

## Abstract

The investigation into copolymerizing olefins by Ni(II) complexes bearing pyridylimine ligands was achieved in this study. The complexes, in the presence of a proper activating agent, were found to generate active catalysts for the ethylene-methyl acrylate copolymerization leading to hyperbranched copolymers with the polar monomer inserted in a variety of modes. The nature of the pyridylimine ligand determines catalyst activity, polymer molecular weight, and content of inserted MA. The ligand nature does not affect the manner of incorporation of MA that is dictated by both the activating agent and the solvent used to dissolve the nickel precatalyst: selective in-chain MA insertion occurs when the activator is AlEt<sub>2</sub>Cl and the precatalyst is dissolved in o-dichlorobenzene, while a variety of insertion modes occur in the presence of dichloromethane or AlMe<sub>3</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] cocatalyst.

On the other hand we have tested other types of nickel complexes containing 2-((arylimino)ethyl)pyridine for copolymerizing of ethylene with methyl acrylate. In all cases the complexes obtained solid polymers with different amounts of methyl acrylate incorporation based on substituents containing electron-donating or electron-withdrawing. For those ones with electron-donating, the amount of obtained copolymer is significantly more than those having electron withdrawing substituents.

## Astratta

In questo studio è stata realizzata l'indagine sulla copolimerizzazione di olefine mediante complessi Ni(II) contenenti ligandi piridiliminici. Si è scoperto che i complessi, in presenza di un appropriato agente attivante, generano catalizzatori attivi per la copolimerizzazione etilene-metil acrilato portando a copolimeri iperramificati con il monomero polare inserito in una varietà di modalità. La natura del ligando piridilimmina determina l'attività del catalizzatore, il peso molecolare del polimero e il contenuto di MA inserito. La natura del ligando non influisce sulla modalità di incorporazione dell'MA dettata sia dall'agente attivante che dal solvente utilizzati per dissolvere il precatalizzatore di nichel: l'inserimento selettivo dell'MA in catena avviene quando l'attivatore è  $AlEt_2Cl$  e il precatalizzatore è disciolto in o- diclorobenzene, mentre una varietà di modalità di inserimento si verificano in presenza di diclorometano o cocatalizzatore  $AlMe_3/B(C_6F_5)_3/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ .

D'altra parte abbiamo testato altri tipi di complessi di nichel contenenti 2-((arilimino)etil)piridina per la copolimerizzazione dell'etilene con metil acrilato. In tutti i casi i complessi hanno ottenuto polimeri solidi con diverse quantità di incorporazione di acrilato di metile a base di sostituenti contenenti elettroni donatori o elettroni ritiranti. Per quelli con donatori di elettroni, la quantità di copolimero ottenuto è significativamente maggiore di quelli che hanno sostituenti che ritirano gli elettroni.