

**Московский Государственный Университет
имени М. В. Ломоносова**

**Получение и свойства
трис(циклопентадиенил)цирконий
тетракис(пентаперфторфенил)бората
[Cr₃Zr] [B(C₆F₅)₄]**

Федоров Д. П., Седов И.
В., Чуркина В. Я.,
Кнерельман Е. И.,
Махаев В. Д.,
Злобинский Ю. И.

Черноголовка 2013 г

Актуальность вопроса

Достоинства:

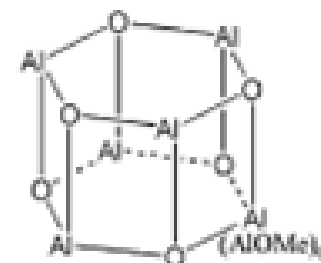
- сверхвысокая производительность МЦК (> 1000 кг/г Zr);
- низкая концентрация металлоцена (10^{-6} - 10^{-7} моль/л);
- высокий коэффициент ($\rightarrow 100\%$) вовлечения Ti, Zr или Hf в каталитический процесс;
- МЦК функционируют при температурах от -80 до 200°C преимущественно в среде толуола;
- МЦК являются универсальными катализаторами, которые полимеризуют все известные в настоящее время олефиновые, циклоолефиновые, ацетиленовые, ароматические мономеры;
- под действием МЦК полимеризация может происходить в растворе, в суспензии и в газовой фазе;



Вальтер Камински

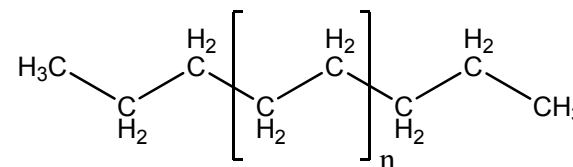
Проблемы:

- Необходим весьма значительный расход дорогих активаторов (MAO)
- Трудности в формировании заданной надмолекулярной структуры полимеров.



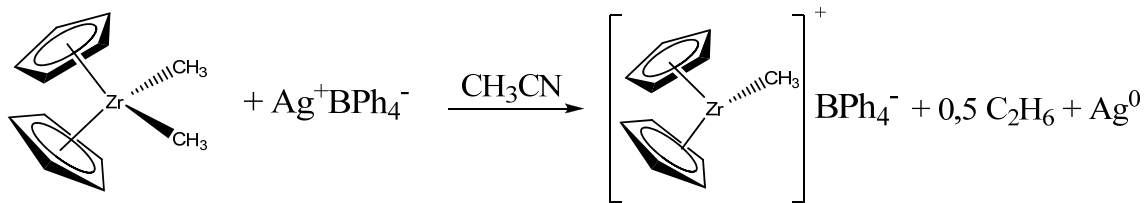
Сферы применения получаемого полиэтилена:

- Изоляционный материал
- Высокопрочный материал для трубопроводов
- Упаковочный материал, ввиду его низкой токсичности

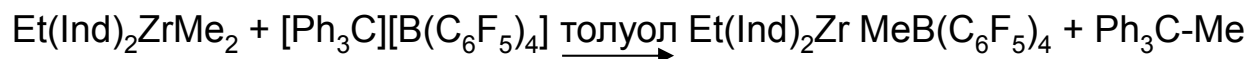


Методы получения перфторфенилборатных солей циклопентадиенильных производных циркония

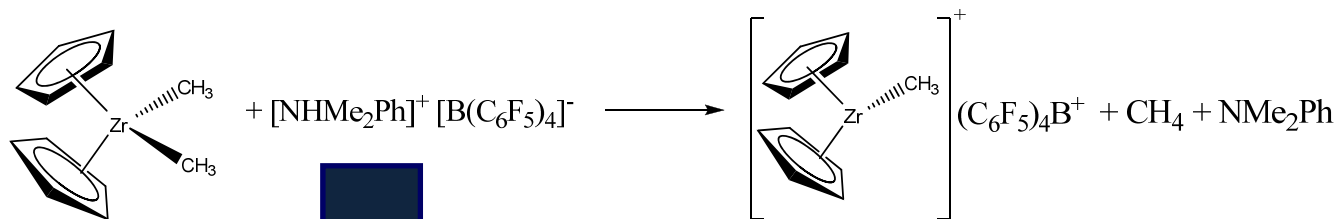
Впервые были получены в 1986 г Р. Ф. Джорданом



