

УДК 541.64:541(313.2 + 258.31)

**ОКСОХИНОЛИНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ  $ZrOx_nCl_{4-n}$  КАК КАТАЛИЗАТОРЫ  
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

© 2013 г.

**И.В. Седов, Ю.И. Злобинский, В.Д. Махаев,  
Л.А. Петрова, Л.П. Васильева**

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

isedov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 07.11.2012

Показано, что 8-оксихинолинаты циркония состава  $ZrOx_nCl_{4-n}$  могут быть получены механохимическим методом с использованием в качестве исходных веществ тетрахлорида циркония и оксихинолината натрия. Система  $ZrOx_nCl_{4-n} - Et_{1.5}AlCl_{1.5}$  обладает умеренной каталитической активностью и высокой селективностью в процессе олигомеризации этилена. Активность системы симбатна числу хелатных лигандов, входящих в состав циркониевого прекатализатора. Установлено, что система  $ZrOx_nCl_{4-n} -$  полиметилалюмоксан проявляет слабую каталитическую активность в реакции полимеризации этилена. Предложено объяснение наблюдавшихся явлений.

*Ключевые слова:* этилен, олигомеризация, цирконий, 8-оксихинолилат.

**Введение**

Впервые реакцию каталитической олигомеризации этилена под действием металлоорганических соединений наблюдал К. Циглер [1, 2], что вызвало большой интерес к работам в данной области и дальнейшему открытию катализаторов полимеризации олефинов на основе соединений переходных металлов (катализаторов Циглера – Натта) [3].

В настоящее время известно множество катализаторов олигомеризации этилена на основе комплексов переходных металлов, в том числе IV и VIII групп. Наиболее эффективными из них являются катализаторы на основе металлоорганических соединений, включающих гетероатомсодержащие хелатные лиганды. Примерами такого типа катализаторов являются карбоксилаты металлов, феноксииминовые, пиридиновые и некоторые другие комплексы, содержащие атомы кислорода и азота [4].

В большинстве случаев подобные соединения сложны и их синтез довольно трудоемкий, однако существуют лиганды (к примеру карбоксилатные) [5], которые обладают хелатирующими свойствами и в то же время не требуют трудоемких синтетических процедур. Одними из таких лигандов являются производные 8-оксихинолина, которые давно используются в аналитической химии переходных металлов (в частности циркония) для выделения и количественного гравиметрического определения последних. Реакции, проходящие в растворах между 8-оксихинолином и хлоридами циркония и титана, хорошо изучены и описаны в работах

Фрейзера с сотр. [6–8]. Структура образующихся при этом соединений описана, в том числе методом РСА [9]. В последние годы открыто новое удивительное свойство оксихинолилатов металлов – некоторые из этих соединений (к примеру комплексы алюминия, циркония и др.) могут быть использованы в качестве материалов для изготовления органических светодиодов [10]. Было показано также, что оксихинолилатные производные алюминия могут образовывать полимерные структуры, подобные структуре полиалкилалюмоксанов [11].

Авторами работы [12] было показано, что бис(8-оксихинолинолато)цирконийдихлорид ( $Ox_2ZrCl_2$ ) в сочетании с диэтилалюминийхлоридом в среде хлорбензола является катализатором олигомеризации этилена и обладает умеренной активностью. В работах [13, 14] проведены исследования по изучению полимеризации этилена под действием несимметричных комплексов металлов 4 группы с замещенными оксихинолилатными лигандами. Однако данные соединения показали низкую активность в сочетании со многими известными на сегодняшний день активаторами.

Цель настоящего исследования – нахождение простых и доступных методов синтеза различных комплексов циркония, содержащих оксихинолилатные лиганды, и изучение возможности их использования в процессах полимеризации и олигомеризации этилена. Основная задача исследования заключалась в рассмотрении возможности использования соединений Zr, содержащих одновременно 3 или 4 стерически затрудненных лиганда ( $ZrOx_3Cl$ ,  $Ox_4Zr$ ), в про-

цессах полимеризации и олигомеризации этилена и изучении упомянутых процессов под действием каталитических систем, включающих указанные соединения.

### Экспериментальная часть

Хлорид циркония технический, с содержанием основного вещества более 95%, использовали без дополнительной очистки. Отсутствие примесей воды определяли методом ИК-спектроскопии.

