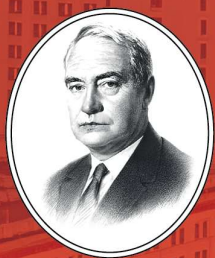


СБОРНИК ТЕЗИСОВ



ДЕВЯТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КАРГИНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ПОЛИМЕРЫ — 2024»

1-3 ИЮЛЯ 2024 ГОДА

УДК 542.91:541.49+541.64:66.095.264.3-036.742

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛИЭФИРАМИ КАК ПРЕ-КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Гагиева С.Ч., Магомедов К.Ф., Тускаев В.А., Булычев Б.М.

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Российская Федерация, 119992 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.
E-mail: sgagieva@yandex.ru*

Каталитическая реакция полимеризации олефинов Циглера-Натта, по мнению современных исследователей, протекает по механизму координации-внедрения: координации мономера на вакантную орбиталь атома переходного металла в активном центре, и внедрение мономера по связи М-С, образовавшейся при активации соединения переходного металла металлорганическим соединением алюминия. Подавляющее большинство пре-катализаторов пост-металлоценового типа представляют собой нейтральные комплексы переходных металлов 4-6 и 8-10 групп, которые также, как и классические, в процессе активации подвергаются алкилированию с последующим отщеплением хотя бы одной алкильной группы и вероятным образованием катиона. Полученный катионный промежуточный продукт стабилизируется анионом, образующимся из активатора.

В данной работе получены как катионные, так и анионные каталитические системы, состоящие из ~~ионных~~ гомо- и гетерометаллических комплексов титана и щелочных металлов и Al/Mg активаторов. Синтез катионных комплексов титана+3 осуществлен либо в результате восстановления молекулярных соединений титана+4 в присутствии сильных оснований Льюиса с последующим комплексообразованием, либо прямым взаимодействием комплексов солей титана+3 с подходящим лигандом и предшественником аниона (AlCl_3). Катионный комплекс состава $[\text{TiCl}_2 \cdot 15\text{-Crown-5}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$ был получен обоими методами: восстановлением TiCl_4 диэтилалюминийхлоридом (Et_2AlCl) в присутствии краун-эфира и взаимодействием комплекса $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$ с 15-краун-5 и безводным AlCl_3 .

Ионные комплексы состава $[\text{M} \cdot \text{Crown}]^+ [\text{TiCl}_5]^-$, где М - Li, Na, K; Crown - дибензо-18-краун-6, бензо-15-краун-5, дибензо-24-краун-8, были синтезированы взаимодействием хлорида щелочного металла, тетрахлорида титана и краун-эфира в безводном толуоле. Изучение каталитической активности систем с синтезированными соединениями проводилось на модельной реакции полимеризации этилена в условиях, способствующих получению полимера с низкой степенью переплетения макромолекул. Полученные результаты показывают, что они не зависят от заряда фрагмента с атомом титана (катион, анион) и изменяются в диапазоне 1920 – 4650 кг/моль час атм. Эти значения существенно превышают активность системы с молекулярным диметоксиэтановым комплексом титана, что подтверждает наше предположение о способности макроциклических лигандов – краун-эфиров эффективно стабилизировать каталитически активные частицы.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-13-00089. Анализы соединений и продуктов реакций методом ЯМР проводили в рамках Госзадания АААА-А21-121011590086-0.