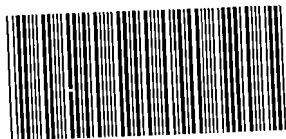


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. Ломоносова
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



005052675

На правах рукописи

Соловьёв Михаил Владимирович

Синтез, структура и каталитические свойства новых комплексных соединений титана(+4) с лигандами –OO– и –ONO– типов как прекатализаторов полимеризации олефинов

02.00.01- неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

0 4 ОКТ 2012

Москва 2012

Работа выполнена в лаборатории химии высоких давлений кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультете Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Булычев Борис Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Кузьмина Наталия Петровна

доктор химических наук,
Сидоров Алексей Анатольевич

Ведущая организация: Институт элементоорганических
соединений им. А.Н.Несмеянова
РАН,

Защита состоится 19 октября 2012 г. На заседании Диссертационного Совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строгие 3, Химический факультет, аудитория 446 в 15 часов.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ им М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан «18» сентября 2012.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.51,

кандидат химических наук



Хасанова Н. Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

К одному из важнейших событий в области фундаментальной и прикладной химии XX века с полным основанием можно отнести открытие К.Циглером и Дж.Натта реакции гетерогенной каталитической полимеризации олефинов на галогенидах титана, активированных алюминийорганическими соединениями (АОС). Однако, успехи в понимании механизма катализа на гетерогенных системах Циглера–Натта оставались и практически остаются до настоящего времени достаточно скромными. Это обусловлено многими причинами, такими, например, как нестехиометричность составов, гетерогенность систем, чрезвычайно высокая чувствительность ко всем функциональным группам, статистический характер получаемых результатов и многое другое.

Тем не менее, интенсивные фундаментальные работы, направленные на изучение механизма циглеровского катализа, привели в начале 80 годов к появлению нового направления в каталитическом синтезе полиолефинов – металлоценовому катализу, связанному с использованием в процессах полимеризации ценовых комплексов на основе металлов 4 группы типа $X(C_3R_4)_2MCl_2$ (M–Ti, Zr, Hf). Применение этих соединений позволило на порядок повысить активность каталитических систем, получать стереорегулярные полимеры, сополимеры различных олефинов (кроме полярных) и т.д. Но главным был прорыв в понимании механизма полимеризации на металлоценах. Было показано, что металлоценовые системы «работают» по моноцентровому механизму, а базисом активного каталитического центра является катионная частица, образующаяся в процессе формирования катализатора при взаимодействии металлоцена с металлорганическим соединением непереходного металла (обычно алюминийорганическим соединением).

К сожалению, металлоцены оказались заложниками своего строения и свойств, и вследствие этого получили ограниченное практическое применение. Прежде всего, требуемые каталитические свойства у этих веществ, синтез и работа с которыми были возможны в лучших лабораториях мира, проявлялись только при использовании активаторов, способных к образованию слабокоординирующего аниона (метилалюмоксан (MAO), фторированные соединения бора, и ряд других), стоимость которых может превышать стоимость самого прекатализатора.

Радикальный шаг в сторону упрощения каталитической системы циглеровского типа был сделан в 1998 году, когда [1] полностью отказались от использования в синтезе комплексов с потенциальными каталитическими свойствами лигандов циклопентадиенильного ряда, что привело к возникновению понятия «постметаллоценовый катализ».

¹Ittel S. D., Johnson L. K. and Brookhart M // *Chemical Reviews*, 2000, 100(4), 1169-1204.

3/0

В отличие от «металлоценовых» прекатализаторов, «постметаллоценовые» комплексы могут образовывать металлы 4, 5, 6, 8, 9 и 10 групп с разнообразными лигандами, что делает этот тип соединений неисчерпаемым в плане возможного изменения составов и структур. Эти вещества могут быть активированы не только MAO, но и «стандартными» в классическом циглеровском катализе активаторами типа триэтилалюминия, триизобутилалюминия, диэтилалюминийхлорида и т.п., при этом сохраняя способность образовывать активные центры моноцентрового типа, проводить со- и полимеризацию полярных мономеров. Таким образом, катализаторы постметаллоценового типа можно отнести к веществам с практически неограниченным потенциалом для исследования и использования. Но начальным этапом этих исследований является синтез комплексов металлов с потенциальными каталитическими свойствами.

Цель работы

Целью данной работы является синтез новых координационных соединений титана (+4) на основе лигандов, содержащих две гидроксильные хелатирующие группы, определение их структуры и изучение их каталитических свойств в реакциях полимеризации α -олефинов.

Задачи:

1. синтез лигандов, содержащих как одинаковые, так и различные по природе гидроксильные группы, а также дополнительные донорные атомы;
2. синтез и изучение структурных свойств комплексов титана (+4) на основе полученных лигандов;
3. тестирование полученных координационных соединений в реакциях каталитической полимеризации этилена и гексена-1 с использованием алюминийорганических активаторов различной природы;

Научная новизна и практическая значимость работы

В ходе работы были синтезированы новые фторированные лиганды на основе 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(гидрокси- R,R' -метил)-фенола. На их основе были получены новые комплексные соединения Ti(+4), строение которых было подтверждено различными методами, в том числе и РСА. Они, а также набор комплексных соединений на основе n^2 -O,O-хелатирующих ТАДЮЛОВ ((R),(R)- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетраарил-1,3-диоксолан-4,5-диметанолов) и n^3 -ONO-хелатирующих 2,6-бис-(ди-(R,R)-гидрокси-метил)-пиридинов, были протестированы в полимеризации этилена и

гексена-1 при активации MAO (метилаломоксаном), ТИБА (триизобутилалюминием), ТМА (триметилалюминием), и сложным активатором $AlClEt_2/MgBu_2$ ($Al/Mg=3/1$). В зависимости от применяемых активаторов, а также условий полимеризации, получены различные образцы полиэтилена (ПЭ) с молекулярными массами от средних значений до сверхвысокомолекулярных, и с активностями каталитической системы порядка $1000 \text{ кг ПЭ} \cdot \text{моль}(\text{Ti})^{-1} \cdot \text{час}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Впервые отмечена структурообразующая и промотирующая роль хлоридов магния и лития в создании каталитических центров полимеризации этилена и гексена-1.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях: Пятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры 2010», (Москва); Всероссийская молодежная конференция «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века, Санкт-Петербург, 2010; 14 International conference Polymer materials, Halle (Zalle) Germany, 2010.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 4 тезиса в сборниках докладов научных конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на ста восьми страницах, имеет 69 рисунков и 10 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

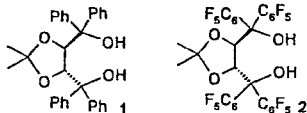
Во введении обоснована актуальность работы и сформулированы основные задачи исследования.