Высокоактивные катионные комплексы

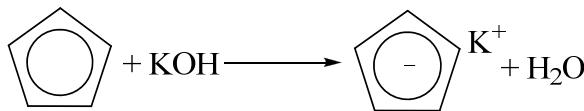


Из аммониевых боратных солей и диалкильных производных металлоценов

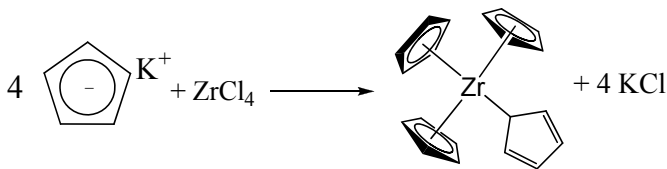


1. Подготовка растворителей (ТГФ, толуол, МТБЭ) и реагентов (циклопентадиен, КОН).

2. Получение CpK



3. Получение Cp₄Zr



4. Получение [Cp₃Zr][B(C₆F₅)₄]

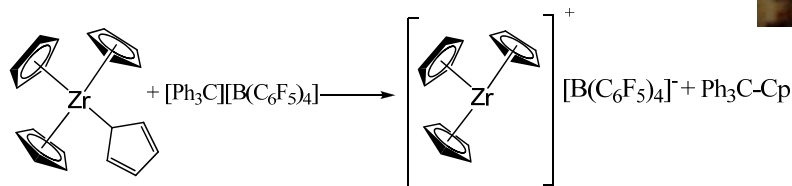


Рис. Синтезированный Cp₄Zr

Цель

- Получение вещества трис(циклопентадиенил)цирконий тетракис(пентаперфторфенил) бората, имеющего уникальные в этом классе строение координационной сферы атома Zr, включающей $3\eta^5$ - координированных Cr – кольца.
- Установить строение полученного соединения физико-химическими методами анализа (ИК, УФ и ^1H -ЯМР-спектроскопии).

Задачи

- Разработка методики получения трис (циклопентадиенил) цирконий (перфторфенил) бората
- Проведение спектроскопических методов анализа в УФ и видимых областях, в ИК области, и применение спектроскопии (^1H -ЯМР), для установления строения $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