8-Оксохинолилат натрия ( $OxNa$ ) получали действием раствора эквивалентного количества метилата натрия в метаноле на 8-оксохинолин (товарный, чистота > 99%).

Алюминийорганические соединения ( $Et_3Al_2Cl_3$ ,  $EtAlCl_2$ , полиметилалюмоксан (MAO), Aldrich, Fluka) использовали в виде разбавленных (1–2 моль/л) растворов в толуоле без дополнительной очистки.

Толуол марки «ос. ч.» выдерживали вначале над молекулярными ситами марки  $5\text{\AA}$  и над натриевой проволокой, затем кипятили с обратным холодильником в присутствии бензофенона и перегоняли. Хранили над натриевой проволокой.

Механическую обработку смесей  $ZrCl_4$  с  $OxNa$  проводили с использованием эксцентриковой вибрационной мельницы с рабочей частотой 12 Гц и амплитудой 11 мм, в реакторах из нержавеющей стали объемом  $\sim 85\text{ см}^3$ . В качестве активирующей насадки использовали стальные шары (20 шт.) диаметром 12.3 мм и общей массой  $\sim 150\text{ г}$ .

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 ( $CuK_\alpha$ -излучение). ИК-спектры веществ регистрировали на спектрофотометрах UR-20 в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  и Specord M-80IR в диапазоне  $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Образцы для исследований готовили в виде суспензий в вазелиновом масле (капиллярный слой между пластинками KBr) или в виде таблеток (2–3 мг вещества в смеси с 0.3 г KBr). Термические исследования проводили на приборе Derivatograph Q-1500M в температурном интервале  $20\text{--}400^\circ\text{C}$ , скорость нагревания  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , масса образца  $\sim 60\text{ мг}$ .

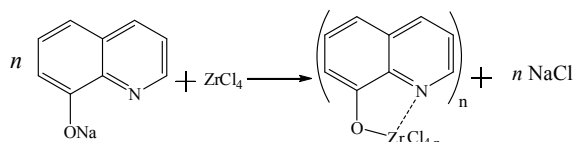
Полимеризацию и олигомеризацию этилена проводили на установке УВД-6П-150 в реакторе объемом 1 л из нержавеющей стали 1X18Н9Т, промытом ацетоном и толуолом и отвакуумированном в течение 1 ч при  $60^\circ\text{C}$ . В реактор загружали растворитель, желаемую температуру поддерживали с помощью термостата. Затем подавали этилен до достижения заданного давления, после чего в реактор с помощью шприца последовательно добавляли растворы сокатали-

заторов. Реакцию проводили при постоянном перемешивании реакционной смеси в изотермических и изобарических условиях.

Газохроматографические исследования газовых смесей проводили на приборе ЛХМ-80 с катарометром на колонке Полисорб-1 (длина 3 м, диаметр 2 мм, размер частиц 200–250 мкм); температурный режим – изотерма  $100^\circ\text{C}$  5 мин, далее нагрев до  $250^\circ\text{C}$  со скоростью  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Жидкие смеси анализировали на приборе ЛХМ-2000 с ДИП на колонке с 3% Dextsil 300, нанесенным на Chromaton W-AW (длина 1 м, диаметр 2 мм, размер частиц 80 мкм), температурный режим – изотерма  $45^\circ\text{C}$  2 мин, далее нагрев от 45 до  $250^\circ\text{C}$  со скоростью  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

### Результаты и их обсуждение

**Синтез 8-оксохинолинов циркония.** На первом этапе работы нами был синтезирован ряд 8-оксохинолиновых производных циркония с общей формулой  $ZrO_xCl_{4-n}$ , где  $n = 1\text{--}4$ . Синтез подобных производных по реакции 8-оксохинолина и хлорида циркония в растворе толуола достаточно трудоемок и проходит с низким выходом [7]. В то же время известно, что ряд солеобразных соединений легко реагируют с хлоридами металлов под действием механохимической активации [15]. Исходя из этого, нами было высказано предположение о возможности получения искомого соединения механохимическим методом:



Смеси твердых исходных реагентов (8-оксохинолината натрия и тетрахлорида циркония) в мольных соотношениях 1.1:1, 2.2:1, 3.3:1 и 4.3:1 подвергались механохимической активации в вибрационной мельнице в течение 2 ч. Полученный продукт в смеси с образующимся хлоридом натрия использовали без дополнительной очистки. Загрузку и разгрузку реактора, отбор навесок комплексов проводили в сухом боксе в атмосфере аргона или азота.

Все полученные соединения имеют различную окраску. В ряду соединений с содержанием 8-оксохинолиновых лигандов от 1 до 4 она, соответственно, изменяется: лимонно-желтая, оранжевая, оранжево-красная, зеленая. Рентгенофазовый анализ смесей продуктов реакции показал присутствие хлорида натрия, причем его выход увеличивается с повышением мольного соотношения реагентов (рис. 1, рефлексы,

Таблица 1

**Результаты изучения олигомеризации этилена под действием каталитических систем  
ZrO<sub>x</sub>Cl<sub>4-n</sub> – Et<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub> в растворе толуола (200 мл) при температуре 80°C и давлении 1 МПа**

Опыт №	Катализатор	Концентрация катализатора, ×10 <sup>4</sup> моль/л	Концентрация Et <sub>1.5</sub> AlCl <sub>1.5</sub> , ×10 <sup>2</sup> моль/л	Мольное соотношение Al/Zr	Активность катализатора, г/г Zr в час
1	O <sub>x</sub> ZrCl <sub>3</sub>	3	2.5	83	170
2	O <sub>x2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	3	2.5	83	187
3	O <sub>x3</sub> ZrCl	3	2.5	83	825
4	O <sub>x4</sub> Zr	3	2.5	83	1375
5	O <sub>x7</sub> ZrCl <sub>2</sub>	9	2.5	28	128
6	O <sub>x2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	9	2.5 + MAO (4)	100	256

соответствующие  $2\theta = 31.75, 45.5, 56.5, 75.35$ ). С увеличением соотношения исходных реагентов также наблюдается заметная аморфизация образующегося продукта. Это объясняется увеличением количества органических лигандов в молекуле соединения. Как следует из данных термического анализа (ДТА), при нагревании реакционной смеси после механохимической активации значительных тепловых эффектов не наблюдается, что также служит доказательством полного прохождения реакции. В ИК-спектрах полученных соединений присутствуют полосы, характерные для 8-оксихинолина и его производных, однако различная интенсивность полос в области 1608, 1576, 1420, 1108, 1004, 804, 788 и 616 см<sup>-1</sup> и их различное соотношение [ср. полосы 804 см<sup>-1</sup> (характерной для оксихинолината натрия) и 788 см<sup>-1</sup> (наблюдаемой только в продукте реакции)] указывают на различный состав и строение полученных соединений.

*Олигомеризация этилена под действием каталитических систем ZrO<sub>x</sub>Cl<sub>4-n</sub> – Et<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub>.* Условия реакций олигомеризации этилена под действием каталитических систем ZrO<sub>x</sub>Cl<sub>4-n</sub> – Et<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub> и полученные значения активности катализаторов приведены в табл. 1.

Полученные данные показывают, что скорость реакции возрастает с ростом числа хелатных лигандов в молекуле катализатора (рис. 2). Данная зависимость согласуется с предположением, высказанным ранее на примере Sr<sub>4</sub>Zr, о связи стерических факторов с активностью катализатора. По нашему мнению, подобная зависимость может быть объяснена возможностью переноса одного или нескольких лигандов на атом алюминия в процессе образования активного центра. Это способствует оптимизации полярности активного центра и его стереоконфигурации.

Из данных табл. 1 видно, что активность каталитической системы возрастает с ростом мольного соотношения Al / Zr.

Состав продуктов олигомеризации определяли методом ГЖХ-анализа газовой фазы, ото-

бранной из реактора в условиях процесса и ГЖХ-анализа жидкой фазы с последующим составлением материального баланса процесса. Установлено, что селективность слабо зависит от природы циркониевого катализатора. Основными продуктами реакции (около 95%) являются бутен и гексен в соотношении ~ 2:1 по сумме всех изомеров. В продуктах реакции также найдены алкены с длиной цепи C<sub>8</sub> – C<sub>14</sub>. Их суммарная доля в продуктах реакции не превышает 5%.

*Алкилирование толуола этиленом под действием систем ZrO<sub>x</sub>Cl<sub>4-n</sub> – EtAlCl<sub>2</sub>.* При попытке смены сокатализатора в вышерассмотренной системе на EtAlCl<sub>2</sub> нами был обнаружен интересный факт: в продуктах реакции не было найдено олефинов, являющихся продуктами олигомеризации этилена. Оказалось, что продуктом реакции в этом случае является смесь изомеров метилэтилбензолов, образующихся из этилена и растворителя (толуола).

Данный факт, по-видимому, связан с тем, что этилалюминийдихлорид имеет большую кислотность (по Льюису) по сравнению с сесквиэтилалюминийхлоридом, при использовании которого нами были получены олигомеры этилена.

В данной реакции, так же как и в предыдущем случае, нами были испытаны все синтезированные производные циркония. Условия реакций были одинаковы: растворитель – толуол (200 мл), температура 80°C, давление этилена 1 МПа, [O<sub>x</sub>Cl<sub>4-n</sub>Zr] = 3×10<sup>-4</sup> моль/л, [EtAlCl<sub>2</sub>] = 2.5×10<sup>-2</sup> моль/л. Результаты кинетических измерений приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, в данном случае наблюдается подобная рассмотренной ранее для случая олигомеризации этилена под действием систем ZrO<sub>x</sub>Cl<sub>4-n</sub> – Et<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub> зависимость активности катализатора от количества содержащихся в нем хелатных лигандов. Подобная корреляция может быть обусловлена тем, что активные центры в обеих каталитических системах имеют сходную природу, и влияние поляр-

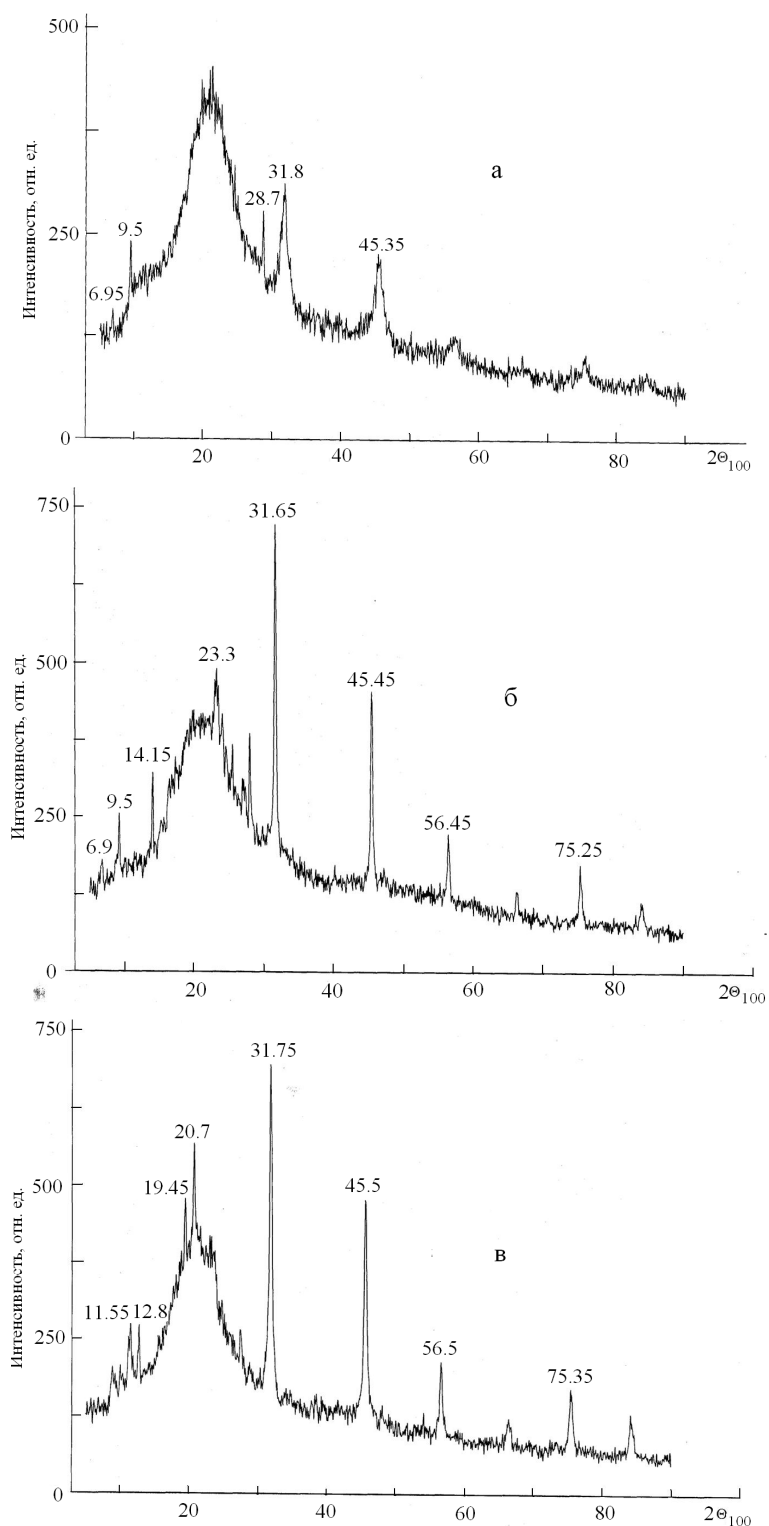


Рис. 1. Дифрактограммы смесей  $ZrCl_4 - O_xNa$  после механической активации. Соотношение  $O_xNa / ZrCl_4 = 1.1$  (а), 3.3 (б), 4.3 (в)

ности и стерической конфигурации предшественника катализатора сказывается на них одинаково. Более того, зависимость количества хелатных лигандов – активность и в том, и в другом случае близка к линейной.

*Полимеризация этилена под действием систем  $ZrO_xCl_{4-n} - MAO$ . При использовании в*

каталитических системах на основе  $ZrO_xCl_{4-n}$  в качестве сокатализатора полиметилалюмоксана во всех случаях нами был получен полиэтилен в качестве единственного продукта. Данная система обладает низкой активностью ( $\sim 50$  г ПЭ/г Zr в час), но при этом отличается большим временем жизни. В случае добавления к рассматриваемой системе сесквиэтилалюминийхлорида

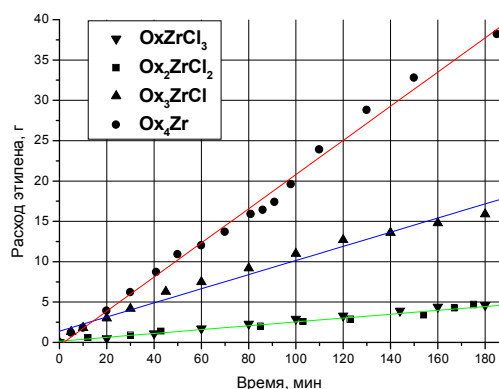


Рис. 2. Влияние состава комплекса Zr на скорость олигомеризации этилена под действием каталитических систем  $Ox_nZrCl_{4-n} - Et_{1.5}AlCl_{1.5}$

было отмечено, что процессы полимеризации и олигомеризации идут параллельно, причем это не влияет на скорости того и другого процесса. Это дает основания полагать, что активные центры полимеризации и олигомеризации имеют различную структуру и взаимно независимы, поскольку в данном случае низкая скорость одного из процессов существенно не влияет на концентрацию катализатора.

### Заключение

В результате проведенных исследований показано, что 8-оксихинолинаты циркония состава  $ZrOx_nCl_{4-n}$  могут быть получены механохимическим методом с использованием в качестве исходных веществ тетрахлорида циркония и оксихинолината натрия. Полученные соединения охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Показано, что система  $ZrOx_nCl_{4-n} - Et_{1.5}AlCl_{1.5}$  обладает умеренной каталитической активностью и высокой селективностью в процессе олигомеризации этилена. Активность системы симбатна числу хелатных лигандов, входящих в состав циркониевого прекатализатора. Это может быть объяснено возможностью переноса одного или нескольких лигандов на атом алюминия в процессе образования активного центра, что способствует оптимизации полярности активного центра и его стереоконфигурации. Установлено, что система  $ZrOx_nCl_{4-n} - EtAlCl_2$  проявляет каталитическую активность в процессе алкилирования толуола этиленом. В данном случае наблюдается аналогичная предыдущей симбатная зависимость «число лигандов – активность». Это дает основания полагать, что активные центры в вышеописанных системах имеют сходное строение. Система  $ZrOx_nCl_{4-n} - MAO$  проявляет слабую каталитическую активность в реакции полимеризации этилена. Замечено, что процессы полимеризации и олигомеризации этилена могут идти параллельно и независи-

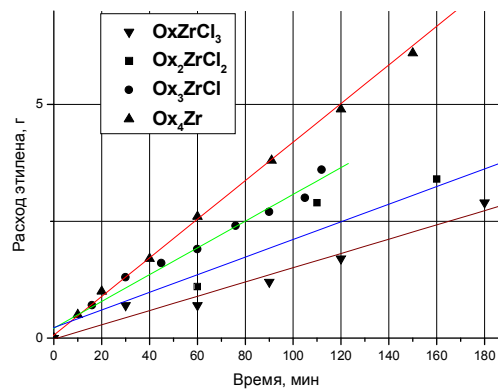


Рис. 3. Влияние состава комплекса Zr на скорость алкилирования толуола этиленом под действием каталитических систем  $Ox_nZrCl_{4-n} - EtAlCl_2$

мо, что говорит о принципиальной разнице в строении активных центров, под действием которых протекают данные процессы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» (Государственный контракт 16.552.11.7072) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (соглашения №№ 14.В37.21.0254, 14.В37.21.2039).*

### Список литературы

- Ziegler K., Gellert H.G. // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1950. V. 567. P. 195–203.
- Ziegler K., Gellert H.G., Martin H., Nagel K., Schneider J. // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1954. V. 589. P. 91–121.
- Wilke G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 5000–5008.
- Брыляков К.П. // Усп. хим. 2007. Т. 76. С. 279.
- Седов И.В., Махаев В.Д., Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Яруллин Р.С., Винс В.В. Карбоксилаты непереходных и переходных металлов – получение, свойства и применение. Препринт. Черноголовка: РИО ИПХФ РАН. 2006. 39 с.
- Frazer M.J., Goffar Z. // J. Chem. Soc. A. 1966. P. 544–549.
- Frazer M.J., Rimmer B. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 69–74.
- Frazer M.J., Rimmer B. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 2273–2275.
- Lewis D.F., Fay R.C. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1974. P. 1046–1047.
- Tang C.W., VanSlyke S.A. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. P. 913–915.
- Bae C., Lee S., Choi S.-Y., Kwag G. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 7911–7917.
- Qian M.X., Wang M., Wang H., He R. // Chinese Chem. Lett. 2002. V. 13. № 9. P. 843–844.
- Bei X., Swenson D.C., Jordan R.F. // Organometallics. 1997. V. 16. P. 3282–3302.
- Tsukahara T., Swenson D.C., Jordan R.F. // Organometallics. 1997. V. 16. P. 3303–3313.
- Петрова Л.А., Борисов А.П., Алешин В.В., Махаев В.Д. // Журн. неорг. химии. 2000. Т. 45. № 3. С. 390–394.

**QUINOLINOLATE COMPLEXES  $ZrO_{x_n}Cl_{4-n}$  AS ETHYLENE OLIGOMERIZATION CATALYSTS**

*I.V. Sedov, Yu.I. Zlobinsky, V.D. Makhaev, L.A. Petrova, L.P. Vasil'eva*

It has been shown that 8-quinolinolate zirconium complexes  $ZrO_{x_n}Cl_{4-n}$  can be synthesized by the mechanochemical method using zirconium tetrachloride and sodium quinolinolate as starting materials. The  $ZrO_{x_n}Cl_{4-n} - Et_{1.5}AlCl_{1.5}$  system exhibits a moderate catalytic activity and high selectivity in ethylene oligomerization. The system activity increases symbatically with the number of chelating ligands in the zirconium precursor. The  $ZrO_{x_n}Cl_{4-n}$  - polymethylalumoxane system exhibits a negligible catalytic activity in ethylene polymerization. An explanation of the phenomena observed is proposed.

*Keywords:* ethylene, oligomerization, zirconium, 8-quinolinolate.