.95	20.2	3810
Ni26	0.86	18.3	3440
Ni25	1.64	34.9	6550
Ni32	0.35	7.4	1390
Ni27	0.64	13.6	2560
Ni35	0.97	20.6	3880
Ni29	2.76	58.7	11100
Ni31	1.17	24.9	4670
Ni33	1.82	38.7	7300
Ni34	2.35	50.0	9430
Ni34^c	3.93	83.6	7850

^aУсловия проведения реакции: хлорбензол, 50 мл, $n(\text{LNiCl}_2) = 1$ мкмоль, сокатализатор: MAO, $\text{Al/Ni} = 500/1$, $T = 60$ °C, $\text{NB/Ni} = 50000/1$, время реакции 15 минут. ^bкг полимера*(моль Ni)⁻¹*ч⁻¹. ^cВремя реакции 30 минут.

Полученный в ходе экспериментов полинорборнен имел высокую молекулярную массу (M_w до 4500000), а найденные в данной работе индексы полидисперсности и мономодальное ММР полинорборнена ($M_w/M_n = 2.1-2.2$) свидетельствовали об одноцентровом характере полимеризации.

Активация бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II), способных полимеризовать норборнен, метилалюмоксаном (схема 3) была изучена методом ЯМР спектроскопии.

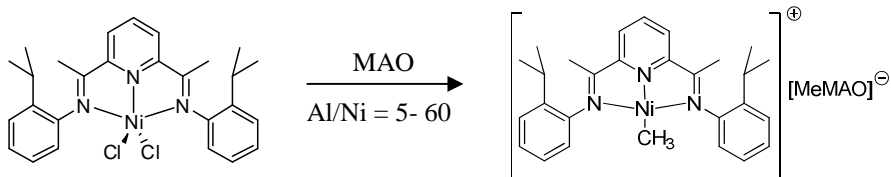


Схема 3. Образование катионных комплексов никеля(II).

^1H и ^{13}C ЯМР спектры каталитических систем **Ni36**/MAO с соотношением $[\text{Al}]:[\text{Ni}] = 5:1, 20:1, 40:1$ были практически идентичны, что свидетельствовало об образовании одних и тех же активных частиц в широком диапазоне соотношений комплекса и активатора. Сигналы ^1H ЯМР в системах **Ni36**/MAO лежали в области от 8 до -1 м.д., что характерно для диамагнитных соединений (рис. 4).

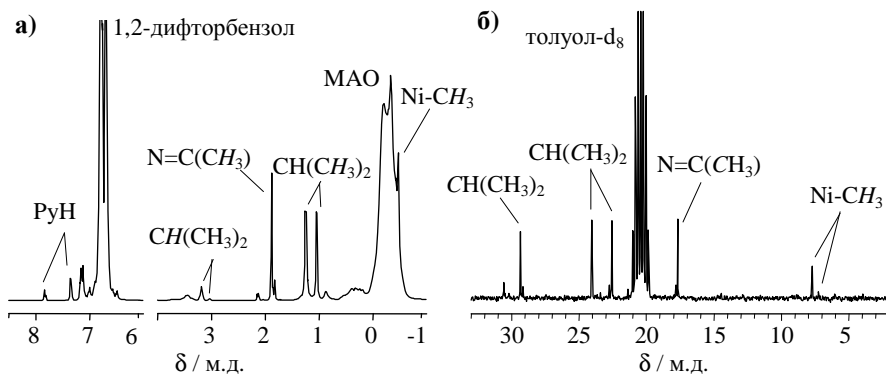


Рис. 4. ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР спектры (толуол- d_8 /1,2-дифторбензол, 10°C) комплексов, полученных в реакции **Ni36** с MAO ($[\text{Ni}] = 1.9 \cdot 10^{-3}$ М, $\text{Al/Ni} = 40$).

Было предположено, что образующееся соединение никеля является ионной парой $[\text{L36Ni}^{\text{II}}\text{Me}]^+[\text{MeMAO}]^-$, а катионная часть комплекса имеет плоскочватратное строение (координационную сферу катионной части комплекса никеля составляют бис(имино)пиридиновый лиганд и метильная группа).

Для доказательства катионной природы образующегося с MAO комплекса **Ni36** был также активирован $\text{AlMe}_3/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ - реагентом, способствующим образованию ионных пар при взаимодействии с металлоценовыми и пост-металлоценовыми комплексами. ^1H и ^{13}C ЯМР спектры системы **Ni36**/ $\text{AlMe}_3/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ были близки к спектрам для систем **Ni36**/MAO с различным содержанием активатора и соответствовали комплексу $[\text{L36Ni}^{\text{II}}\text{Me}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Данный факт позволял сделать заключение, что MAO входит в состав комплекса, образующегося в системе **Ni36**/MAO, в виде внешнесферного противоиона $[\text{Me-MAO}]^-$.

При активации комплексов никеля, содержащих электроноакцепторные заместители (**Ni27**, **Ni28**, **Ni30**, **Ni33**, **Ni34**), метилалюмоксаном также наблюдалось образование катионных диамагнитных комплексов никеля(II), находящихся в растворе в виде ионных пар $[\text{LNi}^{\text{II}}\text{Me}]^+[\text{MeMAO}]^-$. При наличии в ароматических кольцах при иминном атоме азота одного заместителя в *орто*-положении данные ионные пары присутствовали в исследуемых системах в двух изомерных формах, о чем свидетельствовало наличие двух типов сигналов в спектрах ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F . Соотношение двух изомерных форм, отличающихся взаимным расположением ароматических колец (*син*- или *анти*-), зависело от размера заместителя в *орто*-положении.

При добавлении норборнена в образцы, содержащие данные ионные пары, в протонном спектре наблюдалось появление сигналов полинорборнена, что свидетельствовало о реакционной способности этих ионных пар и подтверждало их роль как предшественников активных центров полимеризации.

Следует отметить, что установленное строение предшественников активных центров полимеризации в системах на основе бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II) - ионных пар $[\text{LNi}^{\text{II}}\text{Me}]^+[\text{MeMAO}]^-$ - отличалось от строения активных центров полимеризации в системах на основе аналогичных комплексов железа, для которых известно образование гетеробиядерных ионных пар

$\text{LFe}^{\text{II}}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+[\text{A}]^-$ ($[\text{A}]^- = [\text{MeMAO}]^-$ или $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$). Для систематизации наблюдаемых закономерностей в данной работе методом спектроскопии ЯМР на разных ядрах были изучены процессы активации аналогичных бис(имино)пиридиновых комплексов ванадия метилалюмоксаном и $\text{AlMe}_3/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ и строение образующихся ионных пар. Установлено, что в ванадий-бис(имино)пиридинильных системах непосредственными предшественниками активных центров также являются гетеробиядерные ионные пары $[\text{L}(\text{R})\text{V}^{\text{III}}(\mu\text{-R})_2\text{AlMe}_2]^+[\text{A}]^-$ ($[\text{A}]^- = [\text{MeMAO}]^-$ или $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $\text{R} = \text{Me}$ или Cl). Причины отличного строения ионных пар $[\text{LNi}^{\text{II}}\text{Me}]^+[\text{A}]^-$ могут быть связаны с (1) меньшим эффективным ионным радиусом иона никеля(II) (0.49 Å) по сравнению с радиусами ванадия(III) (0.64 Å) и железа(II) (0.78 Å), что способно привести к возникновению стерических затруднений образованию гетеробиядерных структур, а также (2) склонностью двухвалентного никеля образовывать плоскоквадратные четырёхкоординированные комплексы.

В **приложении** представлено молекулярное строение 4 синтезированных комплексов Ni(II) по данным РСА.

Выводы

1. Разработаны методы синтеза 2-иминопиридиновых и бис(имино)пиридиновых лигандов, содержащих один или несколько электроноакцепторных заместителей, а также соответствующих 2-иминопиридиновых и бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II) с высокими выходами и селективностью.
2. Систематически изучено влияние строения органического лиганда на каталитическую активность 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II) в реакциях полимеризации и олигомеризации этилена, состав и строение продуктов реакции. В присутствии MAO 2-иминопиридиновые комплексы никеля в зависимости от строения лиганда позволяют получать как олигомеры этилена, так и низкомолекулярный ПЭ с высокой степенью разветвленности (до 229 разветвлений на 1000 С). Показано, что наличие

электроноакцепторных заместителей (F, CF₃) в непосредственной близости к атому Ni приводит к значительному увеличению активности (до 6600 кг ПЭ*(моль Ni)⁻¹*ч⁻¹*бар⁻¹).

3. Продемонстрирована возможность иммобилизации 2-иминопиридиновых комплексов никеля(II) на силикагеле, модифицированном оксидом алюминия. Полученные гетерогенные катализаторы активны в полимеризации этилена в присутствии различных сокатализаторов (MAO, MMAO, Et₂AlCl, Al(*i*Bu)₃).

4. Установлено, что бис(имино)пиридиновые комплексы никеля(II) с электроноакцепторными заместителями проявляют умеренную каталитическую активность в селективной димеризации этилена (до 240 кг продукта*(моль Ni)⁻¹*ч⁻¹*бар⁻¹) в бутен-1 в присутствии MAO или Et₂AlCl и высокую активность в полимеризации норборнена (до 11600·кг полимера*(моль Ni)⁻¹*ч⁻¹) в присутствии MAO. Наивысшую активность проявляют комплексы никеля, содержащие объемные электроноакцепторные заместители (CF₃, Cl) в *мета*- и *пара*-положениях либо атомы F в *орто*-положениях ароматических колец, в то время как наличие объемных заместителей в *орто*-положениях приводит к снижению активности.

5. Методами спектроскопии ЯМР на разных ядрах охарактеризованы предшественники активных центров полимеризации норборнена на бис(имино)пиридиновых комплексах никеля(II). Показано, что, в отличие от каталитических систем на основе аналогичных комплексов более «ранних» переходных металлов V и Fe, активные центры которых образуют гетеробиядерные ионные пары [LFe^{II}(μ-R)₂AlMe₂]⁺[A]⁻ и [L(R)V^{III}(μ-R)₂AlMe₂]⁺[A]⁻ ([A]⁻ = [MeMAO]⁻ или [B(C₆F₅)₄]⁻, R = Me или Cl), в системах на основе бис(имино)пиридиновых комплексов Ni гетеробиядерные структуры не образуются; предшественниками активных центров полимеризации выступают ионные пары [LNi^{II}Me]⁺[MeMAO]⁻ и [LNi^{II}Me]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 1) Antonov, A. A., Semikolenova, N. V., Zakharov, V. A., Zhang, W., Wang, Y., Sun, W.-H., Talsi, E. P., Bryliakov, K. P. Vinyl Polymerization of Norbornene on Nickel Complexes with Bis(imino)pyridine Ligands Containing Electron-Withdrawing Groups // *Organometallics* – 2012. – V. 31. – P. 1143-1149.
- 2) Antonov, A. A., Samsonenko, D. G., Talsi, E. P., Bryliakov, K. P. Formation of Cationic Intermediates upon the Activation of Bis(imino)pyridine Nickel Catalysts // *Organometallics* – 2013. – V. 32. – P. 2187-2191.
- 3) Soshnikov, I.E., Semikolenova, N.V., Antonov, A.A., Bryliakov, K.P., Zakharov, V.A., Talsi, E.P. ¹H and ²H NMR Spectroscopic Characterization of Heterobinuclear Ion Pairs Formed upon the Activation of Bis(imino)pyridine Vanadium(III) Precatalysts with AlMe₃/[Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ and MAO // *Organometallics* – 2014. – V. 33. – P. 2583-2587.
- 4) Антонов А.А. Высокоактивные катализаторы полимеризации олефинов на основе бис(имино)пиридиновых комплексов никеля(II) // *Материалы 50-ой юбилейной Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (МНСК-2012) по секции химия, 13-19 апреля, 2012, Новосибирск, С.6.*
- 5) Antonov, A.A., Semikolenova, N.V., Zakharov, V.A., Zhang, W., Wang, Y., Sun, W.-H., Talsi, E.P., Bryliakov, K.P. New Bis(imino)pyridine Nickel Catalysts: Polymerization of Norbornene and Investigation of the Active Species // *Book of abstracts of IX International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions», October 22-25, 2012, St. Petersburg, PP-II-1, p. 131.*
- 6) Antonov, A.A., Semikolenova, N.V., Zakharov, V.A., Talsi, E.P., Bryliakov, K.P. Novel Nickel(II) Complexes with 2-Iminopyridyl Ligands Containing Electron-Withdrawing Groups: Ethylene Polymerization and Oligomerization Behaviour // *Book of abstracts of XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources” (EuropaCat-XII), August 30 – September 04, 2015, Kazan, IV-PP06, p. 1365-1366.*
- 7) Antonov, A.A., Semikolenova, N.V., Zakharov, V.A., Talsi, E.P., Bryliakov, K.P. 2-Iminopyridyl Nickel(II) Complexes Bearing Electron-Withdrawing Groups

in the Ligand Core: Ethylene Oligomerization and Polymerization Behavior // Book of abstracts of 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial level" (ISCC-2015), September 5-6, 2015, Kazan, PP-35, p. 158-159.

8) Сошников, И.Е., Семиколенова, Н.В., Антонов, А.А., Захаров, В.А., Брыляков, К.П., Талзи, Е.П. Металлоценовые и пост-металлоценовые катализаторы полимеризации и олигомеризации олефинов: интермедиаты, ответственные за каталитические превращения // Сборник тезисов V семинара памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям», 5-9 июля, 2015, б/о «Турсиб», Республика Алтай, ПЛ-4, с. 16-17.

АНТОНОВ Артем Артемович

**ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ ИМИНОПИРИДИНОВЫХ
КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II).**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 08.09.2016. Заказ № 44. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в Издательском отделе Института катализа СО РАН. 630090,

Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>