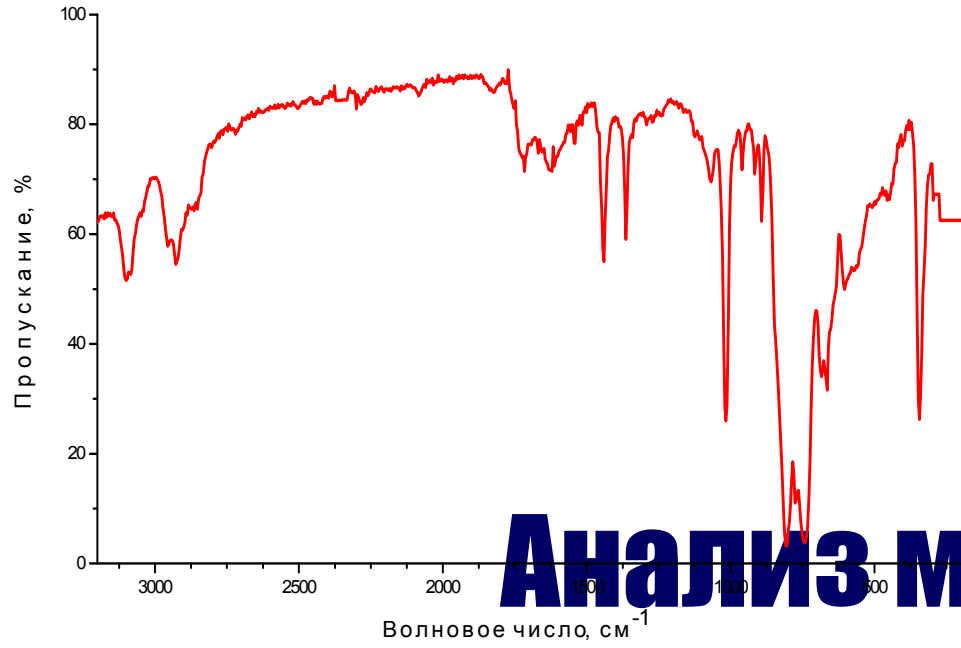


Рис. 5. ИК - спектр образца Cp_4Zr в KBr

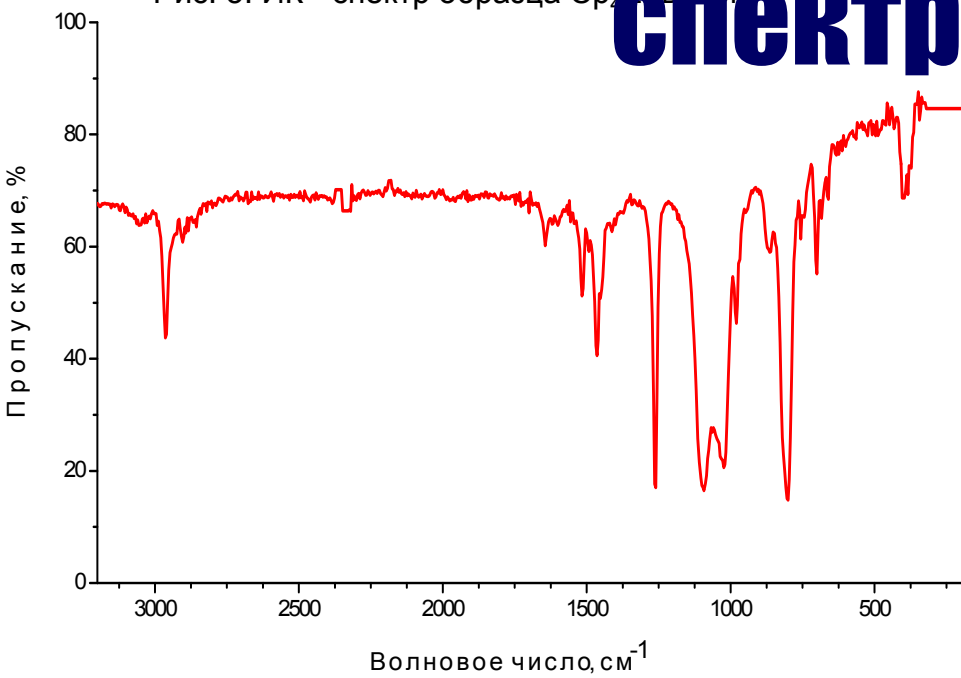


Рис. 6. ИК - спектр образца $[\text{Cp}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в KBr

Анализ методом ИК спектроскопии

Соотнесение частот		Полосы поглощения			
		Cp_4Zr		$[\text{Cp}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	
		экспериментальные данные	литературные данные	экспериментальные данные	литературные данные
$\eta^1 - \text{Cp}$		750	745	—	—
	валентные колебания C-H	2928	2800 - 3000	2964	—
$\eta^5 - \text{Cp}$	неплоские деформационные колебания Cp	810	820	800	—
	деформационные колебания Cp	1016	1010	1024	—
	пульсация кольца	1068	1100 ,	—	—
	валентные колебания C-H	3100	3100	3072	—
$(\text{C}_6\text{F}_5)^-$		—	—	1644, 1516, 1464, 1260, 1092 , 980, 756, 684	1645, 1515, 1462, 1276, 1086 , 978, 756, 684
$[\text{Ph}_3\text{C}]^+$		—	—	—	1584, 1358, 704

Анализ методом ^1H -ЯМР-спектроскопии

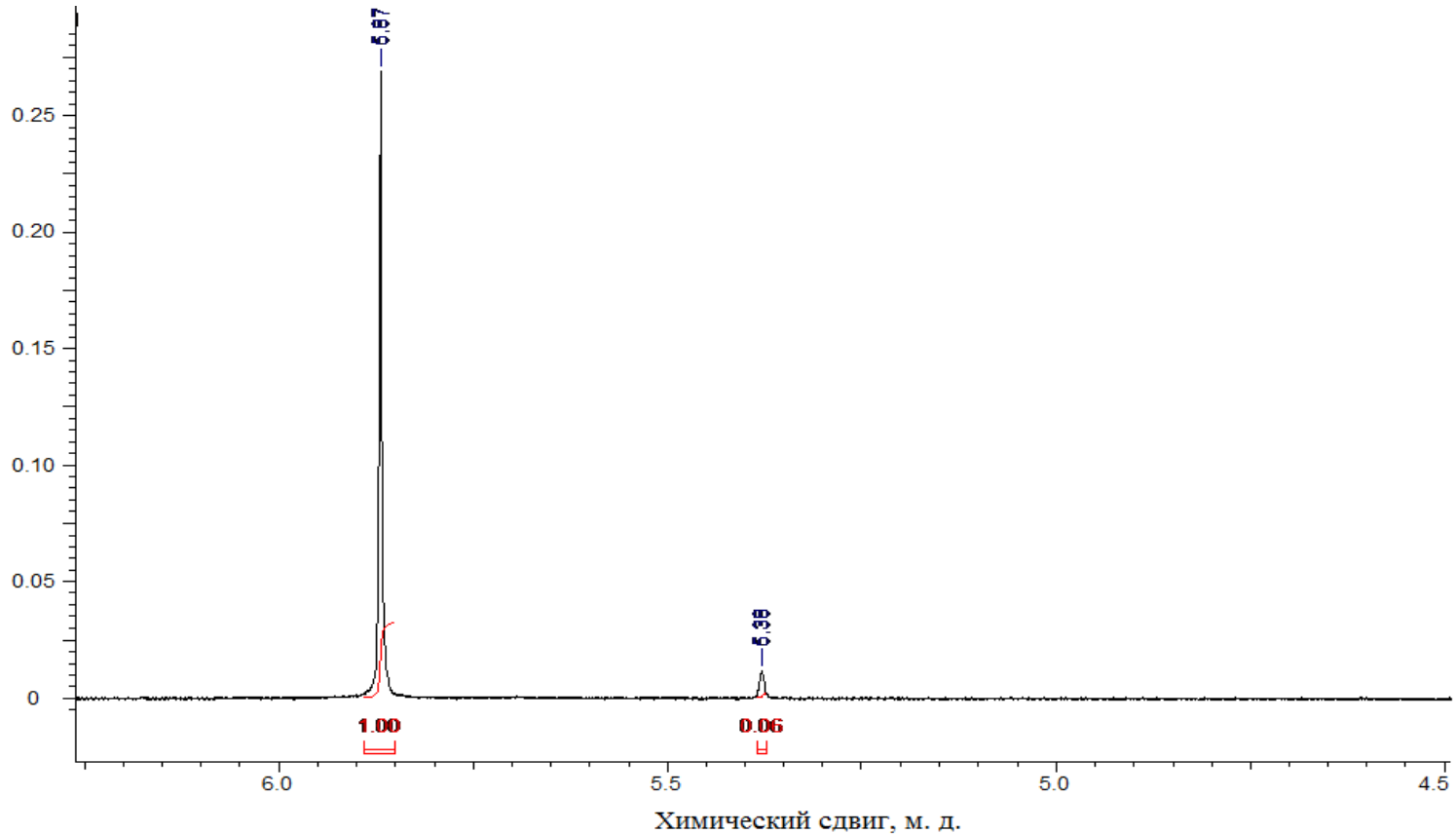


Рис 4. ЯМР-спектр $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в дейтерированном толуоле (толуол – d^8)

1. Все три Cr-кольца в $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ имеют один тип координации и эквивалентны
2. Из интегральной интенсивности пиков следует, что примесь Cr_4Zr составляет не более 4,5 %
3. Сдвиг в область слабых полей объясняет кислотность протонов $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, что подтверждает наличие у катиона $[\text{Cr}_3\text{Zr}]^+$ кислотных свойств по Льюису более 6 сильных, чем у Cr_4Zr

Анализ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра

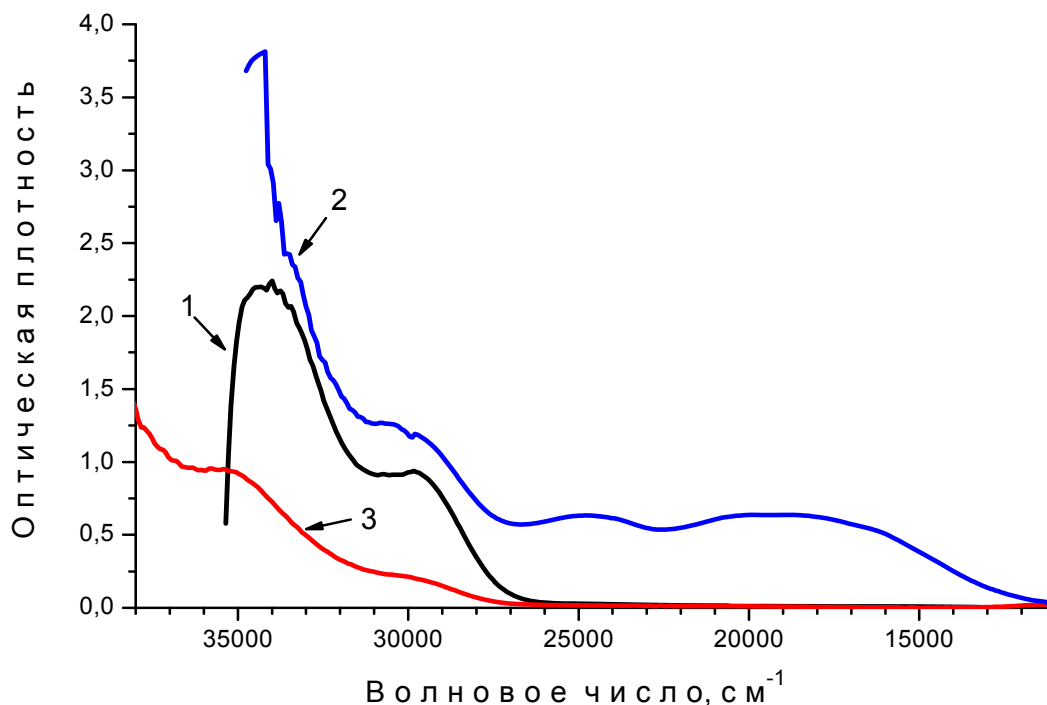


Рис 6. УФ-спектры Cr_2ZrCl_2 (1) в толуоле относительно толуола, $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в толуоле (2) относительно толуола и Cr_4Zr (3) в МТБЭ относительно МТБЭ.

- Для Cr_2ZrCl_2 и Cr_4Zr наблюдается гипсохромный сдвиг при увеличении числа цикlopентадиенильных колец. Данную закономерность можно объяснить акцепторными свойствами центрального атома.
- Для $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ наблюдается bathochромный сдвиг, так как анион $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ является сильным основанием Льюиса
- Планируется анализ полученных результатов с применением квантовохимических методов (DFT – расчетов).

Анализ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра

Закон Бэра:

$$A = \epsilon l c$$

Молярный коэффициент поглощения при $\tilde{\nu}=29440 \text{ см}^{-1}$
 $\epsilon = (128 \pm 4) \text{ 1/моль} \cdot \text{см}$

Молярный коэффициент поглощения при $\tilde{\nu}=34720 \text{ см}^{-1}$
 $\epsilon = (708 \pm 97) \text{ 1/моль} \cdot \text{см}$

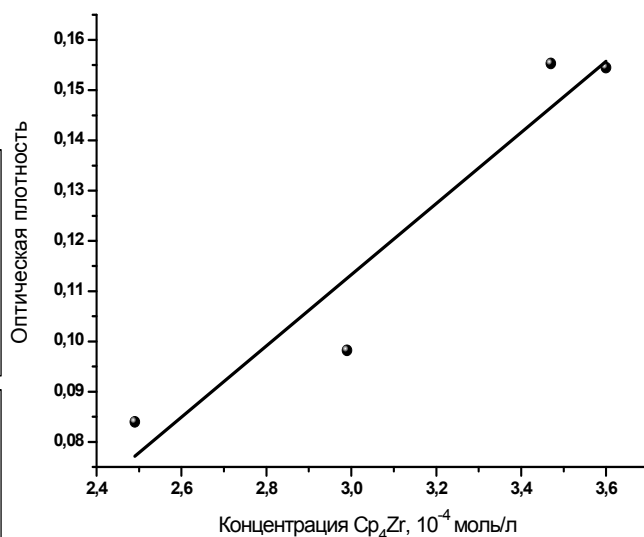


Рис 11. Зависимость оптической плотности раствора Cr_4Zr от его концентрации при $\tilde{\nu} = 34720 \text{ см}^{-1}$

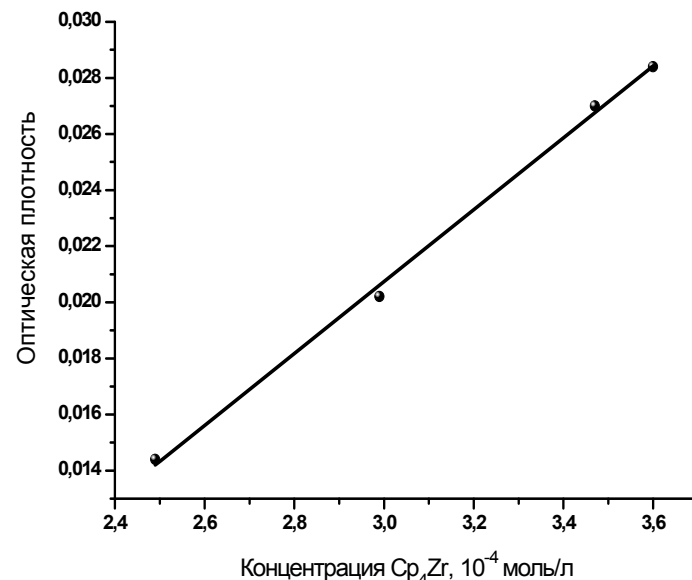


Рис 10. Зависимость оптической плотности раствора Cr_4Zr от его концентрации при $\tilde{\nu}=29440 \text{ см}^{-1}$

Образец	Растворитель	$\tilde{\nu}$, см^{-1}	Литературные данные $\tilde{\nu}$	ϵ , $1/\text{моль} \cdot \text{см}$	Литературные данные ϵ
Cr_2ZrCl_2	Толуол	29840	30100 [1]	961,6	950 [1]
		34320	34500 [1]	2255,2	
$[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	Толуол	31000		332,4	
		24680	23529 [2]		
		17640			
Cr_4Zr	МТБЭ	34720	35715 [3]	708	
		29440	31250 [3]	128	

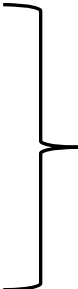
1. G.V. Loukova, V.A. Smirnov // Chemical Physics Letters 329 (2000) 437-442

2. M. Alvaro, H. Garcia, A. Sanjuan, M. Espla // Applied Catalysis A: General, 1998, V. 175, Iss. 1–2, P. 105–112

3. Г. В. Лукова, В.П. Васильев, А.А. Милов, И.В. Седов, В.А. Смирнов, Л.Н. Руссиян, П.Е. Матковский // Доклады Академии Наук, 2010, т. 434, № 5, С. 648

Методы определения циркония

- Комплексонометрическое титрование
- Фотометрический
- Кинетический
- Амперометрическое титрование



ГОСТ 25278.10-82. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения циркония.

Определение концентрации Zr в $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в растворе толуола комплексометрическим титрованием

Реагенты:

ЭДТА, 0,01 М стандартный раствор.

Ксиленоловый оранжевый.

Серная кислота, H_2SO_4 , концентрированная.

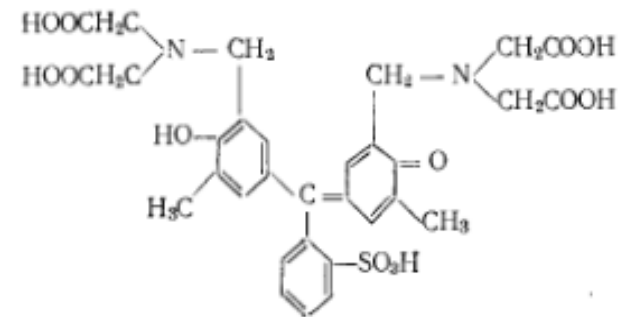


Рис. Ксиленоловый оранжевый

Номер пробы	Объём пробы, мл	Объём раствора ЭДТА, мл	Концентрация $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, моль/л	Среднее значение концентрации, моль/л
1	0,3	3,52	0,1173	0,1167
2	0,3	3,48	0,1160	
3	0,3	3,50	0,1167	

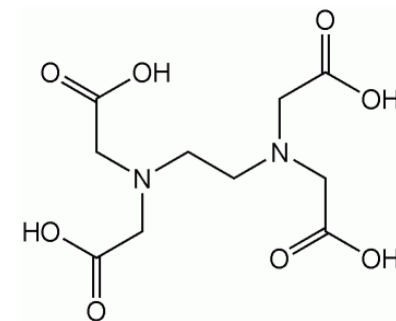
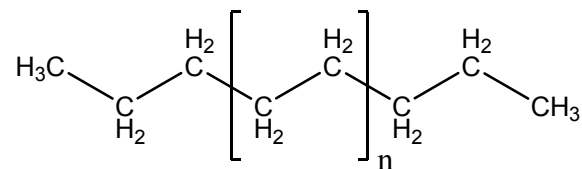


Рис. Этилендиаминтетрауксусная кислота

Концентрация циркония составляет $(0,116 \pm 0,002)$ моль/л

Получение полиэтилена

t, мин	Расход этилена		T, °C	t, мин	Расход этилена	
	ΣΔm, г	T, °C			ΣΔm, г	T, °C
0	0	60	20,0	4,0	59	
2,5	0,8	59	30,0	4,5	59	
5,0	2,0	60,5	40,0	4,9	58,5	
10,0	2,8	60,5	50,0	5,2	58	
15,0	3,4	58,0	60,0	5,5	58	



Производительность системы составляет 644,2 г / (г Zr × ч)

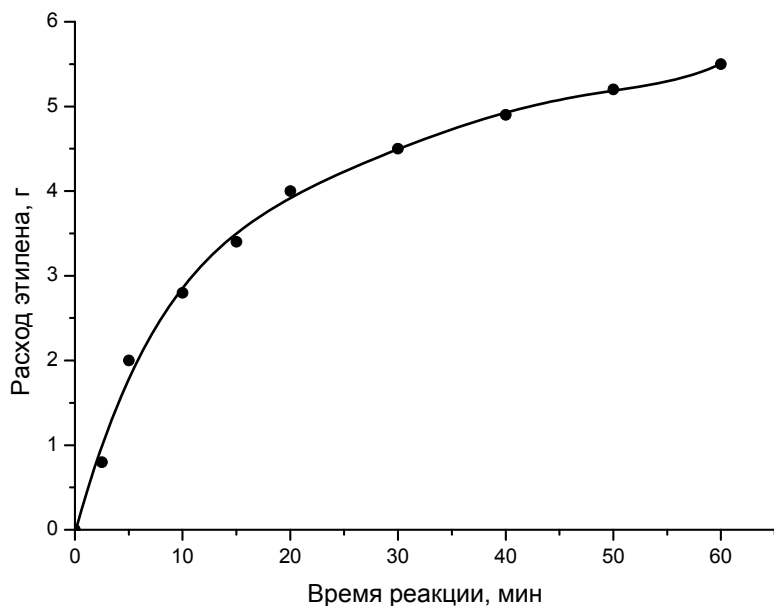
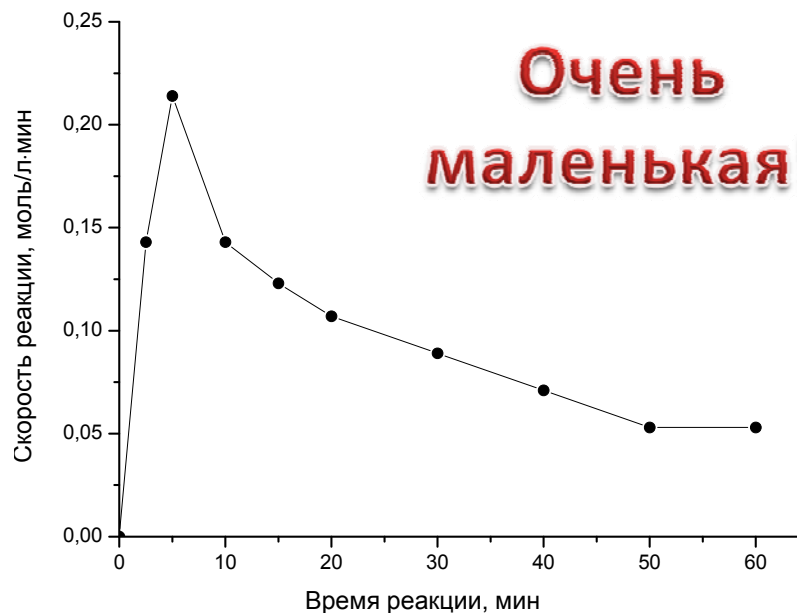


Рис. Зависимость расходования этилена в процессе полимеризации от времени при 60°C, давлении этилена 6 атм. и мольном соотношении Al/Zr = 107.



Очень маленькая!

Рис. Кривая активности каталитической системы $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ – ТИБА при 60°C, давлении этилена 6 атм. и мольном соотношении Al/Zr = 107.

ИК анализ полиэтилена

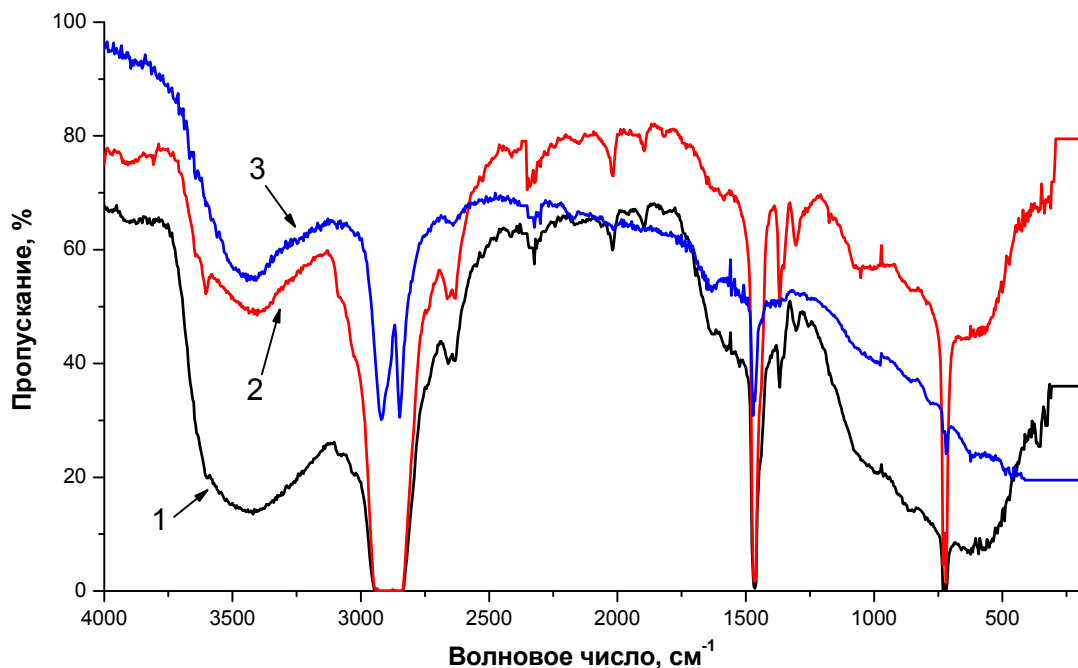


Рис. ИК спектр полиэтиленов, полученных: 1 – с применением $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в плёнке 0,07 мм; 2 – промышленный в плёнке 0,07 мм; 3 – с применением $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в NaCl

Вывод: полученный полиэтилен имеет линейную структуру.

Соотнесение частот	Полосы поглощения	
	экспериментальные данные	литературные данные
Примесь воды	3452, 1616	3450, 1600
Антисимметричные валентные колебания – CH_2-	2920	2940 – 2915
Симметричные валентные колебания – CH_2-	2848	2860 – 2840
Антисимметричные валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ в CO_2 (примесь из атмосферы)	2324	2360-2325
Асимметричные деформационные (ножничные) колебания – CH_2-	1468	1470
Асимметричные деформационные колебания – CH_3	1464	1460
Деформационные (маятниковые скелетные) колебания – CH_2-	732, 720	732, 720

Выводы

- Разработан метод получения трис(циклопентадиенил)цирконий (перфторфенил)бората обменной реакцией между Cr_4Zr и $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.
- Методом ИК-спектроскопии впервые проведено исследование $[\text{Cr}_3\text{Zr}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.
- Определён молярный коэффициент поглощения для Cr_4Zr в ультрафиолетовой области спектра, что позволяет применять полученное значение ε для точных определений концентрации этого вещества в целях ускорения синтеза каталитических систем на его основе.
- Методом ^1H -ЯМР-спектроскопии обнаружена эквивалентность циклопентадиенильных колец в $[\text{Cr}_3\text{Zr}]^+$.

**СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ**