

УДК 541(64+183.12)

**О ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ
ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ С СОЕДИНЕНИЯМИ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Кузаев А. И., Помогайло А. Д., Мамбетов У. А.

Синтезированы и охарактеризованы продукты взаимодействия MCl_n ($TiCl_4$, VCl_4 и $VOCl_3$) с оксигидросорбированными иониловым спиртом (степень оксигидросорбирования $n=5$), дикарбонатом пентаэритрита ($n=20$) и ангидросорбитом лауриновой кислоты ($n_1+n_2+n_3=20$). Взаимодействие в этих системах сопровождается деструктивными процессами, глубина которых определяется природой олигомерного лиганда, количеством и природой связанного MCl_n . Высказаны предположения о природе низкомолекулярных продуктов. Широкий фракционный состав продуктов свидетельствует о различном типе разрывов олигомерных молекул.

Комплексные соединения оксигидросорбированных одно- и многоатомных спиртов, карбоновых кислот и их ангидросорбитов (L) с соединениями переходных металлов $TiCl_4$, VCl_4 , $VOCl_3(MCl_n)$ являются компонентами металлокомплексных катализитических систем полимеризации олефинов [1]. В таких модифицированных системах наблюдается стационарный характер полимеризации этилена. В свою очередь характер формирования и дезактивации активных центров определяется природой связи MC^I с олигомерным носителем.

Лиганды такого типа являются полидентатными и включают различные реакционные центры: концевые гидроксильные и эфирные группы оксигидросорбированных звеньев, а также карбонильные группы в оксигидросорбированных кислотах и их ангидросорбитах [2, 3].

Ранее мы обнаружили [4], что олигомерные полииоксигидросорбившиеся гликоли (ПЭГ) с $\bar{M}_n=265-19\,800$ при взаимодействии с MCl_n претерпевают значительные деструктивные превращения. При этом характер их определяется молекулярной массой исходного ПЭГ и природой MX_n .

Можно было полагать, что деструктивные процессы подобного типа имеют место и в полииоксигидросорбированных фрагментах оксигидросорбированных продуктов, а образование комплексов различного типа должно оказывать определенное влияние на глубину деструкции олигомерных оксигидросорбированных фрагментов в L .

Настоящая работа посвящена изучению этих процессов.

Оксигидросорбированные эфиры ионилового спирта, дикарбоната пентаэритрита (пентаэритрит-ди(карбонат)-ди(полигликоловый) моноэфир), ангидросорбита лауриновой кислоты (ангидросорбит(монолауриновый) эфир)-три(полигликоловый) моноэфир получали контролируемым оксигидросорбированием соответствующих моно-, ди и триолов. Их очистка и характеристики были такими же, как и ранее [3]. Взаимодействие $TiCl_4$, VCl_4 или $VOCl_3$ с полученными L осуществляли смешением разбавленных растворов расчетных количеств компонентов в инертной атмосфере в среде очищенного бензола (для $TiCl_4$ или $VOCl_3$) или CCl_4 (в случае VCl_4) при интенсивном перемешивании. Выпадающие осадки отфильтровывали в инертной атмосфере, промывали растворителем для удаления несвязанных компонентов и высушивали на вакуумном фильтре. Состав получаемых продуктов устанавливали методами органического микронализа по видоизмененной методике, позволяющей загружать образцы в инертной атмосфере, с одновременным определением C, H, Cl и V или Ti. Кроме того, точность определения содержания металлов контролировали методами фотокалориметрии, а также атомно-абсорбционным не пламенным методом на приборе «Сатурн». Получена удовлетворительная, если учесть нестабильность образцов вне инертной атмосферы, сходимость результатов по этим методикам ($\pm 5,0$ вес.%). Для определения ванадия именно в таких продуктах разработан метод газовой хроматографии с использованием летучих фторированных β -дикетонатов [5, 6]. Газохроматографическое определение ванадия проводили на хроматографе «Цвет-5» с детектором по захвату электро-

нов или плазменно-ионизационным детектором; колонка с хроматоном NAWD MCS 5%-ного фторосиликонового каучука СКТФГ-50, β -дикетон — 1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметилоктан-4,6-дион.

Температуру плавления металлокомплексов определяли в запаянных капиллярах.

ИК-спектры оксиэтилированных продуктов в виде 10%-ных растворов в CCl_4 (с компенсацией), а металлокомплексов — в виде пасты в вазелиновом масле регистрировали на приборе UR-20 в области $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

ЭПР-спектры образцов, находящихся в запаянных капиллярах, снимали на радиоспектрометре «Varian E-104-A» при 77 и 295 К. Магнитную восприимчивость продуктов на основе VCl_4 измеряли на весах Фарадея.

Молекулярные массы исходных оксиэтилированных продуктов, комплексно-связанных и регенерированных (разложением металлокомплексов), определяли на гель-хроматографе фирмы «Уотерс» с рефрактометрическим детектором при 25°. Использовали три стирогелевые колонки с пористостью 200, 500 и 1000 А. Элюэнт — ТГФ, скорость его подачи 1,2 мл/мин, пробу вводили в виде 0,3–0,4%-ного раствора в ТГФ в течение 1 мин. Калибровку прибора проводили с помощью гликолов и полиоксиэтиленгликолов с узким ММР [7]. Возможность использования такой калибровки подтверждена анализом оксиэтилированного ($n=20$) ангидросорбита лауриновой кислоты (марка «твин-20», Англия), имеющего паспортное значение $M_n=1000$. Определенные нами значения $M_w=1170$, $M_n=950$. Кроме того, как будет показано ниже, расчетные значения молекулярных масс всех исходных оксиэтилированных продуктов (по привесу на стадии синтеза [3]) совпадают с экспериментальными данными ГПХ. В условиях хроматографического опыта при разложении металлокомплексов может выделяться HCl . Специальными опытами было установлено, что насыщение исходных L HCl не вызывает деструкционных процессов, как и в случае ПЭГ [4]. Было показано, что в рассматриваемых системах гель-хроматограммы воспроизводятся с точностью выбранной калибровки ($\pm 2\%$). В случае измерения параметров ММР комплексно-связанных и регенерированных оксиэтилированных соединений (разложение 5%-ным CH_3OH в бензоле) ошибка может достигать 10%, но она не влияет на интерпретацию экспериментальных результатов.

Полученная зависимость между объемом удерживания V_R и логарифмом молекулярной массы оксиэтилированных продуктов описывается уравнением $V_R = -C_1 - C_2 \lg M$ с параметрами $C_1=33$ и $C_2=5$. Обработку хроматограмм с учетом приборного уширения проводили по ранее описанной методике [7].

Олигомерные лиганды рассматриваемого типа содержат несколько типов центров (функциональных групп), способных либо к ковалентному, либо к донорно-акцепторному взаимодействию с MCl_n .

Первым актом превращений в системах L — MCl_n является образование металлоэфиров за счет концевых гидроксильных групп полиоксиэтиленовых фрагментов. Это подтверждается следующими данными: а) химическим анализом полученных продуктов (соединение 4, табл. 1); б) потерей радиоактивности при взаимодействии стехиометрических количеств MCl_n с L, меченными тритием в гидроксильной группе [3, 4]; в) исчезновением полосы поглощения ассоциированной гидроксильной группы, например в продукте взаимодействия с оксиэтилированным ангидросорбитом лауриновой кислоты (с максимумом 3420 см^{-1}) при соотношении $\text{VCl}_4 : \text{L} = 3 : 1$ (рис. 1, спектр 2).

Лишь после реакции алкоголиза в комплексообразование вовлекается карбонильная группа олигомерных лигандов (L — оксиэтилированные карбоновые кислоты либо их ангидросорбты) (соединение 5, табл. 1). Специфической особенностью ИК-спектров таких аддуктов является батохромный сдвиг полосы поглощения карбонильной группы, например в сложноэфирном фрагменте лауриновой кислоты (рис. 1, спектр 3), с 1738 до 1635 см^{-1} , свидетельствующий о ее участии в координировании. Значение $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ (103 см^{-1}), в первом приближении характеризующее донорную способность карбонильных лигандов, свидетельствует о том, что олигомерные лиганды такого типа — сравнительно сильные электронодоноры.

Наконец, лишь при мольном соотношении $\text{MCl}_n : \text{L} > (m+l)$ (m и l — число гидроксильных и карбонильных групп в молекуле L) происходит координирование MCl_n с эфирными группировками оксиэтиленовых фрагментов. По данным элементного анализа (табл. 1, соединения 1—3, 6 и 7), характерной особенностью такого процесса является присоединение одной молекулы MCl_n к цепочке, состоящей из трех оксиэтиленовых групп. В ИК-спектре таких соединений (рис. 1, спектр 4) наблюдается смещение валентных колебаний связей $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ со 1117 до 1070 см^{-1} , подтверждающее наличие координационной связи $\text{Cl}_4\text{V} \leftarrow \text{OCH}_2\text{CH}_2$ наряду с сохранением малоинтенсивной полосы некоординированной группы $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$.

Таблица 1

Характеристики продуктов взаимодействия MCl_n с полигликолевыми эфирами

Соединение, №	Состав продукта	Цвет	Найдено *, %					Вычислено, %			
			T° пл	C	H	Cl	M	C	H	Cl	M
1	$C_9H_{19}(1/3TiCl_4 \leftarrow OCH_2CH_2)_5 - O - TiCl_3$	Желтый	82–83	33,11	6,94	34,00	13,02	32,58	5,57	34,54	13,37
1'	$C_9H_{19}(1/3VCl_4 \leftarrow OCH_2CH_2)_5 - O - VCl_3$	Коричневый	65–67	31,42	5,89	35,26	14,33	31,26	5,35	35,96	14,76
2	$\left(C_5H_{11}C \begin{array}{l} \diagdown \\ O \rightarrow TiCl_4 \\ \diagup \\ OCH_2 \end{array} \right) C [CH_2(1/3TiCl_4 \leftarrow OCH_2CH_2)_8 - OTiCl_3]_2$	Желтый	74–76	26,56	4,93	38,94	14,07	26,32	4,39	39,21	14,32
3	$C_6H_8O \left(C \begin{array}{l} \diagdown \\ O \rightarrow VCl_4 \\ \diagup \\ O - C_{11}H_{23} \end{array} \right) (1/3VCl_4 \leftarrow OCH_2CH_2)_{20} - (OVCl_3)_3$	Коричневый	108–110	22,00	3,14	43,66	16,21	22,84	3,64	44,25	16,74
4	$C_6H_8O(COO_{C_{11}H_{23}})(OCH_2CH_2)_{20} - (OVCl_3)_3$	»	102–103	39,98	6,50	18,59	9,22	41,07	6,54	18,84	9,02
5	$C_6H_8O \left(C \begin{array}{l} \diagdown \\ O \rightarrow VCl_4 \\ \diagup \\ OC_{11}H_{23} \end{array} \right) (OCH_2CH_2)_{20} - (OVCl_3)_3$	»	106–107	36,24	5,42	24,21	10,33	36,85	5,88	24,44	10,80
6	$C_6H_8O \left(C \begin{array}{l} \diagdown \\ O \rightarrow TiCl_4 \\ \diagup \\ OC_{11}H_{23} \end{array} \right) (1/3TiCl_4 \leftarrow OCH_2CH_2)_{20} - (OTiCl_3)_3$	Желтый	133–135	22,48	3,44	42,96	15,07	23,45	3,74	43,09	16,07
7	$C_6H_8O \left(C \begin{array}{l} \diagdown \\ O \rightarrow VOCl_3 \\ \diagup \\ OC_{11}H_{23} \end{array} \right) (1/3VOCl_3 \leftarrow OCH_2CH_2)_{20} - (VOCl_2)_3$	Коричневый	75–77	23,89	3,80	33,09	17,33	22,40	3,89	33,61	17,88

* Среднее из нескольких определений.

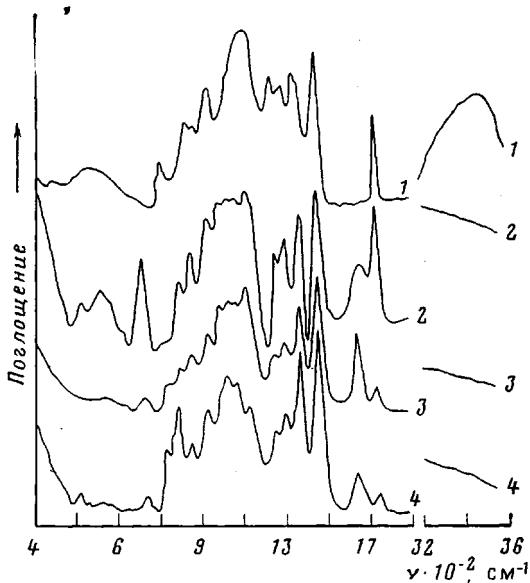
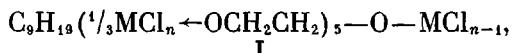


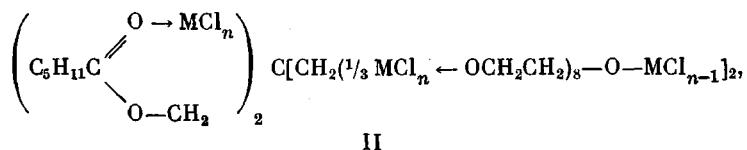
Рис. 1. ИК-спектры оксиэтилированного ($n=20$) ангидросорбита лауриновой кислоты (1), продукта его взаимодействия с VCl_4 по гидроксильным группам (продукт 4) (2) и по гидроксильным и карбонильным группам (продукт 5) (3), а также по всем реакционноспособным группам (продукт 3) (4)

нением малоинтенсивной полосы некоординированной группы $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. Эти факты дают основание полагать, что в цепочке из трех оксиэтиленовых групп две координированы и одна некоординирована, т. е. состав фрагментарной части может быть представлен в общем виде $[\text{VCl}_4 \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_2)]$ [2]. В настоящее время нет полной ясности по поводу того, пассивируется ли одна из групп при комплексообразовании, однако, по-видимому, пассивирование является проявлением цепочечной природы олигомерного лиганда. Следует отметить, что «эффект соседа», заключающийся в пассивации соседнего звена, наблюдался и в системах полиоксиалкилен $-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [8]. Таким образом, взаимодействие MCl_n со всеми возможными функциональными группами L приводит к образованию аддуктов следующей структуры:

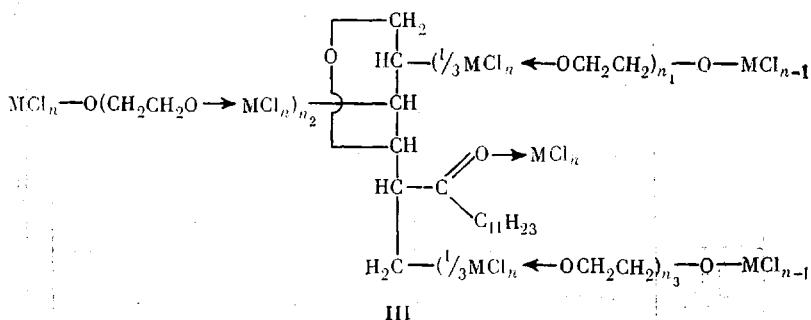
а) с оксиэтилированным (степень оксиэтилирования $n=5$) иониловым спиртом



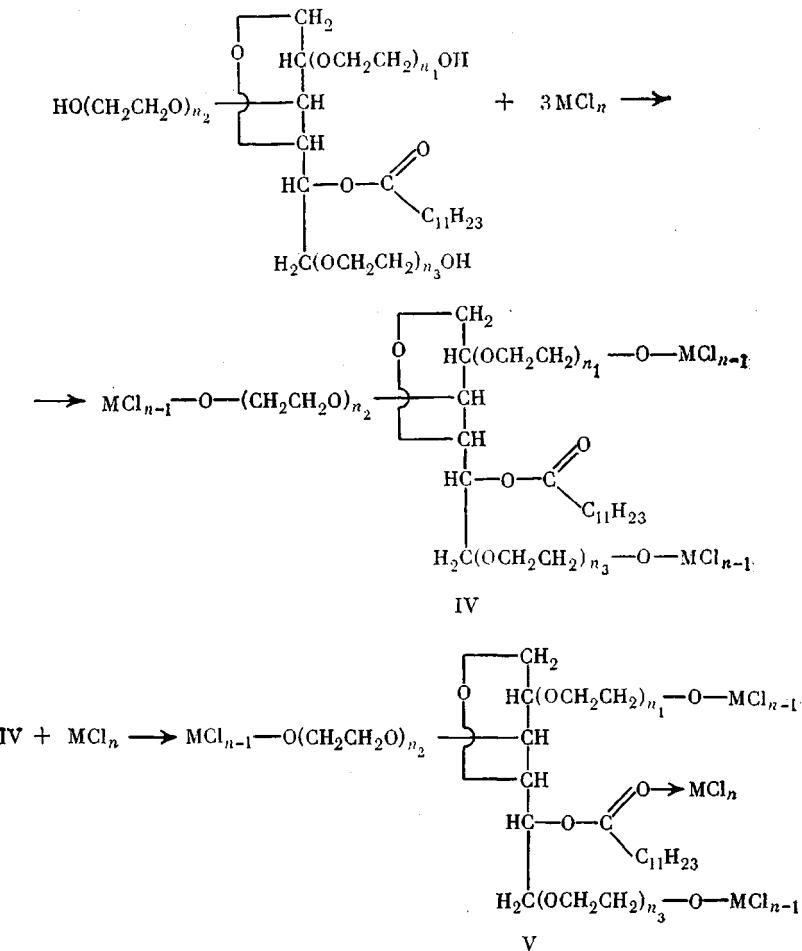
б) в случае оксиэтилированного ($n=16$) дикарбата пентаэритрита



в) с оксиэтилированным ($n_1+n_2+n_3=20$) ангидросорбитом лауриновой кислоты



Последовательные превращения в системе MCl_n — оксиэтилированный ангидросорбит лауриновой кислоты происходят по следующей схеме:



Наконец, $V + \frac{1}{3}(n_1+n_2+n_3)MCl_n \rightarrow III$.

В ЭПР-спектрах соединений 3—5 ($MCl_n = VCl_4$) (рис. 2) наблюдаются широкие сигналы ($\Delta H \approx 140$ Гц) без сверхтонкой структуры со значением g -фактора 1,978.

В сочетании с данными магнитных измерений продуктов ($\mu_\phi = -1,75$ — $-1,87$ В) это свидетельствует о протекании реакций с участием VCl_4 без восстановления ванадия. В то же время при комплексообразовании в подобных системах могут происходить конформационные изменения в полиоксиэтиленовых фрагментах, спивание олигомерных цепей, ассоциация комплексов, вызванная тем обстоятельством, что продукты типа 4 и 5 являются также относительно сильными кислотами Льюиса. Можно было ожидать, что оксиэтиленовые фрагменты, подобно олигомерным цепям полиоксиэтилена [4], при комплексообразовании будут подвергаться деструкции.

Как видно из табл. 2, величины \bar{M}_n , определенные методом ГПХ для исходных оксиэтилированных лигандов, хорошо согласуются со значениями, вычисленными из их формул в соответствии со средними степенями оксиэтилирования [9].

На рис. 3 представлены гель-хроматограммы исходных лигандов и продуктов их взаимодействия с MCl_n . Видно, что во всех синтезированных продуктах появляются низкомолекулярные компоненты, которые вследствие высокой разрешающей способности ГПХ проявляются в виде отдельных пиков. Так, пики с объемами удерживания 21—22 счета с наибольшей вероятностью могут быть отнесены к остаткам спиртов (ионилового,

пентаэритрита или сорбита). Пики с V_R 22–23 счета характеризуют фрагменты оксиэтиленовых цепей со степенями полиметризации 1–4 [7]. Относительной величиной глубины процессов деструкции в рассматриваемых системах может служить степень деструкции $D = \bar{M}_n / \bar{M}'_n$, где \bar{M}_n и \bar{M}'_n – среднечисленные молекулярные массы исходного и комплексно-связанного (либо регенерированного из комплекса) лиганда (табл. 2).

Если для оксиэтилированного нонилового спирта с короткой ($n=5$) цепочкой деструкционные процессы выражены незначительно (рис. 3, в), то взаимодействие в системе $TiCl_4$ – оксиэтилированный ($n=20$) дикарбонатом пентаэритрита приводит к существенному понижению \bar{M}_n (от 970 до 430). Низкомолекулярные продукты деструкции в этой системе с V_R , равными 21,8 и 23,2 счета, соответствуют молекулярным массам 230 и 120.

Представляло интерес выяснить влияние количества связанного соединения переходного металла на деструкцию олигомерного лиганда на примере продуктов стадийного взаимодействия VCl_4 с оксиэтилированным ($n=20$) ангидросорбитом лауриновой кислоты – соединения 3–5. Из рис. 3, в и табл. 2 следует, что наибольшая степень деструкции ($D=2,50$) наблюдается в продукте взаимодействия по всем реакционноспособным функциональным группам.

Следует отметить, что на деструкционные процессы в рассматриваемых системах определенное влияние оказывает и природа MCl_n (рис. 3, табл. 2): в ряду VCl_4 , $TiCl_4$, $VOCl_3$ степень деструкции уменьшается. Характерно, что такой же ряд соблюдается и при деструкции ПЭГ [4]. По аналогии с

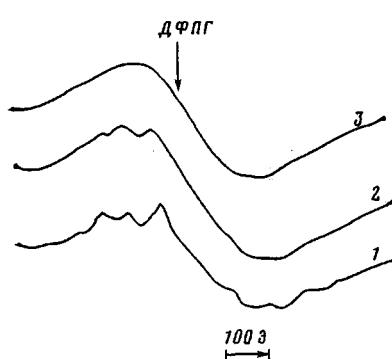


Рис. 2. ЭПР-спектры продуктов 4 (1), 5 (2), 3 (3) взаимодействия VCl_4 с оксиэтилированным ($n=20$) ангидросорбитом лауриновой кислоты

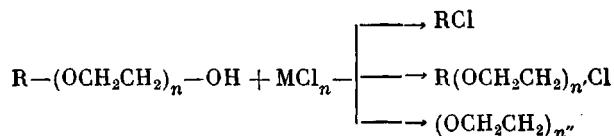
Таблица 2

Параметры ММР исходных оксиэтилированных эфиров и продукты их взаимодействия с MCl_n

Соединение	\bar{M}_n вычис- лено	Найдено			D
		\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n	
$C_9H_{19}(OCH_2CH_2)_5OH$	364	375	320	1,17	—
1'	—	360	280	1,28	1,14
1	—	455	350	1,30	0,91
$(C_5H_{11}COOCH_2)_2C[C(H_2)(OCH_2CH_2)_8-OH]_2$	1036	1270	970	1,31	—
2		770	430	1,79	2,25
$C_6H_8O(COOCH_{11}H_{23})(OCH_2CH_2)_{20}(OH)_3$	1186	1280	1150	1,11	—
3		620	460	1,35	2,50
4		1100	720	1,51	1,61
5		850	660	1,29	1,74
6		590	480	1,23	2,40
7		1000	610	1,64	1,90

результатами, полученными для этих систем, и на основании данных настоящей работы можно заключить, что взаимодействие MCl_n с оксиэтилированными моно- и полиатомными спиртами, карбоновыми кислотами и их ангидросорбнтами сопровождается глубокими деструкционными процессами. Их глубина зависит от природы реагирующих компонентов, длины оксиэтилированных фрагментов, а также от количества переходного металла, связанного с олигомерным лигандом. Широкий фракционный состав образующихся продуктов свидетельствует о возможности разрыва олигомерных молекул как по цепи оксиэтиленового фрагмента, так и в местах

его присоединения моно-, ди- и триолу, например, по схеме



Продукты взаимодействия MCl_n с образующимися фрагментами также являются (в сочетании с алюминийорганическими соединениями) эффективными катализаторами полимеризации этилена [10]. Кроме того, олигомерные лиганды рассматриваемого типа относятся к классу неионоген-

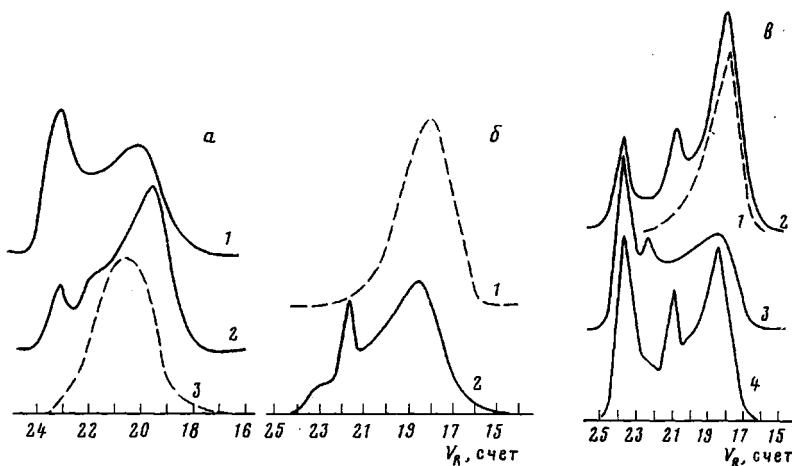


Рис. 3. Гель-хроматограммы: *a* – оксиэтилированного ($n=5$) ионилового спирта (3) и его комплексов с VCl_4 (1) и $TiCl_4$ (2); *б* – оксиэтилированного ($n=20$) дикарбоната пентаэритрита (1) и его комплекса с $TiCl_4$ (2) (продукт 2); *в* – оксиэтилированного ($n=20$) ангидросорбита лауриновой кислоты (1), продукта его взаимодействия по гидроксильным (продукт 4) (2), по гидроксильным и карбонильной группам (продукт 5) (3), по всем реакционноспособным группам (продукт 3) (4)

ных ПАВ с гидрофильно-липофильным балансом 12,4–17,1 отн. ед., критической концентрацией мицеллообразования $(0,5–3,1) \cdot 10^{-3}$ вес. %. Это приводит к тому, что в процессе спирто-водной отмычки образующихся полимеров от остатков катализатора они выполняют функции солюбилизатора, приводя к практически полному отсутствию в них соединений переходных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- Помогайло А. Д., Мамбетов У. А., Сокольский Д. В. А. с. 422255 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1976, № 27; пат. 137834 (Индия); пат. 1420760 (Великобритания); пат. 103908, 111913 (ГДР); пат. 794486 (Бельгия); пат. 79699 (ПНР); пат. 974705 (Италия); пат. 2208919 (Франция); пат. 3882046 (США); пат. 170312 (ЧССР).
- Помогайло А. Д., Сокольский Д. В., Мамбетов У. А., Глузман Е. М., Кочуровская Г. Г. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 4, с. 882.
- Помогайло А. Д., Мамбетов У. А., Глузман Е. М., Сокольский Д. В. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, № 9, с. 2101.
- Кузаев А. И., Помогайло А. Д., Мамбетов У. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 220.
- Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н. Ж. аналит. химии, 1975, т. 30, № 12, с. 2377.
- Соколов Д. Н., Нестеренко Г. Н. Заводск. лаб., 1976, № 10, с. 1172.
- Кузаев А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1146.
- Стовбуи Е. В., Таганов И. Г., Вайнштейн Э. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, т. 16, № 9, с. 2087.
- Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. Абрамзон А. А. Л.: Химия, 1979, с. 89.

10. *Мамбетов У. А., Помогайло А. Д.* В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1980, вып. 8. с. 57.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.XII.1980

Институт химии нефти
и природных солей АН КазССР

ON DEGRADATION OF POLYOXYETHYLENE FRAGMENTS
OF OXYETHYLATED COMPOUNDS DURING FORMATION OF COMPLEXES
WITH TRANSITIONAL METALS COMPOUNDS

Kuznetsov A. I., Pomogailo A. D., Mambetov U. A.

S u m m a r y

The products of interaction of MeCl_n (TiCl_4 , VCl_4 , VOCl_3) with oxyethylated nonyl alcohol (degree of oxyethylation $n=5$), dicaprate of pentaeritrite ($n=20$) and anhydride-sorbitol of lauric acid ($n_1+n_2+n_3=20$) have been synthesized and characterized. The interaction in these systems is accompanied by degradative processes up to degree depending on the nature of oligomer ligand, amount and nature of bimodal MeCl_n . The nature of low-molecular products is discussed. The wide fractional composition of products points out the various types of decay of oligomer molecules.