

УДК 543.84:547.558

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

© 2010 В.П. Фадеева*, В.Д. Тихова, О.Н. Никуличева, И.И. Олейник, И.В. Олейник

*Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 15 апреля 2010 г.*

С использованием специально подобранных методик классического и автоматического элементного анализа с необходимой точностью определен состав (С, Н, N, Cl, Br, F, Ti, Fe) комплексов переходных металлов, используемых в постметаллоценовых каталитических системах. Погрешность определения элементов составляет $\pm 0,3$ — $0,5$ абс.%. Методом парофазной осмометрии определены молекулярные массы синтезированных разнообразных олигомерных лигандов с погрешностью 0,2—2,6 отн.%

Ключевые слова: элементный анализ, парофазная осмометрия, постметаллоценовые катализаторы, олигомерные лиганды.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время производится и используется в практике большое количество полимерных материалов. Сегодня 45 % производимых пластмасс представлены полиолефинами — полиэтиленом и полипропиленом. Начиная с 90-х годов XX столетия появляются сведения о новых каталитических системах на основе доступных комплексов металлов переменной валентности (Fe, Zr, Ti) для олигомеризации и полимеризации этилена и олефинов и их сополимеризации, получивших название постметаллоценовые катализаторы [1—4].

Такие каталитические системы оказались перспективными по причине их высокой активности, а также сравнительно большей доступности, структурному разнообразию, меньшей чувствительности к примесям и возможностью получения полиолефинов различной молекулярной массы и структуры, возможностью реализации механизма "живой полимеризации".

Были синтезированы и исследованы различные комплексы железа и титана — постметаллоценовые каталитические системы арилиминного типа. Активность комплексов зависит от структуры лиганда. Варьирование структуры лиганда феноксииминных комплексов оказывает существенное влияние на активность комплекса при полимеризации олефинов и может приводить к изменению механизма полимеризации. Структуры комплексов различаются заместителями в лиганде у иминного азота и в фенокси-группе.

Синтезированы:

- набор бис(имино)-пиридиновых лигандов и комплексов железа на их основе, содержащих циклические заместители [5];
- комплексы хлорида Ti(IV) с салицилальдарилиминными лигандами и 2-гидрокси-1-нафтальдарилиминными лигандами, содержащими циклоалкильные заместители [6];
- комплексы дихлорида титана с салицилальдиминными лигандами, содержащими объемные заместители;

* E-mail: fadееva@nioch.nsc.ru

• комплексы дихлорида титана с тетрадентатными бис(салицилальдиминными) и бис(2-гидрокси-1-нафталдимиными) лигандами, с арилсодержащими мостиками между иминными группами различного строения и одинаковыми заместителями в фенокси-группах [7, 8].

Сложный элементный состав (С, Н, N, Hal, Me) и строение данных соединений, а также олигомерность используемых лигандов вызывают определенные трудности при их анализе (например, невозможность записи ЯМР спектра), поэтому был необходим метод достоверного и быстрого анализа состава полученных комплексов. Целью работы является установление их состава и молекулярной массы с использованием методик классического и автоматического элементного анализа и парофазной осмометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Молекулярную массу олигомерных лигандов определяли с использованием парофазного осмометра фирмы KNAUER.

Элементный состав (С, Н, N) комплексов определяли на автоматических элементных анализаторах фирмы CARLO ERBA и EURO EA3000. Сожжение пробы происходило в вертикальном реакторе в динамическом режиме при 1050 °С, в токе He с добавкой O₂ (10 мл) в момент введения пробы. После пиролиза образовавшиеся продукты доокислялись в заполненной окидно-каталитической композицией нижней части реактора [9]. Взвешивание образцов массой от 0,5 до 5 мг проводили на микровесах Mettler AT-20.

Одновременное определение углерода, водорода и металлов в данных веществах проводили классическим гравиметрическим методом (сожжение в токе кислорода при 950 °С, поглощение H₂O и CO₂ ангидроном и аскаритом, взвешивание). Количественное окисление титана до TiO₂, а железа — до Fe₂O₃ в токе кислорода позволяет по массе остатка золы рассчитать содержание металла в соединении.

Определение галогенов (Cl, Br, F) проводили после сжигания вещества в колбе, наполненной кислородом. Навеску помещали в фильтр, пропитанный насыщенным раствором KNO₃

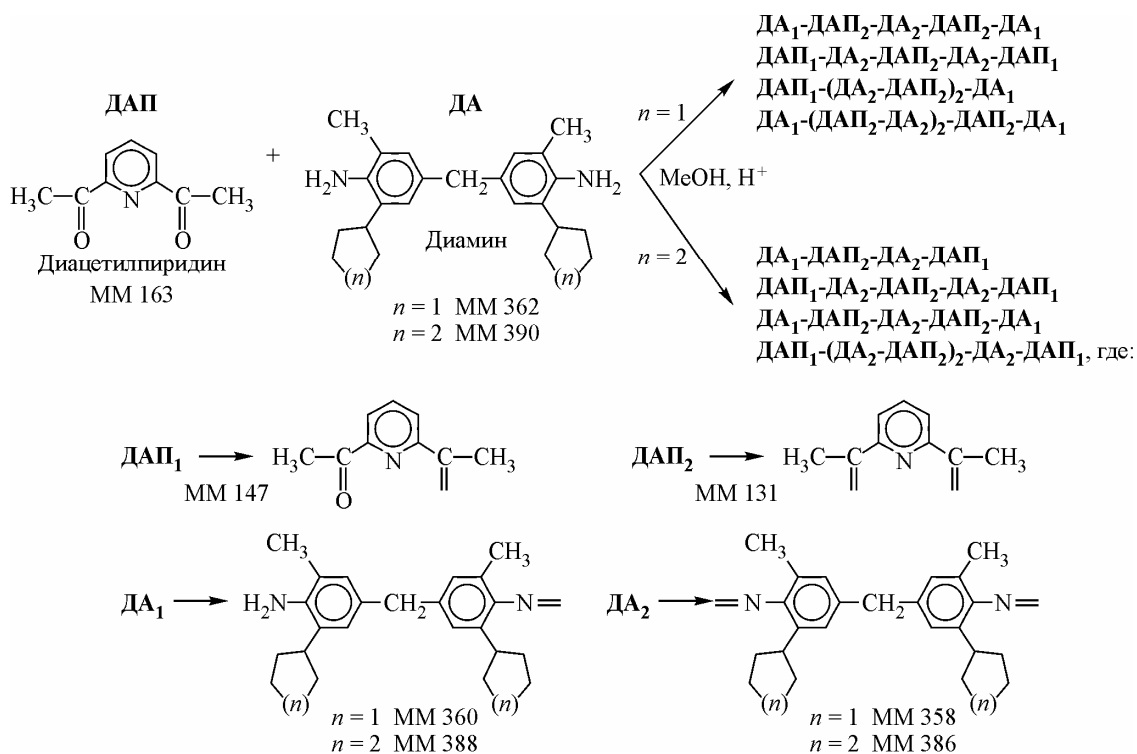


Схема получения олигомерных лигандов для синтеза комплексов дихлорида железа

Т а б л и ц а 1
Молекулярная масса полученных олигомерных лигандов

n	Вещество	Вычислено	Найдено*
1	ДА ₁ —ДАП ₂ —ДА ₂ —ДАП ₂ —ДА ₁	1340	1305
	ДАП ₁ —ДА ₂ —ДАП ₂ —ДА ₂ —ДАП ₁	1141	1156
	ДАП ₁ —(ДА ₂ —ДАП ₂) ₂ —ДА ₁	1485	1448
	ДА ₁ —(ДАП ₂ —ДА ₂) ₂ —ДАП ₂ —ДА ₁	1829	1797
2	ДА ₁ —ДАП ₂ —ДА ₂ —ДАП ₁	1052	1064
	ДАП ₁ —ДА ₂ —ДАП ₂ —ДА ₂ —ДАП ₁	1197	1212
	ДА ₁ —ДАП ₂ —ДА ₂ —ДАП ₂ —ДА ₁	1424	1427
	ДАП ₁ —(ДА ₂ —ДАП ₂) ₂ —ДА ₂ —ДАП ₁	1714	1730

* Среднее из двух параллельных определений.

с добавками (полиэтилен, поролон, глицерин), обеспечивающими полное сгорание и получение галогенов в ионной форме. Когда в веществе содержится единственный галоген (Cl или Br), определение проводили визуальным меркуриметрическим титрованием. При одновременном содержании двух галогенов применяли потенциометрическое аргентометрическое титрование. Фтор определяли по ранее разработанной нами методике спектрофотометрически по комплексу лантан-ализаринкомплексон-фторид [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

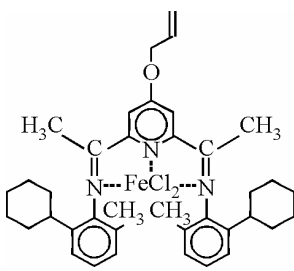
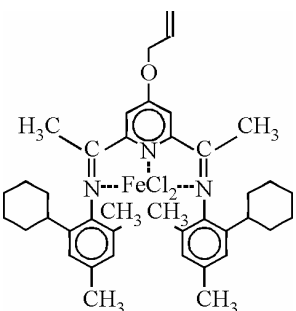
Структура комплексов дихлорида железа(II) с олигомерными бис(арилимино)пиридиновыми лигандами определяется числом центров комплексообразования, зависящим от степени поликонденсации 2,6-диацетилпиридина (ДАП) и арилдиаминов (ДА) (см. схему на S189). Для ее оценки был проведен анализ молекулярной массы различных олигомерных лигандов с использованием метода парофазной осмометрии.

Растворение образцов выполняли в хлороформе (навеска 20 мг вещества в 1 г хлороформа) и вносили раствор с помощью микрошприца на термистор в ячейке прибора. На термистор сравнения была нанесена капля чистого хлороформа. Ячейка термостатирована при 40 °С. Давление насыщенного пара чистого растворителя и раствора вещества отличаются, создается разность температур термисторов, которая и преобразуется в электрический сигнал, откалиброванный по стандартному веществу с известной молекулярной массой. Следует отметить, что необходимо полное растворение навески образца в хлороформе, которое достигали в некоторых случаях нагреванием раствора до 40 °С перед внесением его в микрошприц или уменьшением навески вещества.

Полученные результаты представлены в табл. 1. Показано хорошее совпадение с рассчитанными величинами молекулярной массы синтезированных лигандов. Расхождение между рассчитанными и найденными значениями составляет 0,2—2,6 отн. %.

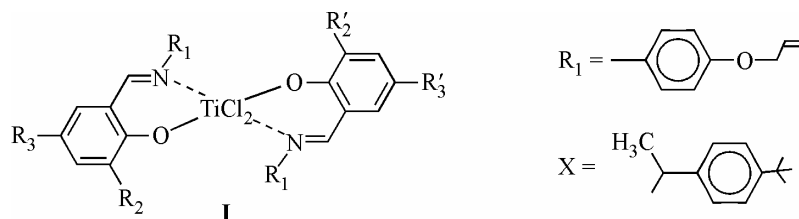
Т а б л и ц а 2

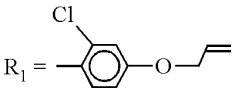
Элементный состав комплексов дихлорида железа (мас. %)

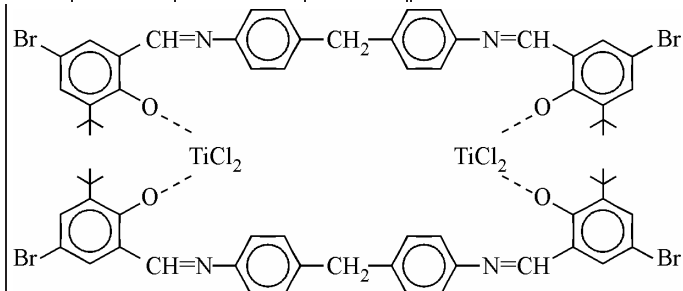
Вещество	Вычислено	Найдено	Вещество	Вычислено	Найдено
	C 66,3	65,7		C 67,0	66,5
	H 6,9	6,7		H 7,2	6,6
	N 6,1	5,9		N 5,9	5,6
	Cl 10,3	9,8		Cl 9,9	9,4
	Fe 8,1	7,8		Fe 7,8	8,2

Т а б л и ц а 3

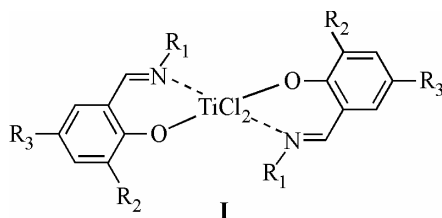
Элементный состав комплексов дихлорида титана (мас.%)



№	Вещество	Элемент	Вычислено	Найдено	№	Вещество	Элемент	Вычислено	Найдено
1	$R_2, R'_2 = C(CH_3)_3$ $R_3, R'_3 = C(CH_3)_3$	C	67,9	68,0	6	$R_1 = Ph$ $R_2 = Br$ $R_3 = C(CH_3)_3$ $R'_2 = C(CH_3)_3$ $R'_3 = Br$	C	52,3	52,7
		H	7,2	7,1			H	4,4	4,2
		N	3,3	3,3			N	3,6	3,6
		Cl	7,9	8,4			Cl	9,1	9,3
		Ti	5,6	5,6			Ti	6,1	5,7
2	$R_2, R'_2 = C(CH_3)_3$ $R_3, R'_3 = H$	C	64,2	64,5	7	$R_1 = Ph$ $R_2, R'_2 = Br$ $R_3, R'_3 = OCH_3$	C	46,1	46,6
		H	5,8	5,9			H	3,0	3,3
		N	3,8	3,8			N	3,8	3,8
		Cl	9,8	9,7			Cl	9,7	9,4
		Ti	6,5	6,0			Ti	6,5	6,2
3	$R_2, R'_2 = X$ $R_3, R'_3 = H$	C	70,9	71,3	8	$R_1 = Ph$ $R_2, R'_2 = Br$ $R_3, R'_3 = C(CH_3)_3$	C	52,3	52,5
		H	6,4	6,4			H	4,4	4,4
		N	3,0	2,9			N	3,6	3,4
		Cl	8,0	7,5			Cl	9,1	9,4
		Ti	5,1	5,5			Ti	6,1	6,2
4	$R_1 = C_6F_5$ $R_2, R'_2 = X$ $R_3, R'_3 = H$	C	59,4	59,6	9	 $R_2, R'_2 = C(CH_3)_3$ $R_3, R'_3 = Br$	C	49,9	50,3
		H	4,2	4,5			H	4,2	4,1
		N	2,8	2,7			N	2,9	2,8
		Cl	7,0	7,0			Cl	14,8	14,5
		F	18,8	18,3			Ti	5,0	5,0
5	$R_1 = Ph$ $R_2, R'_2 = Br$ $R_3, R'_3 = Br$	C	37,7	38,1			Br	16,6	16,2
		H	1,9	1,9					
		N	3,4	3,3					
		Cl	8,6	8,5					
		Ti	5,8	5,2					
		Br	38,7	38,1					

10		C	53,0	53,3
		H	4,3	4,5
		N	3,5	3,5
		Cl	8,9	8,5
		Ti	6,0	5,8
		Br	20,2	19,7

В состав феноксииминных комплексов титана(IV) общей структуры **I** входят различные заместители (R_1 = циклогексил, фенил, 2-циклогексилфенил, 1-(1-адаматил)этил, 2-изоборнил, *n*-бутил, пентафторфенил, хлор, бром; R_2 = кумил, *трет*-бутил, 2-изоборнил; R_3 = метил, *трет*-бутил, кумил, хлор, бром, H).



Сложность данных веществ для элементного анализа обусловлена:

- высоким содержанием в них галогенов,
- совместным присутствием нескольких галогенов,
- наличием фтора,
- присутствием иона металла.

Перечисленные элементы мешают определению углерода, водорода и азота в органических веществах как гравиметрическими, так и автоматическими методами. При CHN-анализе эти проблемы решаются использованием в окислительном реакторе автоматических анализаторов оксидно-каталитической композиции [9] состава $ZrO_2—MgO—Ag_2WO_4$, которая обеспечивает полное поглощение мешающих компонентов, образующихся в процессе сжигания: фтор-содержащие продукты поглощаются составляющими композиции $ZrO_2—MgO$, а хлор- и бром-содержащие — Ag_2WO_4 . Оксиды металлов механически задерживаются наполнением трубки. Эта же оксидно-каталитическая композиция для тех же целей была применена для гравиметрического метода определения углерода и водорода. В присутствии нескольких галогенов или при их высоком содержании требуется подбирать величину навески и способ окончания анализа (визуальный меркуриметрический или потенциометрический).

Спектрофотометрическому определению фтора также не мешают другие галогены и металлы благодаря используемому специфическому лантан-ализаринкомплексон-фторидному комплексу [10].

Определение углерода и водорода в данных веществах гравиметрическим методом не только показало хорошую сходимость результатов с данными автоматического определения CHN, но и позволило определить содержание металла в исследуемых соединениях. Полученные результаты приведены в табл. 2 и 3. Погрешность определения элементов составляет $\pm 0,3—0,5$ абс. %.

Таким образом, с использованием специально подобранных методик классического и автоматического элементного анализа с необходимой точностью определен состав (C, H, N, Cl, Br, F, Ti, Fe) комплексов переходных металлов, используемых в постметаллоценовых каталитических системах, а методом парофазной осмометрии получены хорошие результаты при определении молекулярных масс синтезированных разнообразных олигомерных лигандов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванчѳв С.С. // Усп. химии. – 2007. – **76**. – С. 769.
2. Britovsek G.J.P., Gibson V.C., Wass D.F. // Angew. Chem., Int. Ed. – 1999. – **38**. – С. 428.
3. Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M. // Chem. Rev. – 2000. – **100**. – С. 1169.
4. Олейник И.И. // Хим. инт. уст. разв. – 2008. – **16**, № 6. – С. 747 – 751.
5. Толстиков Г.А., Иванчев С.С., Олейник И.И. и др. // Докл. АН. – 2005. – **404**, № 2. – С. 208 – 211.
6. Олейник И.И., Олейник И.В., Жиловский Г.С. и др. // Журн. орган. химии. – 2007. – **43**, № 11. – С. 1673 – 1677.
7. Иванчева Н.И., Кострова А.Ю., Олейник И.И. и др. // Докл. АН. – 2009. – **424**, № 3. – С. 340 – 343.
8. Олейник И.И., Олейник И.В., Иванчев С.С. // Журн. орган. химии. – 2008. – **44**, № 1. – С. 108 – 110.
9. Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н. // Журн. аналит. химии. – 2008. – **63**, № 11. – С. 1197.
10. Фадеева В.П., Морякина И.М. Деп. ВИНТИ. – 20.04.89. – № 2579-И89-8С.