Литературный обзор посвящён вопросам синтеза, структуры и каталитических свойств в полимеризации этилена, пропилена и гексена-1 координационных соединений на основе металлов 4 группы с лигандами преимущественно хелатирующего типа и содержащими не менее одного координирующего атома кислорода.

Синтез лигандов и координационных соединений

Известно, что комплексы титана на основе ТАДЦОльных лигандов являются эффективными катализаторами создания углерод-углеродных связей в реакциях нуклеофильного присоединения, реакции Дильса-Альдера, а также полимеризации

этилена и высших олефинов [2]. В настоящей работе в качестве хелатов были выбраны два ТАДДОЛа: с фенильными и перфторфенильными заместителями.



Выбор перфторированных заместителей основывается на информации об увеличении каталитической активности комплексов с феноксиминными фторированными лигандами [3]. Кроме того, спиртовые лиганды с перфторированными заместителями оказывают стабилизирующее действие на высшие степени окисления металлов 4 группы. Такая стабилизация важна для осуществления каталитического процесса, поскольку в присутствии алломинийорганических соединений атомы Ti(+4) склонны восстанавливаться до низших степеней окисления, что может привести как к дезактивации комплексов, так и изменению свойств получаемых полимеров.

К недостаткам прекурсоров с ТАДДОЛными лигандами, затрудняющими работу с ними, можно отнести наличие в структуре лиганда диоксоланового цикла. В процессе образования комплекса и последующей его активации возможно раскрытие этого цикла, приводящее к неожиданным продуктам.

В случае, если диоксолановый цикл не претерпевает химических превращений, атомы кислорода, входящие в его состав, в принципе способны координировать ионы металлов, присутствующие в каталитической системе (Al, Mg, Ti) создавая тем самым дополнительный набор каталитических частиц. Все перечисленное может послужить как причиной неоднородности каталитических центров, приводящей к получению полимерных материалов с широким молекулярно-массовым распределением (ММР), так и созданию центров высокой активности и стереорегулярности.

Следующим типом систем с лигандами –OO– типа нами были выбраны фенолоспирты: 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(R,R'-гидроксиметил)-фенолы и их фторированные аналоги (схемы синтеза приведены на рисунке 1). Сочетание в структуре лигандов фенольного и спиртового гидроксильных групп позволяет, с одной стороны воспользоваться особенностями перфторированных спиртов, а с другой – использовать хорошо зарекомендовавшую себя в качестве лиганда *ор,р*-замещенную феноксидную группировку. Наличие в *орто*-положении к фенольному кислороду объемной *трет*-бутильной группы создаёт определенную стерическую нагрузку вокруг каталитического центра, которая, в соответствии с имеющимися

²Seebach D., Beck A. K. and Heckel A. // *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(1), 92-138.

³Makio H., Terao H., Iwashita A., et al. FI Catalysts for Olefin Polymerization—A Comprehensive Treatment // *Chemical Reviews*, 2011, 111(3), 2363-2449.

представлениями о механизмах полимеризации на металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторах [4] может привести к синтезу стереорегулярных полимеров.

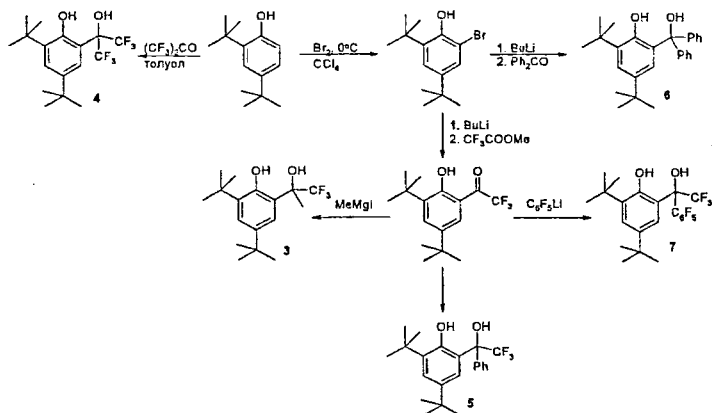


Рисунок 1. Схема синтеза лигандов фенолспиртовой природы.

Из литературных данных можно сделать вывод, что наличие дополнительного донорного атома в координационной сфере атома титана повышает активность каталитической системы и сужает ММР (молекулярно-массовое распределение) полимера. В качестве лигандов, содержащих дополнительный донорный гетероатом, были выбраны 2,6-бис-(дифенилгидрокси-метил)-пиридин (8) и 2,6-бис-(ди-(пентафторфенил)-гидрокси-метил)-пиридин (9) (лиганды -ONO- типа), синтезированные по схеме, представленной на Рисунок 2. Этот выбор был обусловлен успешным использованием пиридинов в этом направлении координационной химии, а общая структура лиганда предполагает стабильность к перегруппировкам в интересующих нас условиях.

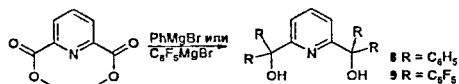


Рисунок 2. Схема синтеза лигандов -ONO- типа.

Синтез координационных соединений

Поскольку исходные соединения и конечные продукты чувствительны к влаге, все экспериментальные работы с ними проводились с использованием техники

Шленка, в атмосфере сухого аргона, в вакууме или сухих боксах с контролируемой атмосферой и в специально подготовленных растворителях. Аналогичные защитные мероприятия предпринимались при изучении каталитических свойств комплексов в реакциях полимеризации, где использовались АОС.

В ходе работы были опробованы разные способы синтеза координационных соединений титана. Известный способ синтеза, через дилитиевую соль лиганда и $TiCl_4$, в нашем случае, как правило, приводил к смесям продуктов. Поэтому мы использовали реакции «прямого» взаимодействия лиганда с $TiCl_2(OiPr)_2$, $Ti(OiPr)_4$ в толуоле и с $TiCl_4$ в эфире. Исследования структур полученных соединений показывают, что координационное число атома титана в полученных комплексах, в подавляющем большинстве случаев, равно 6, но, в зависимости от способа получения, окружение центрального атома различается не только составом, но и видом полиэдра.

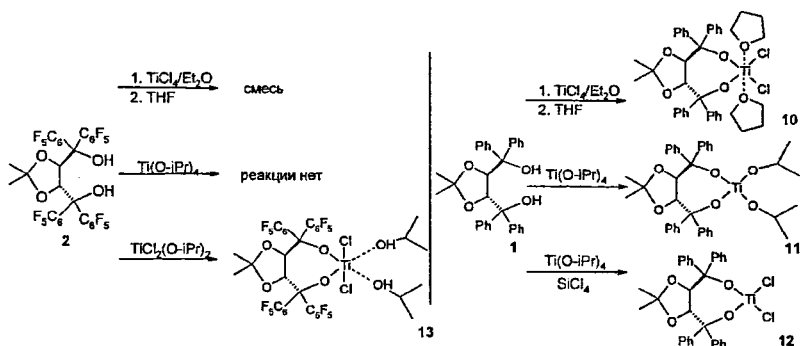


Рисунок 3. Получение индивидуальных комплексов $Ti(+4)$ на основе ТАДДОЛа (1) и перфторТАДДОЛа (2) аналогичными способами.

Комплексы 10 и 12 были получены взаимодействием ТАДДОЛа с $TiCl_4$ в среде эфир/ТГФ (10) или с $Ti(OiPr)_4$ (11) с последующей обработкой $SiCl_4$ (12) и выделены в индивидуальном состоянии. Аналогичные реакции с лигандом 2 не приводят к ожидаемым продуктам: соединение 13 удалось получить взаимодействием 2 с $TiCl_2(OiPr)_2$.

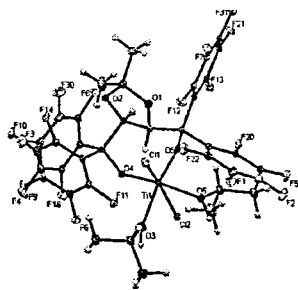
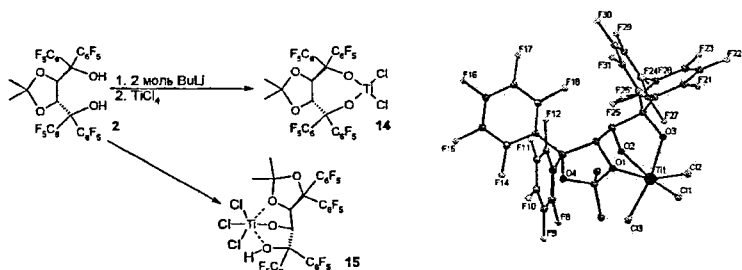


Рисунок 4. Молекулярная структура комплекса 13 в кристаллическом состоянии по данным РСА.

13

Как уже было сказано ранее, одним из важных недостатков ТАДДОЛЬНЫХ лигандов является их склонность к перегруппировкам при комплексообразовании [5]. К сожалению, аналогичной особенностью обладает и перфторированный ТАДДОЛ, о чем свидетельствует продукт перегруппировки, выделенный из реакционной смеси, полученной при обработке 2 раствором BuLi и последующем добавлении TiCl₄ и хранившейся при комнатной температуре более двух недель.



15

Рисунок 5. Ожидаемый (14) и побочный (15) продукты реакции 2 с TiCl₄.

Проведенные исследования по полимеризации этилена показали, что дополнительное координационное окружение атома титана в виде молекул ТГФ и изопропилового спирта не оказывает значительного влияния на активность каталитической системы, но среди них более удобны комплексы с изопропанолом, поскольку системы с их участием проявляют хорошую устойчивость к действию влаги.

⁵Shao M.-Y., Gau H.-M. *Facile*. // *Organometallics*, 1998, 17(22), 4822-4827.

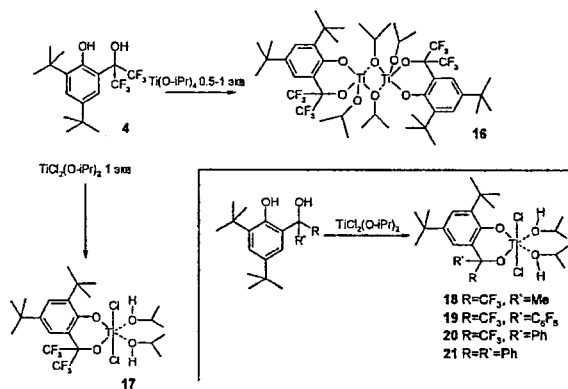


Рисунок 6. Получение индивидуальных комплексов Ti(+4) с лигандами фенолспиртового ряда.

Получить соединения состава LTiCl_2 можно (как и в случае комплексов с обычным ТАДДОЛом) реакцией $\text{LTi}(\text{O}i\text{Pr})_2$ с SiCl_4 или (как в случае с 13) взаимодействием лиганда с $\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{Pr})_2$. В то же время, взаимодействие 4 с $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ приводит к комплексу 16, реакция которого с SiCl_4 дает смесь продуктов неизвестного состава.

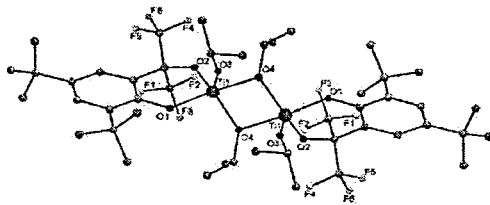
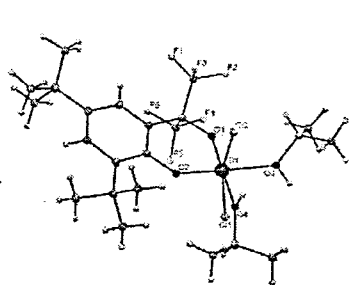


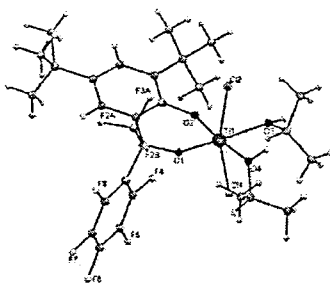
Рисунок 7. Структура 16 по данным РСА

16

Дихлоридное производное комплекса с фенолспиртовым лигандом 17 было получено при взаимодействии 4 с $\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{Pr})_2$. Остальные комплексы этой серии 18-21 синтезировались аналогично.



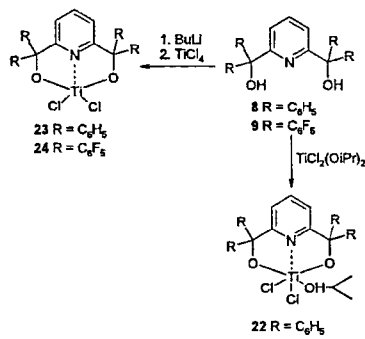
17



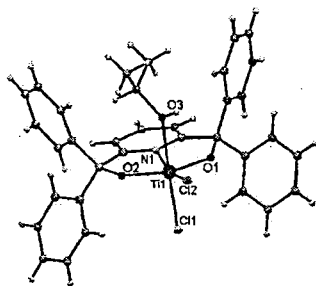
19

Рисунок 8. Структура соединений 17 и 19 по данным РСА.

В отличие от ТАДДОЛЬНЫХ систем, комплексы на основе 2,6-бис-(диарилгидроксиметил)-пиридина можно получать в индивидуальном виде через литиевую соль лиганда. В результате получаются комплексы 23 и 24. При взаимодействии лиганда с $TiCl_2(OiPr)_2$ в толуоле образуется комплекс 22.



(A)



22 (B)

Рисунок 9. Схемы синтезов комплексов на основе лигандов 8 и 9 (A) и структура 22 (B) по данным РСА.

Результаты экспериментов по полимеризации этилена и гексена-1 с участием полученных комплексов Ti(+4)

Все соединения металлоценового и постметаллоценового ряда, в том числе и рассмотренные в данной работе, становятся катализаторами только после их обработки тем или иным видом сокатализатора, т.е. только после формирования каталитической системы. До этого момента их следует рассматривать как прекурсор с вероятными каталитическими свойствами. Выявление последних стало одной из задач данной работы.

Следует сразу же отметить, что все комплексы, полученные нами и выделенные в индивидуальном состоянии (10-12, 13, 16-21 и 22), при их активации всеми типами алюминийорганических соединений не проявили совсем или проявили очень слабую каталитическую активность. Этот результат оказался неожиданным, поскольку из литературы известно, что системы 1а и 2а (рисунок 10), полученные и использованные *in situ*, то есть взятые в реакцию полимеризации этилена без разделения продуктов синтеза, показали умеренные активности в реакциях полимеризации этилена и пропилена [6]. Другой источник [7] указывает, что после удаления LiCl из системы 2а путем перекристаллизации продукта реакции из толуола получено соединение 14, которое также демонстрирует отсутствие активности в полимеризации пропилена.

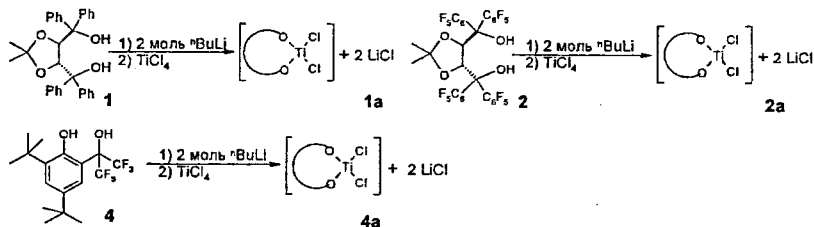


Рисунок 10. Схемы реакций для получения прекурсоров Ti(+4) с участием лигандов 1, 2 и 4, и применением BuLi.

Таким образом, из представленного набора фактов формулируется гипотеза о промотирующей роли хлорида лития в активации комплексов Ti(+4) с лигандами – ОО- типа как прекатализаторов реакций полимеризации олефиновых углеводородов. Исходя из этого, можно было ожидать, что аналогичное действие на каталитический процесс будет оказывать и хлорид магния, который, с одной стороны, уже широко используется как носитель в классическом циглеровском катализе, а с другой, может выделяться при взаимодействии лигандов с магнийорганическими соединениями и TiCl₄. Поскольку ранее этот метод синтеза не использовался, нами для проверки данного предположения были осуществлены синтезы комплексов рассматриваемого типа с использованием Bu₂Mg по схеме, представленной на рисунке 11.

⁶Belokon' Y., Gagieva S., Sukhova T., et al. // *Russian Chemical Bulletin*, 2005, 54(10), 2348-2353.

⁷Rishima L., Galashina N., Gagieva S., et al. // *Polymer Science Series B*, 2011, 53(1), 42-51.

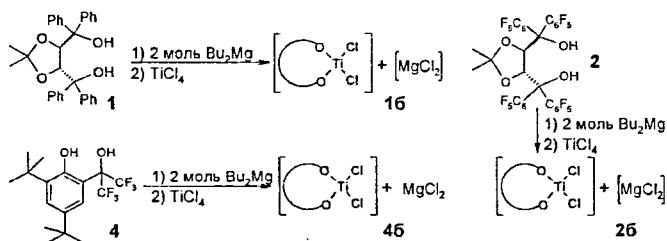


Рисунок 11. Схемы реакций для получения прекурсоров Ti(+4) с участием лигандов 1, 2 и 4, с применением Bu_2Mg .

Сравнительные активности систем, полученных с использованием $BuLi$ и Bu_2Mg на основе лигандов 1, 2 и 4, представлены в Таблица 1.

Таблица 1. Результаты исследования процессов полимеризации этилена на пре-катализаторах 16, 4а и 4б с различными активаторами и молекулярно-массовые характеристики полученных образцов полиэтилена.

№	Пре-катализатор	Активатор	Al/Ti	A ^{a)}	M _w	M _n	PDI (M _w /M _n) ^{c)}
1	16	MAO	2000	471	-	-	-
2	16	MAO	1000	565	-	-	н/р. в ТХБ ^{b)}
3	16	MAO	400	235	-	-	-
4	16	MAO	100	24	-	-	-
5	16	ТМА	300	94	-	-	н/р. в ТХБ
6	16	ТИБА	300	306	-	-	н/р. в ТХБ
7	26	MAO	300	82	-	-	-
8	26	ТМА	300	471	-	-	-
9	26	ТИБА	300	следы	-	-	-
10	46	MAO	200	130	-	-	-
11	46	MAO	500	565	-	-	-
12	46	MAO	1000	965	-	-	н/р. в ТХБ
13	46	ТИБА	500	380	846000	210000	4,1
14	46	ТМА	500	1080	906000	367000	2,5
15	4а	MAO	110	следы	-	-	-
16	4а	MAO	500	80	-	-	-
17	4а	MAO	1000	100	593900	38700	15,4

a) A – активность в кг ПЭ/моль $Ti^{-1} \cdot атм^{-1} \cdot ч^{-1}$; b) н/р. в ТХБ – не растворим в трихлорбензоле. c) PDI (или индекс полидисперсности) равен отношению M_w/M_n .

Из данных, приведённых в таблице 1, видно, что:

1) Прекатализаторы, полученные с использованием Vn_2Mg , на порядок более активны, чем полученные через VnLi .

2) Прекатализаторы, содержащие соединение магния, активируются не только MAO, но и редко применяемыми для этой цели триметилалюминием (ТМА) и триизобутилалюминием (ТИБА). Более того, катализаторы, формируемые при участии ТМА при одинаковых соотношениях Al/Ti , более активны, чем формируемые с MAO, в то время как, например, при активации комплексов $\text{Ti}(+4)$ с феноксиминами ТМА за счет реакции переноса лигандов полностью дезактивирует каталитическую систему [3].

3) Система 4б, активированная ТМА, помимо высокой активности, продуцирует полиэтилен с наименьшим значением полидисперсности равным 2,5, которое, однако, указывает на то, что каталитическая система не является моноцентральной.

4) Отмеченные особенности наблюдаются для всех исследованных в данной работе комплексов.

К сожалению, полученные и рассмотренные данные по каталитическим свойствам систем 1а, б, 2а, б и 4а, б не указывают нам, какое именно соединение магния или лития вызывает данный эффект. Базируясь на литературных данных, например [8], мы с большой долей вероятности можем считать, что в обменных реакциях магниевых и литиевых солей лигандов с хлоридом титана, в качестве побочных веществ, образуются LiCl или MgCl_2 .

Однако, при смешивании хлоридов магния или лития, полученных в специальных синтезах (раствор HCl в толуоле с растворами VnLi и Vn_2Mg в гексане) с индивидуальным комплексом 12 в количествах соответствующих образующимся при синтезе систем 1а,б, 2а,б и 4а,б, активность смеси в полимеризации этилена возрастает незначительно. Этот факт указывает на то, что для проявления эффекта, оказываемого хлоридом магния (или лития) важным является не только количество, но и способ их появления в системе. Действительно, если хлорид магния, получаемый по реакции HCl с Vn_2Mg , по данным РФА является кристаллическим веществом, то все продукты реакций, схемы которых представлены на рисунках 10 и 11, являются рентгеноаморфными веществам, т.е. построены из кристаллитов, размер которых не превышает 5 нм. (В работах, суммированных в [8], каталитический эффект от введения хлорида магния достигается только после его перемешивания с $-\text{OSSO}$ -комплексами в шаровой мельнице в течение суток) Отсюда можно предположить, что часть хлорида магния (лития) при синтезе систем 1а, б, 2а, б и 4а, б не успевает образовать собственную кристаллическую фазу, а вступает в взаимодействие с

⁴Janas Z. // *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(17-18), 2227-2233.

молекулой комплекса с образованием нового координационного соединения, которое и является, по нашему мнению, фактическим прекатализатором при формировании каталитической системы.

На основании вышеизложенной гипотезы нами осуществлён поиск такого активатора, применение которого для формирования катализатора позволило бы генерировать хлорид магния непосредственно перед проведением (или во время) проведения процесса полимеризации и одновременно активировать образующийся гетеробимсталлический комплекс. Известным из литературы активатором, отвечающим этому требованию и опробованным на различных комплексных соединениях титана, является смесь $\{3Et_2AlCl+MgBu_2\}$ [9].

Как следует из данных таблицы 2, ее применение для активации полученных нами индивидуальных или «чистых» комплексов во всех случаях приводит к получению катализаторов полимеризации этилена высокой активности.

Таблица 2. Результаты исследования процессов полимеризации этилена на прекатализаторах 16 и 17, активированных $\{3Et_2AlCl+MgBu_2\}$, и температуры плавления полученных образцов полиэтилена.

№	Пре-катализатор	Активатор	Al/Ti	A ^{a)}	T _{пл} ^{b)} , °C
1	16	ДЭАХ/Vu ₂ Mg ^{c)}	100	следы	
2	16	ДЭАХ/Vu ₂ Mg	250	400	146,3
3	16	ДЭАХ/Vu ₂ Mg	300	635	145,3
4	16	ДЭАХ/Vu ₂ Mg	500	250	147,8
5	17	ДЭАХ/Vu ₂ Mg	100	следы	
6	17	ДЭАХ/Vu ₂ Mg	300	540	144,8
7	17	ДЭАХ/Vu ₂ Mg	500	880	145,7
8	17	ДЭАХ/Vu ₂ Mg	1000	424	144,2

^{a)} А – активность в кг ПЭ/моль Ti⁻¹·атм⁻¹·ч⁻¹; ^{b)} температура плавления образца полимера по данным ДСК.

Получаемый при этом полиэтилен, по данным ИК-спектроскопии, является неразветвлённым и не имеет концевых двойных связей. При этом его температура плавления находится в районе 145°C, что указывает на очень большие значения Mw, позволяющие отнести его к разряду сверхвысокомолекулярных. Для обоих комплексов наблюдается экстремальная зависимость активности от количества активатора. Рост активности обычно связывают с увеличением вероятности

⁹Kissin Y. V., Mink R. I., Brandolini A. J., et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47(13), 3271-3285.

образования каталитической частицы, а последующее за этим падение активности - с процессами дезактивации катализатора.

Структура и состав лигандов, использованных для синтеза координационных соединений, влияет как на характеристики каталитического процесса, так и свойства полимеров. В таблице 3 представлены результаты по исследованию этого влияния на активность каталитической системы.

Таблица 3. Результаты исследования активности в процессах полимеризации этилена на пре-катализаторах 18-21 с активатором ДЭАХ/ Bu_2Mg

№	Пре-катализатор	Активатор	Al/Ti	A ^{a)}
1	18	ДЭАХ/ Bu_2Mg	500	894
2	19	ДЭАХ/ Bu_2Mg	500	824
3	20	ДЭАХ/ Bu_2Mg	500	329
4	21	ДЭАХ/ Bu_2Mg	500	1059

a) A – активность в кг ПЭ/мольTi \times атм⁻¹ \times ч⁻¹;

Из представленных данных видно, что самым активным в каталитической реакции полимеризации этилена оказался комплекс с лигандом, содержащим две фенильные группы у спиртовой группировки, а наименее активным – с одной фенильной и одной CF_3 группами. Это, однако, не означает, что такая же зависимость будет наблюдаться при переходе к другим мономерам. Это видно, например, из данных, полученных при изучении полимеризации гексена-1 (таблица 4).

Работы по изучению активности комплексов титана(+4) в процессах получения поли- α -олефинов немногочисленны, а изучаемые нами комплексы для этих целей не применялось вообще. Среди полиолефинов полигексен является крупнотоннажным продуктом, и поэтому практически значимым поли- α -олефином. Он, также, хорошо изучен спектроскопическими методами, в том числе, методом ЯМР [10], позволяющим при необходимости определить особенности пространственного строения получаемого полимера.

В силу невысоких активностей полимеризация гексена-1 проводилась нами только с одним, наиболее активным, сокатализатором – $\{3\text{Et}_2\text{AlCl}+\text{MgBu}_2\}$. Реакция осуществлялась в запаянных стеклянных ампулах в растворе с равным объемным соотношением мономер/растворитель (толуол) при 5°C в течение суток. Активность катализатора оценивалась по степени конверсии мономера, выраженной в отношении массы полимера к массе исходного мономера в процентах. Результаты проведенных экспериментов представлены в Таблица 4.

¹⁰Kotzabasaki V., Kostakis K., Pitsikalis M., et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47(17), 4314-4325.

Как видно из данных Таблица 4, на примере комплекса 17 показано, что увеличение отношения Al/Ti приводит к росту конверсии, которая при 500 эквивалентах достигает 100 %. Однако при этом растет количество ошибок в полимерной цепи, снижающих степень изотактичности до 54%, против 68%, в случае полимеризации с участием 300 эквивалентов сокатализатора, поэтому все остальные эксперименты с другими комплексами проводились нами при соотношении Al/Ti=300.

Все использованные в полимеризации гексена-1 комплексы образуют многоцентровые каталитические системы, что следует из значений M_w/M_n полученных полимеров, лежащих в интервале 5,8 - 7,7. Самым продуктивным среди фенолоспиртового ряда оказался комплекс 20, показавший степень конверсии 82 % (который показал самую низкую активность при полимеризации этилена), но при относительно невысокой степени изотактичности, равной 36%. Самую высокую изотактичность показали системы на основе комплексов 17 и 16 с лигандом 4, содержащим две CF_3 -группы. Эти же системы показали и высокую степень конверсии, достигающую 65%.

Таблица 4. Синтез полигексена на каталитических системах 16-21/ДЭАХ/ Vu_2Mg (соотношение Al/Mg составляет 3/1)

№	Пре-катализатор	Al/Ti,	Конверсия (%)	Степень изотактичности (mmm) %	M_w	M_n	M_w/M_n
1*	17	300	76	68	-	-	-
2*	17	500	100	54	-	-	-
3	17	300	68	61	657480	99696	6,6
4	19	300	-	-	-	-	-
5	21	300	19	31	523543	68210	7,7
6	18	300	34	28	581730	95410	6,1
7	16	300	65	62	254200	44156	5,8
8	22	300	79	44	529751	80858	6,6
9	20	300	82	36	454353	69855	6,5
10	13	300	76	34	342838	57949	5,9

*-реакции проводились в течение 30 часов и соотношением мономер/растворитель=1/2

Сравнивая данные по полимеризации гексена-1 для всей фенолоспиртовой серии комплексов можно сделать следующие выводы. Для достижения достаточной активности каталитической системы в фенолоспирт необходимо ввести хотя бы одну

CF₃-группу (сравните 21 и 20). Ее присутствие необходимо также для получения преимущественно стереорегулярного полимера (при переходе от 17 к 18, с CF₃ и Me группами, стереоселективность и степень конверсии падают в 2 раза). При замене у 17 одного CF₃ фрагмента на фенил (комплекс 20) степень конверсии возрастает, но степень изотактичности падает почти вдвое. Замена трифторметильных групп на фенильные (комплекс 21) приводит к снижению степени конверсии до 19% при неизменной степени изотактичности (на уровне 30%). Следует отметить, что комплекс 19, имеющий одну CF₃ и одну C₆F₅-группы и показавший себя одним из самых активных при полимеризации этилена, оказался совершенно не активен в полимеризации гексена-1. Объяснения подобному явлению пока не найдено.

Комплекс 22, имеющий в своём составе дополнительный донорный атом, как и ожидалось, показал достаточно высокую степень конверсии (79%). Однако, несмотря на C_v-симметрию, степень изотактичности его оказалась невысока, всего 44%. Препарат 13, на основе перфторированного ТАДДОЛа продемонстрировал 76% конверсию и степень изотактичности в 34%.

О структурообразующей и промотирующей роли хлоридов лития и магния.

Из наиболее значимого экспериментального результата, полученного в данной работе и рассмотренного в предыдущем разделе, следует, что комплексы титана(+4) с лигандами -OO- типа формируют каталитические системы, активные в полимеризации олефинов только в присутствии соединений лития и магния. В нашей работе появление этих веществ, и связанное с этим увеличение каталитической активности, наблюдалось в двух случаях. Первый: когда мы осуществляли обменную реакцию тетрахлорида титана с магниевой или литиевой солью лиганда, и второй: когда в качестве активатора использовалась система {3Et₂AlCl+MgBu₂}. Согласно термодинамическим расчетам, все обменные реакции литиевых или магниевых солей лигандов с хлоридом титана должны приводить к образованию хлоридов лития или магния. Однако мы не смогли идентифицировать эти вещества методом РФА из-за рентгеноаморфного состояния осадков, получаемых при упаривании растворителя.

Однако, ни хлорид лития, ни хлорид магния нельзя признать побочными, поскольку их появление радикально меняет химические свойства систем. Прежде всего, они делают их каталитически активными, причем при использовании таких активаторов как ТМА или ТИБА, применение которых в других случаях приводит к полной дезактивации систем за счет протекания реакции обмена лигандов и образования прочных и неактивных биядерных комплексов $LTi(\mu-R)_2AlR_2$ или $\{LTi(\mu-OR)_2AlR_2\}$ [11]. Очевидно, что подобная модификация систем возможна при условии прямого взаимодействия «побочного продукта» – хлорида лития или магния–

¹¹ Kaminsky W. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(16), 3911-3921.

с основным продуктом реакции – хлоридным комплексом титана(+4), т.е. обусловлена образованием гетероядерного хлоридного комплекса за счет реакции вторичного комплексобразования.

Реакции подобного типа хорошо известны в металлорганической и координационной химии в случае галогенидов лития и переходных металлов, но мы нашли незначительное количество примеров образования подобных веществ с хлоридом магния. Возможно, именно поэтому авторы [9] увидели уникальную роль бинарной смеси $\{3Et_2AlCl + MgBu_2\}$ в активации пре-катализаторов не в реальном факте образования хлорида магния, который они зафиксировали методом РФА, а в возможном образовании ионной соли состава $[MgBu]^{+}[AlBu_2Et_2]^{-}$, являющейся, по их мнению, более сильной льюисовой кислотой, чем составляющие ее компоненты. С этим трудно согласиться по двум причинам. Анионы $[AlX_4]^{-}$ с заместителями разной природы крайне нестабильные образования и факт их существования в растворах требует серьезных доказательств. Нами также было показано, что прекатализатор 17 при его активации системой $\{3Et_2AlCl + MgBu_2\}$ достигает максимума активности (880 единиц, таблица 2) при соотношениях $Al/Ti=500$ и $Mg/Ti=137$, в то время как при активации 46 триметилалюминием эти же соотношения выглядят следующим образом: $Al/Ti=500$ и $Mg/Ti=2$ при активности 1080 единиц (таблица. 1). Иными словами, в последнем случае для превращения некатализатора в катализатор достаточно двух эквивалентов хлорида магния на 1 эквивалент хлоридного комплекса титана(+4) с ТАДЦОЛЬным или фенолоспиртовыми лигандами.

Однако, из-за чрезвычайной сложности рассматриваемой системы, в которой можно представить самые разнообразные реакции, в том числе и реакцию квартеризации, приводящую к образованию объемного и слабокоординирующего аниона, который, согласно имеющимся представлениям о механизме катализа на металлоценах, необходим для появления в системе катионной частицы активного центра, следует учитывать все факторы. Но факты, имеющиеся в настоящий момент, позволяют нам высказать гипотезу о том, что хлориды лития и магния по отношению к титанхлоридным комплексам с лигандами $-OO-$ типа являются *структурообразующими и одновременно модифицирующими промоторами*, т.е. веществами, создающими за счет дополнительной реакции комплексобразования новые типы геометрических и электронных структур каталитических центров, увеличивающими их число и разнообразие, например таких, как представлены на рисунке 11.

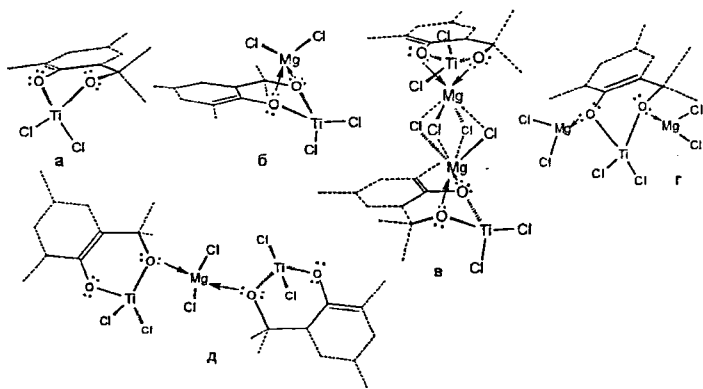


Рисунок 12. Вероятные структуры продуктов координации LiTiCl_2 с MgCl_2 (трифторметильные и *трет*-бутильные радикалы не показаны).

Нам не удалось выделить такие вещества в индивидуальном состоянии, однако, структуры подобного типа (для лития) известны [12]. Они получают при обработке лиганда BuLi в ТГФ с последующим добавлением к металлизированному производному $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$. В описанных соединениях атомы Li координируются по атомам кислорода, связанным с атомом титана, что позволяет предположить, что и в нашем случае атомы магния или лития координируют атомы кислорода $-\text{OO}-$ лиганда, разнесенные друг от друга в комплексах 16 и 17 на расстоянии $\approx 2,5 \text{ \AA}$. Каждый из атомов кислорода имеет по две неподеленные пары электронов (Рисунок 12а), одна из которых (внутренняя) направлена в сторону координируемого атома металла. Такое положение пары электронов позволяет образовать, как минимум, биметаллический экзо-комплекс (Рисунок 12б). В таком предположении нет ничего необычного, поскольку атомы кислорода с μ_2 и μ_3 координацией и расстояниями $\text{M}-\text{O}$ от 1,8 до 2,2 \AA - достаточно распространенный способ связывания в соединениях переходных и непереходных металлов с оксолигандами. В случае лигандов $-\text{ONO}-$ типа также можно предположить образование подобных комплексов, но, скорее всего, они будут менее прочными из-за более «жесткой» структуры тридентатного лиганда и большего расстояния $\text{O}-\text{O}$, равного для 22, 3,53 \AA .

При таком подходе к объяснению роли лития и магния в формировании катализатора, становится понятным факт меньшей активности смесей комплексов титана с хлоридами магния или лития, полученными *ex situ*, по сравнению с полученными *in situ* (работа [9] и наши данные). Смешивание комплексов с хлоридами в несольватирующих средах без применения специальных мер активации,

¹²12. Chen H.-Y., Liu M.-Y., Sutar A. K., et al. // *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(2), 665-674.

например механохимической активации в шаровой мельнице, как это делается в некоторых работах [5], может быть малоэффективным или вообще оказаться безрезультативным.

Предположение об образовании трехядерных *эндо*-комплексов, т.е. комплексов, в которых два атома магния координируют атомы кислорода через их электронные пары, направленные наружу (Рисунок 12г, д) возможно, но менее вероятно, поскольку, такие комплексы в несольватирующих средах должны быть менее устойчивы, чем *экзо*-комплексы. Этот вывод косвенно подтверждает и тот факт, что хлориды лития и магния не влияют на каталитические свойства комплексов с феноксиминными $-ON$ -лигандами, вероятно, вследствие того, что реакция вторичного комплексообразования по обоим гетероатомам этого лиганда невозможна.

Таким образом, многообразие возможных вариантов связывания хлоридов будет приводить к возникновению активных центров различных составов и структур, а отсюда - к образованию полимеров с высоким индексом полидисперсности, что мы и наблюдаем при анализе получаемых полимеров.

Связывание неподеленных электронных пар атомов кислорода, изменяя геометрию и состав комплексов, неминуемо изменяет и их электронные структуры. Прежде всего, это должно привести к повышению льюисовской кислотности атома титана. Из-за неопределенности роли АОС в активации прекатализатора (кроме безусловного и общепринятого факта протекания реакции алкилирования атома переходного металла) мы не обсуждаем, каким образом повышение кислотности атома титана влияет на формирование каталитического центра. Отметим лишь, что влияет радикально, хотя бы потому, что более активными становятся системы, обработанные не MAO, а TMA или TIBA, которые не активируют, например металлоцены и «чистые» постметаллоцены и не только с $-OO-$ лигандами.

В заключение следует отметить глубокую аналогию, которая просматривается при сравнении вышерассмотренных результатов с данными, которые были получены при отработке и совершенствовании классических систем Циглера-Натта. Во всех современных технологиях производства полиэтилена и полипропилена в качестве катализаторов используются гетерогенные системы, состоящие из хлорида магния, преимущественно сферической формы, с нанесенным на него тетрахлоридом титана и введенными в них т.н. «внутренними» и «внешними» донорами. И хотя четкого понимания, какова функция тех и других органических молекул в формировании гетерогенной каталитической системы нет до настоящего времени, можно с определенной долей вероятности утверждать, что они переводят часть хлорида магния из классической системы Циглера-Натта в постметаллоценовую. Это приводит к увеличению ее активности, а некоторых случаях и стереоспецифичности.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза новых координационных соединений титана (+4) на основе ТАДДОЛЬНЫХ, фенолоспиртовых и дигидроксипиридинных лигандов, содержащих две гидроксильные хелатирующие группы, определены их структуры и изучены каталитических свойств в реакциях полимеризации α -олефинов.

2. Показано, что «прямая» реакция ТАДДОЛЬНЫХ и фенолоспиртовых лигандов с тетрахлоридом титана приводит к неразделимой смеси продуктов, в то время как их реакции с $\text{TiCl}_2(\text{OiPr})_2$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ в толуоле позволяют получать индивидуальные комплексы, в структуре которых атом металла имеет искаженное октаэдрическое окружение, дополненное уходящими молекулами изопропанола.

3. Установлено, что комплексы тетрахлорида титана с перфторированными ТАДДОЛЬНЫМИ лигандами, полученные через литиевую соль, как и его нефторированные аналоги, склонны при хранении в растворе к перегруппировкам, приводящим к радикальному изменению структуры лиганда.

4. Найдено, что индивидуальные комплексы титана(+4) с лигандами указанных типов не формируют катализаторы полимеризации олефинов со всеми типами «стандартных» алюминийорганических сокатализаторов, применяемых в циглеровском катализе (MAO, TMA, ТИБА, ДЭАХ), но каталитически активные в полимеризации этилена соединения титана(+4), способные к активации «стандартными» активаторами, могут быть получены через реакции TiCl_4 с литиевыми или магниевыми производными лигандов $-\text{OO}-$ и $-\text{ONO}-$ типов.

5. Обнаружено, что для проявления каталитической активности рассмотренных в работе координационных соединений необходимо формирование систем с обязательным участием в их составе хлоридов лития или магния, которые должны быть введены в нее либо в результате химической реакции тетрахлорида титана с металлизированными лигандами с последующей активацией АОС, либо в результате реакции индивидуального хлоридного комплекса титана с алкилами магния, смешанными с алюминийорганическим активатором (предпочтительно $\{3\text{Et}_2\text{AlCl}+\text{MgBu}_2\}$, т.е. в режиме *in situ*).

6. Установлено, что при применении прекурсоров и систем, полученных через металлизированные лиганды, образуются высокомолекулярные полиэтилены и полигексены по полицентровому механизму, а при применении смеси $\{3\text{Et}_2\text{AlCl}+\text{MgBu}_2\}$ сверхвысокомолекулярные полиэтилены по механизму неуставленного типа.

7. На основании экспериментальных данных впервые выдвинуто предположение о роли хлоридов лития и магния как о структурообразующих и модифицирующих реагентах, принимающих прямое участие в формировании активных центров

полимеризации олефиновых углеводородов на базе координационных соединений титана +4 с лигандами –OO– и –ONO– типов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Смирнова О.В., Сухова Т.А., Соловьев М.В., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Булычев Б.М. Дихлоридные комплексы металлов 4 группы с производными пиридиндикарбоновой кислоты – катализаторы полимеризации этилена // Журнал неорганической химии, 2011, №4, с. 595-598.

2. Соловьев М. В., Гагисва С. Ч., Тускаев В. А., Бравая Н. М., Гадалова О. Е., Хрусталев В. Н., Борисова А. О., Булычев Б. М. Новые комплексы титана(IV) с 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-гидроксипропан-2-ил)фенолом в полимеризации этилена // Известия Академии наук. Серия химическая, 2011, №11, с. 2185-2194.

3. Тускаев В.А., Гагиева С.Ч., Соловьев М.В., Булычев Б.М., Бравая Н.М. Новые каталитические системы на основе комплексов титана в полимеризации этилена // Пятая Всероссийская Каргинская Конференция “Полимеры 2010”, Москва, 21–25 июня 2010г. Тезисы доклада, С1-160

4. Соловьев М.В., Курмаев Д.А., Колосов Н.А., Смирнова О.В., Гагисва С.Ч., Тускаев В.А., Мухина Е.В., Бравая Н.М., Булычев Б.М., Феноксиминные титан(IV) дихлоридные комплексы в полимеризации высших альфа-олефинов // Тезисы доклада Всероссийской молодежной конференции «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии 21в», Санкт-Петербург, Март, с. 4-42, 2010.

5. Гагиева С.Ч., Смирнова О.В., Тускаев В.А., Соловьев М.В., Колосов Н.А., Курмаев Д.А., Булычев Б.М., Бравая Н.М. Феноксиминные титан(IV) дихлоридные комплексы в полимеризации высших альфа-олефинов // Тезисы доклада Азербайджано–Российского симпозиума «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», Баку, с.78, 2010.

6. Smirnova O., Galibeev S., Solov'ev M.V., Gagieva S., Tuskaev V., Bulychev B. Peculiarities of ethylene with high α -olefins copolymerization at presence bis(phenoxyimine) catalysts // 14 International conference Polymer materials, Halle (Zalle) Germany, 2010.

Подписано в печать: 17.09.2012

Заказ № 7607 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru