

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238757**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423454**

(22) Data zgłoszenia: **14.11.2017**

(51) Int.Cl.

C08F 4/00 (2006.01)

C07F 11/00 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

(54) **Związek kompleksowy chromu(III) i jego zastosowanie jako katalizatora
w produkcji materiałów polimerowych, zwłaszcza beta-olefin**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.05.2019 BUP 11/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
04.10.2021 WUP 27/21

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Gdański, Gdańsk, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

DAGMARA JACEWICZ, Gdańsk, PL

JOANNA DRZEŹDŹON, Luzino, PL

ARTUR SIKORSKI, Pruszcz Gdański, PL

LECH CHMURZYŃSKI, Leżno, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Pawłowska

PL 238757 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy związek kompleksowy chromu(III), który ma właściwości jako katalizator w produkcji materiałów polimerowych, zwłaszcza w postaci beta-olefin.

Ponadto przedmiotem wynalazku jest zatem jego zastosowanie jako środka o aktywności katalitycznej w produkcji materiałów polimerowych zwłaszcza w postaci beta-olefin.

Hogan i Banks¹ odkryli w roku 1958 katalityczną aktywność podłoża krzemionkowego uzupełnionego tlenkiem chromu(VI) (katalizator Phillipsa). Od tego czasu związki koordynacyjne chromu(III, VI) zyskały na znaczeniu jako potencjalne katalizatory przemysłowej polimeryzacji.²⁻³ Liczna grupa związków koordynacyjnych chromu(III) pełni funkcje katalizatorów w polimeryzacji olefin na skalę przemysłową.⁴ Aktywność katalityczna tych związków jest aktywowana przez metyloaluminoksan (MAO) lub modyfikowany metyloaluminoksan (roztwór toluenowy zawierający 7% glinu, co odpowiada 16% modyfikowanego metyloaluminoksanu – MMAO).^{5,6} Spośród związków kompleksowych chromu(III) najwcześniej zbadane katalizatory polimeryzacji olefin to metalocenowe związki kompleksowe chromu(III) charakteryzujące się wysoką aktywnością katalityczną w produkcji olefin np. metalocenowy związek koordynacyjny chromu(III) zawierający amino-podstawiony cyklopentadienyl, który posiada aktywność katalityczną w polimeryzacji propylenu równą $8300 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. Niestety większość metalocenowych związków kompleksowych chromu(III) nie spełnia wymagań przemysłowej polimeryzacji. Metalocenowe katalizatory są niestabilne w wysokich temperaturach wymaganych w polimeryzacji na skalę przemysłową. Kolejnym problemem przy stosowaniu metalocenowych związków kompleksowych chromu(III) jest ich rozkład po reakcji z MAO/MMAO. W związku z niezadawalającym działaniem metalocenowych związków koordynacyjnych chromu(III) w polimeryzacji przemysłowej współcześnie poszukuje się nowych niemetalocenowych związków kompleksowych chromu(III) jako katalizatorów nowej generacji stosowanych w polimeryzacji olefin i ich pochodnych.

Znane niemetalocenowe kompleksy chromu(III) zawierające ligandy niebędące jonami wykazują niską lub średnią aktywność katalityczną. Przykładem takiego związku jest $\text{Cr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, który posiada aktywność katalityczną $43 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$.⁷ Innym przykładem katalizatora niemetalocenowego jest związek kompleksowy chromu(III) z 2-(1-izopropyl-2-benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)-etylo)pirydyną o aktywności katalitycznej $114 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$.⁸ Znane są też związki kompleksowe chromu(III) zawierające monoanionowe ligandy np. kompleks chromu(III) z salicylaldiminą o aktywności równej $96 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$.⁹ Związek koordynacyjny chromu(III) z tridentnymi monoanionowymi ligandami, np. z fosfinoamidem posiada aktywność katalityczną $500 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$.^{10,11} Najwyższą aktywność katalityczną spośród niemetalocenowych związków kompleksowych chromu(III) posiada związek stanowiący połączenie koordynacyjne chromu(III) z triptyczeniem – aktywność katalityczna $6970 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$.³ Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że produktem polimeryzacji z zastosowaniem tego związku jako katalizatorem w temperaturze 50°C jest polietylen niskocząsteczkowy (PE).^{12,13} Dodatkowo w Tabeli 1 zebrano wartości aktywności katalitycznej niemetalocenowych związków kompleksowych chromu(III) stosowanych w polimeryzacji polietylenu.

T a b e l a 1. Dane dotyczące aktywności katalitycznej niemetalocenowych związków kompleksowych chromu(III) w produkcji poliolefin

Związek kompleksowy	Mono- mer	Temperatura [°C] /ciśnienie [bar]	Aktywność ($\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	Odnosnik literaturo- wy
[Cr{2-[2-(difenylfosfino)- 1-(N-metylimidazol-2- yl)etyl]-N- metylimidazol}Cl ₃]	etylen	100/40	108	14
[Cr{tris(N-metylimidazol- 2-yl)metoksymetan}Cl ₃]		100/40	208	14

cd. Tabeli 1

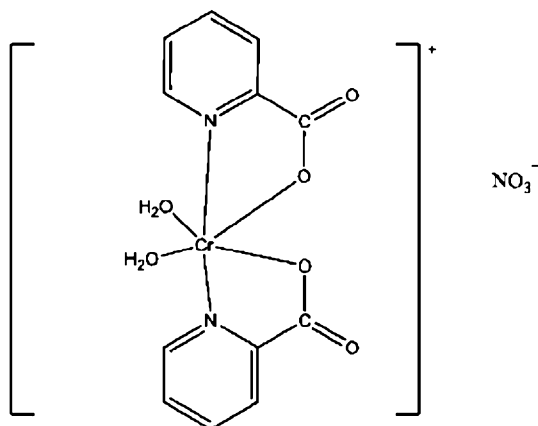
[(2,6-Me ₂ Ph) ₂ (nacnac)Cr (OEt ₂)CH ₂ SiMe ₃] B(3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₄	75/3	228	16
(nacnac = 2,4-pentan- N,N'-bis(aryl)ketimino)			
[Cr(1,3,5- triazacycloheksan)]Cl ₃	40/1	717	15
CrMe[N(SiMe ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂]	300/206	500	3
[2,6- bis(imino)pirydyl]CrCl ₃	70/4	1000	17

Nie opisano wykorzystania niemetalocenowych związków kompleksowych chromu(III) w polimeryzacji pochodnych beta-olefin takich jak 2-chloro-2-propen-1-ol.

Celem niniejszego wynalazku jest dostarczenie nowego związku jako nowego katalizatora w reakcji polimeryzacji zwłaszcza pochodnych beta-olefin. Problem ten został rozwiązany w istotnym stopniu w niniejszym wynalazku.

Wynalazek stanowi niemetalocenowy związek kompleksowy chromu(III) o aktywności jako katalizator do polimeryzacji zwłaszcza pochodnej beta-olefin.

Wzór związku kompleksowego to:



Związek ten ma postać krystaliczną.

Wynalazek stanowi również zastosowanie związku kompleksowego zdefiniowanego powyżej jako katalizator w polimeryzacji zwłaszcza pochodnych beta-olefin jak 2-chloro-2-propen-1-olu.

Roztwór modyfikowanego metyloaluminoksanu tj. toluenowy zawierający 7% glinu, co odpowiada 16% modyfikowanego metyloaluminoksanu stanowi aktywator nowego związku kompleksowego jako katalizatora.

Procedura otrzymywania nowego związku zdefiniowanego powyżej, polega na:

- do 40 cm³ 0,7 M roztworu HNO₃ dodaje się Cr(NO₃)₃·9H₂O (10 mmoli, 4 g) oraz kwasu 2-pirydynokarboksyłowego (2-pic) (22 mmole, 2,71 g),
- otrzymaną mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez około 30 minut,
- następnie wprowadza się zawiesinę powstałą przez rozpuszczenie (8 mmoli) Li₂CO₃ w 8 cm³ H₂O, po zmianie zabarwienia roztwór ponownie ogrzewa się przez około 5 godzin, po czym całość chłodzi się w lodówce,

- po schłodzeniu otrzymany produkt odsącza się i przemywa wodą schłodzoną wcześniej do około 2°C,
- przesącz z pierwszego sączenia zatęża się i ochładza,
- w celu przekrystalizowania kryształów rozpuścić je ponownie w 0,1 M HNO₃, ogrzanym uprzednio do około 100°C, otrzymany roztwór na gorąco przesączyć i pozostawić w celu ostygnięcia,
- otrzymuje się czerwone kryształy związku [Cr(2-pic)₂(OH₂)₂]NO₃.

Wydajność dla związku koordynacyjnego [Cr(2-pic)₂(OH₂)₂]NO₃ wynosi 62%.

Opis zastosowania związku w reakcji polimeryzacji:

[Cr(2-pic)₂(OH₂)₂]NO₃ został zastosowany jako katalizator w polimeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu składającej się z następujących etapów:

- polimeryzację prowadzi się w 21°C pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze azotu,
- czerwony roztwór nowego związku zdefiniowanego w zastrzeżeniu 1 w toluenie (2 ml) należy umieścić w szklanej celce ze szczelnym korkiem,
- w kolejnym etapie do celki wprowadza się 3 ml roztworu modyfikowanego metyloaluminoksanu – roztwór toluenowy zawierający 7% glinu, co odpowiada 16% modyfikowanego metyloaluminoksanu (MMAO-12), wtedy mieszanina zmienia zabarwienie na brunatne,
- roztwór w celce pozostaje stale na mieszadle magnetycznym,
- następnie wkrapla się 2-chloro-2-propen-1-ol i po upływie 45 minut otrzymuje się jasnożółty klejący żel.

Nowy związek według wynalazku użyto jako katalizatora w powyższej reakcji zaś ilość nowego związku wynosi 3,0 μmol, 1,2 mg. Sposób gdzie ilość nowego związku [Cr(2-pic)₂(OH₂)₂]NO₃ wynosi 3,0 μmol, 1,2 mg.

Aktywność katalityczna zdefiniowanego powyżej nowego związku kompleksowego jako katalizatora wynosi 1434,33 g·mmol⁻¹·h⁻¹.

Synteza nowego związku kompleksowego chromu(III) jest łatwa, wydajna i tania. Działanie nowego katalizatora jest niezwykle zadawalające, ponieważ reakcja polimeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu zachodzi bardzo łatwo w niewymagających warunkach tj. w temperaturze 21°C oraz pod ciśnieniem atmosferycznym. Produktem takiej polimeryzacji jest polimer zawierający 11 monomerów 2-chloro-2-propen-1-olu.

Uzyskane wyniki badań pokazują możliwość przemysłowego wykorzystania nowo otrzymanego związku kompleksowego jako katalizatora w polimeryzacji pochodnych beta-olefin. Polimery pochodnych beta-olefin są stosowane do wytwarzania powłok lub elastomerów. Z tego powodu nowy katalizator jest atrakcyjną perspektywą dla przemysłu. Nowy katalizator [Cr(2-pic)₂(OH₂)₂]NO₃ może zostać potencjalnie wykorzystany w metatezie olefin i ich pochodnych. W 2005 roku za opisanie procesu metatezy trzech chemików Yves Chauvin, Robert Grubbs oraz Richard Schrock otrzymali Nagrodę Nobla z chemii. Reakcja metatezy pozwala na syntezę licznych nowych środków chemicznych o różnorodnych właściwościach.

Po analizie danych dostępnych w literaturze światowej można stwierdzić, że nowy katalizator wykazuje od 1,3 do 12 razy wyższą aktywność katalityczną niż większość znanych katalizatorów niemetalocenowych chromu(III), które znalazły zastosowanie głównie do polimeryzacji propylenu i etylenu.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady wykonania.

Opis figur:

Fig. 1 – przedstawia strukturę związku [Cr(2-pic)₂(OH₂)₂]NO₃.

Fig. 2 – przedstawia widmo MS dla [Cr(2-pic)₂(OH₂)₂]NO₃.

Fig. 3 – przedstawia MS dla polimeru 2-chloro-2-propen-1-olu (11 monomerów).

Fig. 4 – przedstawia ¹H NMR dla układu: polimer 2-chloro-2-propen-1-olu (11 monomerów), [Cr(2-pic)₂(OH₂)₂]NO₃ i MMAO-12.

Fig. 5 – przedstawia ¹³C NMR dla układu: polimer 2-chloro-2-propen-1-olu (11 monomerów), [Cr(2-pic)₂(OH₂)₂]NO₃ i MMAO-12.

P r z y k ł a d 1:

Nowy polimer otrzymany w wyniku reakcji polimeryzacji z zastosowaniem związku według wynalazku użytego jako katalizatora

Otrzymano nowy polimer zbudowany z 11 monomerów 2-chloro-2-propen-1-olu. Otrzymany polimer został zbadany za pomocą MS i NMR.

Otrzymano polimer o masie molowej 1019,5 g/mol (wynik MS = 1019,5 g/mol, Fig. 3) – Fig. 4 i 5 (wyniki NMR).

Charakterystyka związku kompleksowego chromu(III) – wzory, ich charakterystyka IR, MS.
[Cr(2-pic)₂(H₂O)₂]NO₃ Skrót 2-pic oznacza anion kwasu 2-pirydynokarboksylowego.

Dane krystalograficzne:

Dane krystalograficzne:

Wzór	[Cr(2-pic) ₂ (H ₂ O) ₂]NO ₃
Masa molowa/g mol ⁻¹	394.25
Układ	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>Cc</i>
<i>a</i> /Å	10.4498(5)
<i>b</i> /Å	9.4951(4)
<i>c</i> /Å	15.9025(7)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	108.319
<i>γ</i> /°	90
<i>V</i> /Å ³	1497.90(11)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> /K	293(2)
<i>ρ</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.748
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0.483
<i>F</i> (000)	804
Końcowe <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0295
Końcowe <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0764
Końcowe <i>R</i> ₁ (dla wszystkich danych)	0.0343
Końcowe <i>wR</i> ₂ (dla wszystkich danych)	0.0787

Wyniki analizy spektralnej związku [Cr(2-pic)₂(OH₂)₂]NO₃ – Fig. 1

MALDI-TOF-MS: *m/z* 394,0 (M)⁺, *m/z* 358,1 (M minus 2 H₂O) – Fig. 2

UV-Vis: Maksima absorpcji występują przy długościach fali 409 nm i 548 nm (w DMSO).

Widma ¹H NMR oraz ¹³C NMR nie zostały zarejestrowane z powodu zbyt niskiej rozpuszczalności związku kompleksowego [Cr(2-pic)₂(H₂O)₂]NO₃ w deuterowanych rozpuszczalnikach.

IR: 3090,5 cm⁻¹ wiązania wodorowe, 1660,8 cm⁻¹ C=O, 1476,6 cm⁻¹ C-C (pierścień aromatyczny) drgania rozciągające, 822,4 cm⁻¹ C-N (pierścień aromatyczny), 1607,1 cm⁻¹ O-C=O, 769,7 cm⁻¹ Cr-O.

Przykład 2

Metoda otrzymywania nowego związku kompleksowego chromu(III) – $[\text{Cr}(\text{2-pic})_2(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$

Synteza związku $[\text{Cr}(\text{2-pic})_2(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$ polega na zmieszaniu 40 cm^3 0,7 M roztworu HNO_3 z $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (10 mmoli, 4 g) oraz z kwasem 2-pirydynokarboksylowym (2-pic) (22 mmole, 2,71 g),

- otrzymaną mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (woda) przez około 30 minut,
- następnie wprowadzić zawiesinę powstałą przez rozpuszczenie Li_2CO_3 (8 mmoli, 0,59 g) w 8 cm^3 H_2O . Po zmianie zabarwienia roztwór ponownie ogrzewa się przez około 5 godzin, po czym całość chłodzi się w lodówce,
- po schłodzeniu otrzymany produkt odsącza się i przemywa wodą schłodzoną wcześniej do około 2°C ,
- przesącz z pierwszego sączenia zatęże się i ochładza,
- w celu przekryształowania kryształów rozpuścić je ponownie w 0,1 M HNO_3 , ogrzanym uprzednio do około 100°C . Otrzymany roztwór na gorąco przesączyć i pozostawić w celu ostygnięcia,
- otrzymuje się czerwone kryształy związku kompleksowego $[\text{Cr}(\text{2-pic})_2(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$.

Wydajność syntezy wynosiła 62%.

Skład pierwiastkowy otrzymanego związku kompleksowego został ustalony za pomocą Analizy Elementarnej (CARBO ERBA type CHNS – O 1108). Wyniki analizy elementarnej oraz wartości obliczonej zawartości procentowej pierwiastków przedstawia Tabela 2.

T a b e l a 2. Zawartość procentowa pierwiastków w związku kompleksowym $[\text{Cr}(\text{2-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ – obliczona teoretycznie (T) oraz wyniki analizy elementarnej (AE)

Związek kompleksowy	Zawartość procentowa [%]							
	% C		% H		% S		% N	
	AE	T	AE	T	AE	T	AE	T
$[\text{Cr}(\text{2-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$	36.53	36.54	3.07	3.07	0.00	0.00	10.55	10.67

Przykład 3

Reakcje polimeryzacji, gdzie nowy związek jest katalizatorem

Reakcję polimeryzacji przeprowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze azotu oraz w temperaturze 21°C . Czerwony roztwór związku kompleksowego $[\text{Cr}(\text{2-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ ($3 \mu\text{mol}$, 1,2 mg) w toluenie (2 ml) został wprowadzony do szklanej celki z korkiem. Następnie dodano do tej celki 3 ml roztworu modyfikowanego metyloaluminoksanu tj. toluenowy zawierający 7% glinu, co odpowiada 16% modyfikowanego metyloaluminoksanu. Po czym mieszanina zmieniła barwę na brązową. Roztwór znajdujący się w celce był stale mieszany z użyciem mieszadła magnetycznego. W kolejnym etapie wkroplono 2-chloro-2-propen-1-ol. Po upływie 45 minut uzyskano klejący żel o barwie jasnożółtej.

Przykład 4

Aktywność katalityczna nowego związku kompleksowego chromu(III) – $[\text{Cr}(\text{2-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

Dla nowego katalizatora obliczono aktywność katalityczną dla reakcji polimeryzacji. Aktywność katalityczna dla $[\text{Cr}(\text{2-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ ma wartość $1434,33 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Podczas zastosowania $[\text{Cr}(\text{2-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ jako katalizatora reakcji polimeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu uzyskano 3,27 g polimeru (Fig. 3 – widmo MS polimeru, Fig. 4 – widmo ^1H NMR polimeru, Fig. 5 – widmo ^{12}C NMR polimeru).

W przykładzie 4 pokazano zatem wartość aktywności katalitycznej. Na tej podstawie, której można stwierdzić, że ten związek kompleksowy ma wysoką aktywność katalityczną.

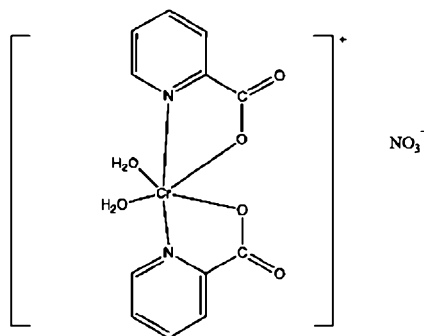
Publikacje cytowane powyżej:

1. J. P. Hogan, R. L. Banks, U.S. Patent 2825721, 1958.
2. J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.*, 2005, 105, 4073–4147.
3. V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 283–316.
4. B. L. Small, *Accounts Chem. Res.*, 2015, 48, 2599–2611.
5. H. J. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Wollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1980, 19, 390–392.

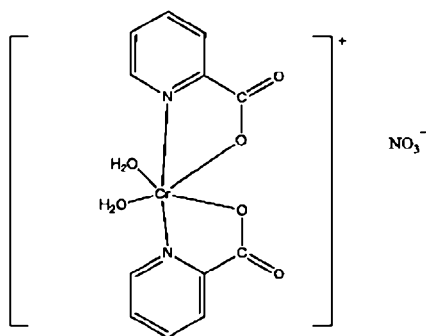
6. A. H. Tullo, *Chem. Eng. News*, 2001, 79, 38–39.
7. K. H. Ballem, V. Shetty, N. Etkin, B. O. Patrick, K. M. Smith, *Dalton Trans.*, 2004, 21, 3431–3433.
8. Y. Chen, W. Zuo, P. Hao, S. Zhang, K. Gao, W. H. Sun, *J. Organomet. Chem.*, 2008, 693, 750–762.
9. V. C. Gibson, S. Mastroianni, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2000, 13, 1969–1971.
10. M. D. Fryzuk, D. B. Leznoff, S. J. Rettig, V. G. Young, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1999, 2, 147–154.
11. P. T. Matsunaga, (Exxon Chemical Patents Inc., USA) PCT Int. Appl. WO9957159, 1999.
12. D. J. Jones, V. C. Gibson, S. M. Green, P. J. Maddox, A. J. White, D. J. Williams, *J. Am. Chemical Soc.*, 2005, 127, 11037–11046.
13. D. J. Jones, V. C. Gibson, S. M. Green, P. J. Maddox, *Chem. Commun.*, 2002, 10, 1038–1039.
14. T. R  ther, N. Braussaud, K. J. Cavell, *Organometallics*, 2001, 20, 1247–1250.
15. R. D. Kohn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Commun.*, 2000, 1927–1928.
16. L. A. MacAdams, G. P. Buffone, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 1082–1083.
17. M. A. Esteruelas, A. M. López, L. Méndez, M. Oliv  n, E. O  ate, *Organometallics*, 2003, 22, 395–406.

Zastrzeżenia patentowe

1. Niemetalocenowy związek kompleksowy chromu(III) o wzorze:



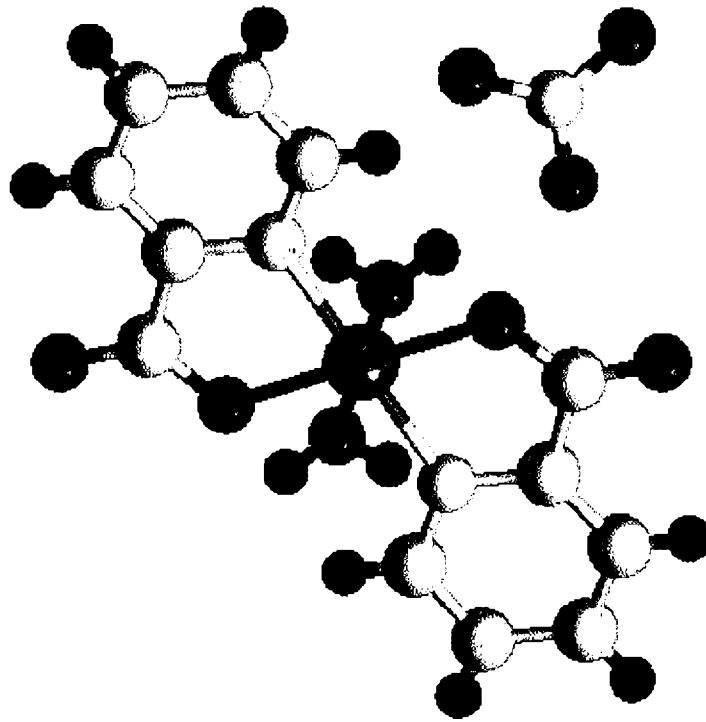
2. Zastosowanie niemetalocenowego związku kompleksowego chromu(III) o wzorze:



jako katalizatora polimeryzacji pochodnych beta-olefin.

3. Zastosowanie wed  g zastrz. 2, **znamiennie tym**, że stanowi katalizator polimeryzacji związku 2-chloro-2-propen-1-olu.

Rysunki



MS spectrum of $[\text{Cr}(\text{2-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

DHB

