

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ +3 И +5 НА ОСНОВЕ ТЕТРААРИЛДИОКСОЛАНДИМЕТАНОЛА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА.

Колосов Н.А. (докладчик), Курмаев Д.А., Сорочкина К.Р.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, лаборатория химии высоких давлений

Все эксперименты были выполнены в атмосфере аргона по технологии Шленка. Схема синтеза комплексов ванадия +3 и +5 на основе (4 R, 5 R) - 2, 2- диметил - $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафенил) - 1,3 - диоксолан - 4,5- диметанола приведена на рисунке 1. Состав полученных координационных соединений и их строение подтверждены данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектрами ЭПР. Все исследуемые комплексы очень чувствительны к влаге и кислороду, в большей степени это относится к соединениям ванадия +3, которые даже в кристаллическом состоянии способны превращаться в производные оксованадия +5.

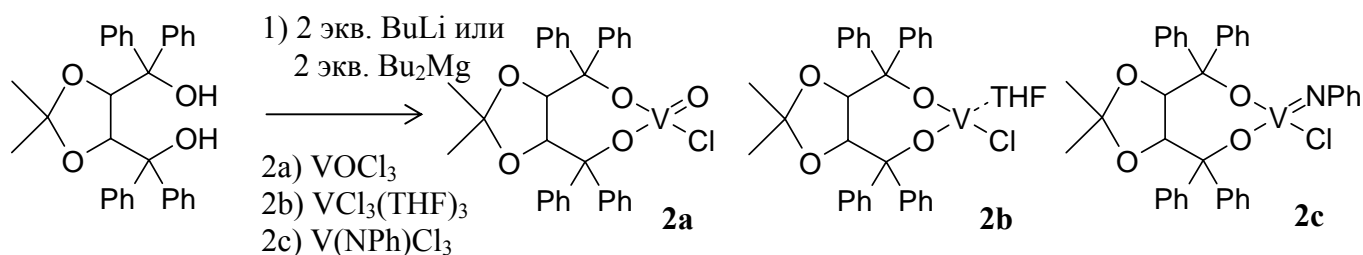


Рисунок 1. Схема синтеза ванадиевых пре-катализаторов.

Полимеризационные эксперименты проводили в толуоле при 30⁰С, а избыточное давление мономера составляло 1,7 атмосферы. Было выяснено, что наиболее эффективным активатором для таких ванадий содержащих систем является диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) (только комплекс **2a**, содержащий 2 эквивалента хлорида лития в присутствии 1000 избытком метилалюмоксана (MAO) проявил активность 313 кг ПЭ/(моль V * атм * час)). Активность тадолятов ванадия +3 **2b**, активированных MAO, уступает производным ванадия +5. Эта тенденция становится еще более заметной при сравнении комплексов, активированных ДЭАХ. Так, значение активности системы, содержащий комплекс ванадия +5, хлорид лития и ДЭАХ, возрастает до 583 кг ПЭ/(моль V * атм * час). Введение в структуру тадольного комплекса фенилимидо группы **2c** приводит к падению активности по сравнению с оксо- аналогом. Использование метилового эфира трихлоруксусной кислоты (МТХА) в качестве реактиватора позволяет увеличить активность ванадиевых систем примерно в 2 раза (для комплекса **2a** при добавлении 500 экв. ДЭАХ и 300 экв. МТХА она составила 1027 кг ПЭ/(моль V * атм * час)).