

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238758**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423455**

(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) **Związki kompleksowe chromu (III) i zastosowanie jako katalizatory
w produkcji materiałów polimerowych w postaci 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 238758 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są związki kompleksowe chromu(III), które stanowią nowy typ katalizatorów zbudowanych z kationu i anionu organicznego. Ponadto przedmiotem wynalazku jest ich zastosowanie jako środków o aktywności katalitycznej w produkcji materiałów polimerowych.

Od czasu odkrycia przez Hogan i Banks¹ katalitycznej aktywności podłoża krzemionkowego z dodatkiem CrO₃ (katalizator Phillipsa), związki kompleksowe chromu(III, VI) stały się przedmiotem zainteresowania pod kątem wykorzystania ich w produkcji materiałów polimerowych na skalę przemysłową²⁻⁶. Związki kompleksowe chromu(III) odgrywają znaczącą rolę jako katalizatory w komercyjnej polimeryzacji olefin.⁷ Katalizatory te są aktywowane przez metyloaluminoksan lub jego zmodyfikowaną formę (MAO lub MMAO).^{8,9} Do katalizatorów polimeryzacji olefin należą metalocenowe związki kompleksowe chromu(III), które wykazują wysoką aktywność katalityczną jak np. związek kompleksowy chromu(III) zawierający aminopodstawiony cyklopentadienyl (8300 g·mmol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹ w polimeryzacji propylenu). Jednak większość metalocenowych związków kompleksowych chromu(III) ma niezadawalające działanie w przemysłowej produkcji polimerów, ponieważ katalizatory te są niestabilne w wysokich temperaturach stosowanych w przemysłowej polimeryzacji. Dodatkowo metalocenowe związki kompleksowe chromu(III) po reakcji z MAO/MMAO ulegają powolnemu rozkładowi. Z tego powodu niemetalocenowe związki kompleksowe chromu(III) ze szczególnym uwzględnieniem związków kompleksowych zawierających ligandy nie będące pochodnymi cyklopentadienylu są katalizatorami nowej generacji stosowanymi w polimeryzacji olefin i ich pochodnych.

Związki kompleksowe chromu(III) nieoparte na cyklopentadienylu zawierają ligandy będące obojętnymi elektrycznie cząsteczkami lub monoanionami. Związki kompleksowe chromu(III) zawierające neutralne ligandy wykazują niską lub średnią aktywność katalityczną w produkcji beta-olefin np. Cr[N(SiMe₃)₂]₂I₂ posiada aktywność wynoszącą 43 g·mmol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹,¹⁰ związek kompleksowy chromu(III) z 2-(1-izopropyl-2-benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)etylo)pirydyną wykazuje aktywność 114 g·mmol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹.¹¹ Do innej grupy katalizatorów będących związkami kompleksowymi chromu(III) zawierającymi monoanionowe ligandy należy związek kompleksowy chromu(III) z salicylaldiminą wykazujący katalityczną aktywność 96 g·mmol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹.¹² Wśród związków kompleksowych zawierających tridentne monoanionowe ligandy, związek kompleksowy chromu(III) z fosfinoamidem jako ligandem posiada aktywność katalityczną równą 500 g·mmol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹.^{13,14} Największa aktywność katalityczna wśród niemetalocenowych związków kompleksowych wynosi 6970 g·mmol⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹ dla związku kompleksowego chromu(III) z triptycenenem.³ Ten związek kompleksowy chromu(III) zawiera tridentny [O,N,N] monoanionowy ligand. Należy jednak podkreślić, że w tym przypadku produktem polimeryzacji w temperaturze 50°C jest polietylen niskocząsteczkowy (PE).^{15,16}

W poniższej tabeli przedstawiono dane dotyczące 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 polimeryzacji olefin

Związek kompleksowy	monomer	Temperatura [°C] / ciśnienie [bar]	Aktywność (g·mmol ⁻¹ ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Odnosnik literatury
[Cr{tris(<i>N</i> -metylimidazol-2-yl)metoksymetan}Cl ₃]	etylen	100/40	208	17
[Cr{2-[2-(difenylfosfino)-1-(<i>N</i> -metylimidazol-2-yl)etyl]- <i>N</i> -metylimidazol}Cl ₃]		100/40	108	17
[Cr(1,3,5-triazacycloheksan)]Cl ₃		40/1	717	18

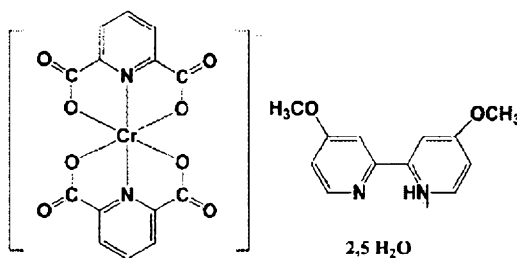
cd. Tabeli 1

$[(2,6\text{-Me}_2\text{Ph})_2(\text{nacnac})\text{Cr}(\text{OEt}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$		75/3	228	19
$\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4$ (nacnac = 2,4-pentan- N,N'-bis(aryl)ketimino)				
$[2,6\text{-bis(imino)pirydyl}]\text{CrCl}_3$		70/4	1000	20
$\text{CrMe}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$		300/206	500	3

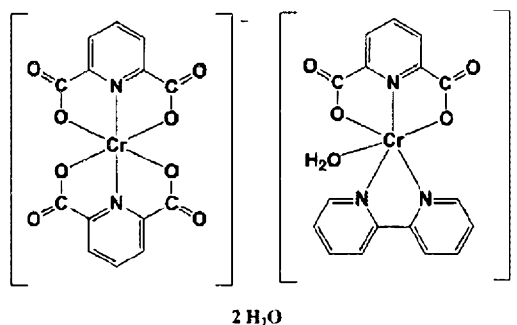
W literaturze nie odnaleziono żadnych informacji dotyczących wykorzystania niemetalocenowych związków kompleksowych chromu(III) w polimeryzacji cennych materiałów beta-olefin takich jak 2-chloro-2-propen-1-olu.

Celem niniejszego wynalazku jest dostarczenie związków, które mogą być zastosowane jako katalizatory w reakcji polimeryzacji w tym pochodnych beta-olefin. Opracowano całkowicie nowy związek kompleksowy chromu(III), który okazał się mieć poszukiwaną aktywność jako katalizator polimeryzacji. Opracowano również nowy katalizator beta-olefin – 2-chloro-2-propen-1-olu, którego działanie nie było znane. Oba związki kompleksowe chromu(III) stanowią nowy typ katalizatorów niemetalocenowych zawierających jednocześnie kation i anion organiczny.

Przedmiotem wynalazku jest zatem nowy związek kompleksowy chromu(III) niemetalocenowy i jego zastosowanie jako katalizator w reakcji polimeryzacji beta-olefin:



Wynalazek dotyczy również zastosowania innego związku kompleksowego chromu(III) niemetalocenowego przedstawionego poniżej:



jako katalizator reakcji polimeryzacji beta-olefin tj. 2-chloro-2-propen-1-olu.

Pierwszy nowy związek od góry to $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, a poniżej jest $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Związki te mają postać krystaliczną.

Sposób otrzymywania nowych związków zdefiniowanych powyżej zawiera następujące etapy:

- do wodnego roztworu zawierającego $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,0 mmol, 0,54 g) dodaje się etanolowy roztwór kwasu dipikolinowego (2,0 mmol, 0,34 g) cały czas mieszając na mieszadło magnetycznym,

- następnie do mieszaniny (2,2 mmol, 0,34 g) dodaje się etanolowy roztwór 2,2'-bipirydylu dla związku przedstawia strukturę związku $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lub etanolowy roztwór 4,4'-dimetoksy-2,2'-bipirydylu (2,2 mmol, 0,48 g) dla związku $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$,
- w kolejnym etapie ogrzewa się mieszaninę przez 15 minut w 50°C używając płaszczka grzejnego,
- następnie całość schładza się i dodaje roztwór trichlorometanu (5 ml) i metanolu (10 ml),
- otrzymuje się fioletowe kryształy związków $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ oraz związku $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Wydajność sposobu dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ wynosi 65% a dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Synteza nowych związków kompleksowych jest tania, łatwa i wydajna. Po aktywacji tych związków kompleksowych za pomocą modyfikowanego metyloaluminoksanu – roztwór toluenowy zawierający 7% glinu, co odpowiada 16% modyfikowanego metyloaluminoksanu (MMAO-12) reakcja polimeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu zachodzi w niewymagających warunkach tj. w temperaturze 21°C oraz pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskano dwa polimery – jeden zawierający 15 monomerów 2-chloro-2-propen-1-olu oraz drugi zawierający 11 monomerów 2-chloro-2-propen-1-olu.

Wyniki te dają perspektywę przemysłowego stosowania opisanych kompleksów jako katalizatorów w polimeryzacji pochodnych beta-olefin. Ma to duże znaczenie dla przemysłu, ponieważ polimery pochodnych beta-olefin są stosowane do wytwarzania powłok lub elastomerów.

Analiza danych literaturowych pokazuje, że te związki kompleksowe wykazują od 2,6 do 24 razy większą aktywność katalityczną niż większość katalizatorów niemetalocenowych chromu(III) stosowanych głównie do polimeryzacji propylenu i etylenu wynosi 79%.

Opis zastosowania związków w reakcji polimeryzacji

Sposób polimeryzacji zawiera następujące etapy:

- reakcję polimeryzacji prowadzi się w atmosferze azotu w 21°C pod ciśnieniem atmosferycznym,
- fioletowy roztwór nowego związku według wynalazku 1 w toluenie (2 ml) przenosi się do szklanej celki z korkiem,
- następnie wprowadza się do celki 3 ml roztworu modyfikowanego metyloaluminoksanu (roztwór toluenowy zawierający 7% glinu, co odpowiada 16% modyfikowanego metyloaluminoksanu) MMAO-12, mieszanina zmienia barwę na brązową,
- cały czas roztwór w celce miesza się z użyciem mieszadła magnetycznego,
- następnie dodaje się kroplami 2-chloro-2-propen-1-ol, gdzie po 45 minutach otrzymuje się jasnożółty klejący żel.

Związki według wynalazku użyto jako katalizatora w powyższej reakcji zaś ilość nowego związku $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ wynosi $3,0\ \mu\text{mol}$, 1,9 mg, a związku $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wynosi $1,5\ \mu\text{mol}$, 1,2 mg.

Aktywność katalityczna nowych związków zdefiniowanych powyżej jako katalizatorów wynosi $2254,57\ \text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ oraz $2609,86\ \text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Opis figur:

Fig. 1 – przedstawia strukturę związku $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 2 – przedstawia strukturę związku $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 3 – przedstawia ^1H NMR dla układu: (1) polimer 2-chloro-2-propen-1-olu (15 monomerów), $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i MMAO-12; (2) polimer 2-chloro-2-propen-1-olu (11 monomerów), $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ i MMAO-12.

Fig. 4 – przedstawia ^{13}C NMR dla układu: (1) polimer 2-chloro-2-propen-1-olu (15 monomerów), $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i MMAO-12; (2) polimer 2-chloro-2-propen-1-olu (11 monomerów), $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ i MMAO-12.

Fig. 5 – przedstawia MS dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 6 – przedstawia MS dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 7 – przedstawia ^1H NMR dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 8 – przedstawia ^{13}C NMR dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 9 – przedstawia ^1H NMR dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 10 – przedstawia ^{13}C NMR dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 11 – przedstawia MS dla otrzymanych polimerów 2-chloro-2-propen-1-olu: (1) polimer zawierający 15 monomerów, (2) polimer zawierający 11 monomerów.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady wykonania, nie stanowiące jego ograniczenia.

Przykład 1:

Nowe polimery otrzymane w wyniku reakcji polimeryzacji z zastosowaniem związków według wynalazku użytych jako katalizatory

Otrzymano dwa nowe polimery. Jeden jest zbudowany z 15 monomerów 2-chloro-2-propen-1-olu, a drugi z 11 monomerów 2-chloro-2-propen-1-olu. Oba poddano analizie MS i NMR.

Polimer składający się z 11 monomerów 2-chloro-2-propen-1-olu otrzymano przy zastosowaniu $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1) jako katalizatora. Otrzymano polimer o masie molowej 1019,5 g/mol (MS 1019,4 g/mol) – Fig. 3 i 4 (wyniki NMR).

Polimer składający się z 15 monomerów 2-chloro-2-propen-1-olu otrzymano przy zastosowaniu $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 2) jako katalizatora. Otrzymano polimer o masie molowej 1389,5 g/mol (wynik MS 1389,1 g/mol) – Fig. 3 i 4 (wyniki NMR).

Charakterystyka związków kompleksowych chromu(III) (wzory, ich charakterystyka IR, NMR, MS itp)

$[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dipic = anion dipikolinianowy, dmbipy=4,4'-dimetoksy-2,2'-bipirydył, bipy=2,2'-bipirydył.

Dane krystalograficzne:

Wzór	$[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Masa molowa/g mol ⁻¹	1288.98	809.54
Układ	jednoskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>I</i> 2/a	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	18.223(3)	8.407(2)
<i>b</i> /Å	10.422(2)	14.316(6)
<i>c</i> /Å	29.482(6)	14.806(6)
α /°	90	102.22(3)
β /°	91.41(2)	102.83(3)
γ /°	90	103.64(4)
<i>V</i> /Å ³	5597.5(18)	1621.6(12)
<i>Z</i>	4	2
<i>T</i> /K	295(2)	295(2)
λ_{Mo} /Å	0.71073	0.71073
ρ_{calc} /g cm ⁻³	1.530	1.658
μ /mm ⁻¹	0.483	0.754
<i>F</i> (000)	2656	824
Końcowe <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0518	0.0712
Końcowe <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1362	0.1329
Końcowe <i>R</i> ₁ (dla wszystkich danych)	0.0739	0.1850
Końcowe <i>wR</i> ₂ (dla wszystkich danych)	0.1510	0.1907

(1) $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Fig. 2

UV-Vis: Maksima absorpcji występują przy długościach fal 421 nm i 551 nm (w DMSO).

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ 8.71 (ps, 2 H, 6,6'-arom. H od bipy), δ 8.42 (ps, 2 H, 3,3'-arom. H od bipy), δ 7.49 (ps, 2 H, 5,5'-arom. H od bipy), δ 8.24 (ps, 6 H, 3, 5, 3', 5'-arom. H od dipic), δ 7.99 (ps, 3 H, 4, 4'-arom. H od dipic).

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz): δ 165.65 (3 C, 2,2'-arom. C od dipic), δ 155.21 (3 C, 4,4'-arom. C od dipic), δ 151.30 (3 C, 6,6'-arom. C od dipic), δ 125.00 (3 C, 3,3'-arom. C od dipic), δ 116.74 (3 C, 5,5'-arom. C od dipic), 165.93 (6 C, C=O), δ 169.05 (2 C, 2,2'-arom. C od bipy), δ 154.61 (2 C, 4,4'-arom. C od bipy), δ 149.68 (2 C, 6,6'-arom. C od bipy), δ 148.62 (2 C, 3,3'-arom. C od bipy), δ 121.18 (2 C, 5,5'-arom. C od bipy).

MALDI-TOF-MS: m/z 755.1 (M) $^+$, m/z 373.1 ([Cr(dipic)(bipy)] $^+$).

IR: 3512.90 cm^{-1} wiązania wodorowe, 1669.82 cm^{-1} C=O, 1602.69 cm^{-1} C-C (pierścień aromatyczny) drgania rozciągające, 3151.61 cm^{-1} C-H (pierścień aromatyczny), 851.07 cm^{-1} C-N (pierścień aromatyczny), 1218.53 cm^{-1} O-C=O, 594.47 cm^{-1} Cr-O.

(2) [Cr(dipic) $_2$]Hdmbipy·2,5H $_2$ O – Fig. 1

UV-Vis: Maksimum absorpcji występuje przy długości fali 550 nm (w DMSO).

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ 8.63 (ps, 2 H, 6,6'-arom. H od dmbipy), δ 8.17 (ps, 2 H, 3,3'-arom. H od dmbipy), δ 7.32 (ps, 2 H, 5,5'-arom. H od dmbipy), δ 4.04 (s, 6 H, O-CH $_3$), δ 8.24 (ps, 4 H, 3, 5, 3', 5'-arom. H od dipic), δ 8.17 (ps, 2 H, 4, 4'-arom. H od dipic), δ 1.23 (ps, 1 H, HN $^+$ -arom. od dipic).

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz): δ 169.05 (3 C, 2,2'-arom. C od dmbipy), δ 152.05 (2 C, 4,4'-arom. C od dmbipy), δ 149.22 (2 C, 6,6'-arom. C od dmbipy), δ 148.62 (2 C, 3,3'-arom. C od dmbipy), δ 112.66 (2 C, 5,5'-arom. C od dmbipy), 165.93 (4C, C=O), δ 57.70 (2 C, O-CH $_3$), δ 128.02 (4 C, 3, 5, 3', 5'-arom. C od dipic), δ 128.02 (4 C, 3, 5, 3', 5'-arom. C od dipic), δ 137.59 (2 C, 4, 4'-arom. C od dipic).

MALDI-TOF-MS: m/z 599.0 (M) $^+$, m/z 569.3 (M minus dwie grupy CH $_3$ - od dmbipy), m/z 555.9 (M minus grupa COO od dipic).

IR: 3431.90 cm^{-1} wiązania wodorowe, 1666.97 cm^{-1} C=O, 1588.52 cm^{-1} C-C (pierścień aromatyczny) wiązania rozciągające, 3072.09 cm^{-1} C-H (pierścień aromatyczny), 839.64 cm^{-1} C-N (pierścień aromatyczny), 1258.95 cm^{-1} O-C=O, 581.66 cm^{-1} Cr-O.

Przykład 2:

Metoda otrzymywania związków kompleksowych chromu(III) w tym jednego nowego kompleksu [Cr(dipic) $_2$]Hdmbipy·2,5H $_2$ O.

Synteza [Cr(dipic) $_2$][Cr(bipy)(dipic)H $_2$ O]·2H $_2$ O została przeprowadzona według następującej procedury. Do wodnego roztworu zawierającego CrCl $_3$ ·6H $_2$ O (2,0 mmol, 0,54 g) dodano etanolowy roztwór kwasu dipikolinowego (2,0 mmol, 0,34 g) cały czas mieszając na mieszadło magnetycznym. Następnie etanolowy roztwór 2,2'-bipirydylu został dodany do mieszaniny (2,2 mmol, 0,34 g). W kolejnym kroku ogrzewano mieszaninę przez 15 minut w 50°C używając płaszcz grzejnego. Następnie całość ochłodzono i dodano roztwór trichlorometanu (5 ml) i metanolu (10 ml). Po kilku dniach otrzymano fioletowe kryształy [Cr(dipic) $_2$][Cr(bipy)(dipic)H $_2$ O]·2H $_2$ O. Wydajność syntezy wynosiła 79%.

Związek [Cr(dipic) $_2$]Hdmbipy·2,5H $_2$ O został zsyntezowany według podobnej procedury jak [Cr(dipic) $_2$][Cr(bipy)(dipic)H $_2$ O]·2H $_2$ O, ale zamiast 2,2'-bipirydylu dodano etanolowy roztwór 4,4'-dimetoksy-2,2'-bipirydylu (2,2 mmol, 0,48 g). Wydajność syntezy wynosiła 65%.

Skład zsyntezowanych związków kompleksowych został zbadany za pomocą Analizy Elementarnej (CARBO ERBA type CHNS – O 1108). Dane obliczone dla [Cr(dipic) $_2$][Cr(bipy)(dipic)H $_2$ O]·2H $_2$ O wynoszą (%): C, 45.95, H, 2.84, N, 8.65. Natomiast dane otrzymane doświadczalnie: C, 45.88, H, 2.75, N, 8.42. Dane obliczone dla [Cr(dipic) $_2$]Hdmbipy·2,5H $_2$ O (%): C, 48.41, H, 3.72, N, 8.69. Natomiast dane otrzymane doświadczalnie: C, 48.25, H, 3.56, N, 8.57.

Przykład 3:

Reakcje polimeryzacji, gdzie związki są katalizatorami

Reakcja polimeryzacji była prowadzona w atmosferze azotu w 21°C oraz pod ciśnieniem atmosferycznym. Fioletowy roztwór [Cr(dipic) $_2$][Cr(bipy)(dipic)H $_2$ O]·2H $_2$ O (1,5 μ mol, 1,2 mg) w toluenie (2 ml) został przeniesiony do szklanej celki z korkiem. Następnie wprowadzono do tej celki 3 ml roztworu MMAO-12 (modyfikowany metyloaluminoksan, 7% aluminium w toluenie). Wtedy mieszanina zmieniła barwę na brązową. Cały czas roztwór w celce był mieszany z użyciem mieszadła magnetycznego. Następnie dodawano kroplami 2-chloro-2-propen-1-ol. Po 45 minutach otrzymano jasnożółty klejący żel.

Drugi polimer został otrzymany według takiej samej procedury z użyciem $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (3,0 μmol , 1,9 mg) jako katalizatora.

Przykład 4:

Aktywność katalityczna związków kompleksowych chromu(III)

Obliczona aktywność katalityczna dla nowych katalizatorów wynosi 2609,86 $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz 2254,57 $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ dla $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Gdy zastosowano $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jako katalizator to otrzymano 5,95 g polimeru, natomiast w przypadku $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]\text{Hdmbipy}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ uzyskano 5,14 g polimeru.

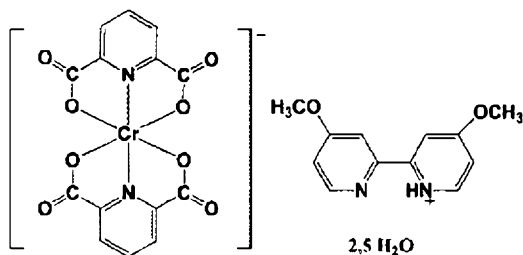
W przykładzie 4 pokazano zatem wartości aktywności katalitycznych. Na tej podstawie można stwierdzić, że te związki kompleksowe mają wysoką aktywność katalityczną.

Publikacje cytowane powyżej:

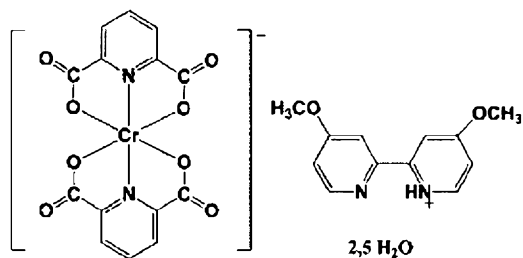
1. P. Hogan, R. L. Banks, U.S. Patent 2825721, 1958.
2. M. I. Baker, S. P. Walsh, Z. Schwartz, B. D. Boyan, *J. Biomed. Mater. Res. B*, 2012, 100, 1451–1457.
3. V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 283–316.
4. M. Nishiura, F. Guo, Z. Hou, *Accounts Chem. Res.*, 2015, 48, 2209–2220.
5. D. Peng, X. Yan, C. Yu, S. Zhang, X. Li, *Polym. Chem.*, 2016, 7, 2601–2634.
6. J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.*, 2005, 105, 4073–4147.
7. B. L. Small, *Accounts Chem. Res.*, 2015, 48, 2599–2611.
8. H. J. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Wollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1980, 19, 390–392.
9. A. H. Tullo, *Chem. Eng. News*, 2001, 79, 38–39.
10. K. H. Ballem, V. Shetty, N. Etkin, B. O. Patrick, K. M. Smith, *Dalton Trans.*, 2004, 21, 3431–3433.
11. Y. Chen, W. Zuo, P. Hao, S. Zhang, K. Gao, W. H. Sun, *J. Organomet. Chem.*, 2008, 693, 750–762.
12. 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.
13. M. D. Fryzuk, D. B. Leznoff, S. J. Rettig, V. G. Young, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1999, 2, 147–154.
14. P. T. Matsunaga, (Exxon Chemical Patents Inc., USA) PCT Int. Appl. WO9957159, 1999.
15. 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.
16. D. J. Jones, V. C. Gibson, S. M. Green, P. J. Maddox, *Chem. Commun.*, 2002, 10, 1038–1039.
17. T. R  ther, N. Braussaud, K. J. Cavell, *Organometallics*, 2001, 20, 1247–1250.
18. R. D. Kohn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Commun.*, 2000, 1927–1928.
19. L. A. MacAdams, G. P. Buffone, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 1082–1083.
20. M. A. Esteruelas, A. M. L  pez, L. M  ndez, M. Oliv  n, E. O  ate, *Organometallics*, 2003, 22, 395–406.

Zastrzeżenia patentowe

1. Związek kompleksowy chromu(III) niemetalocenowy o wzorze:

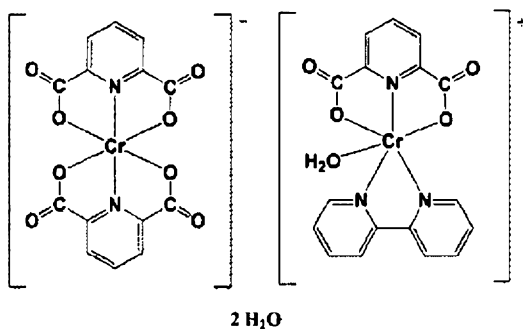


2. Zastosowanie związku kompleksowego chromu(III) niemetalocenowego o wzorze:



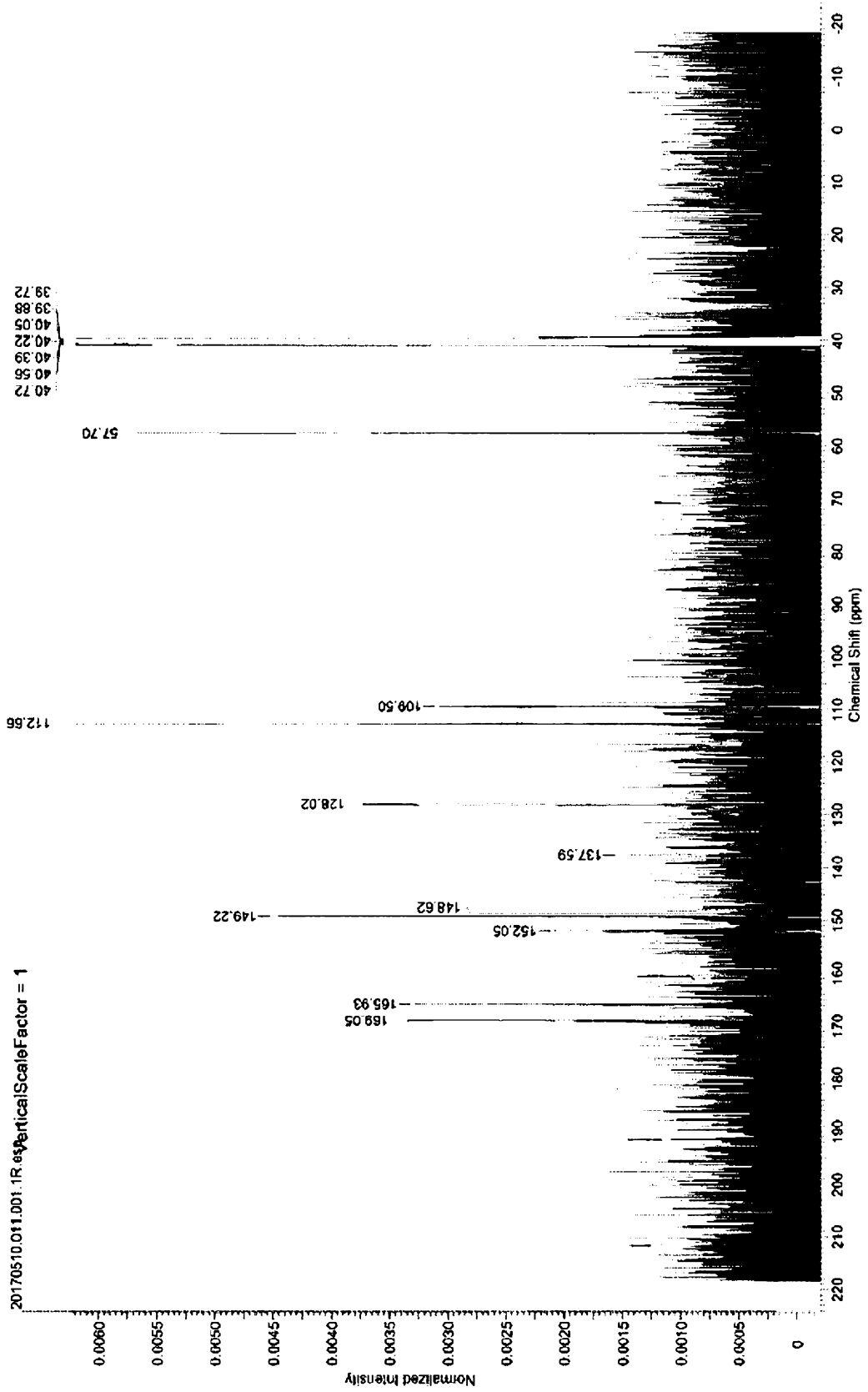
jako katalizator polimeryzacji beta-olefin zwłaszcza 2-chloro-2-propen-1-olu.

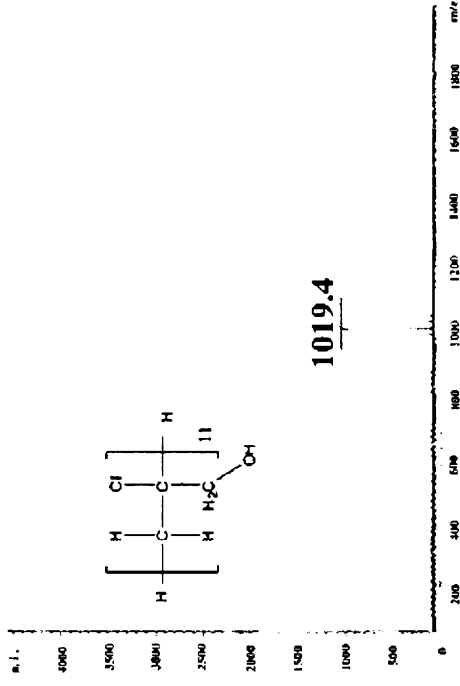
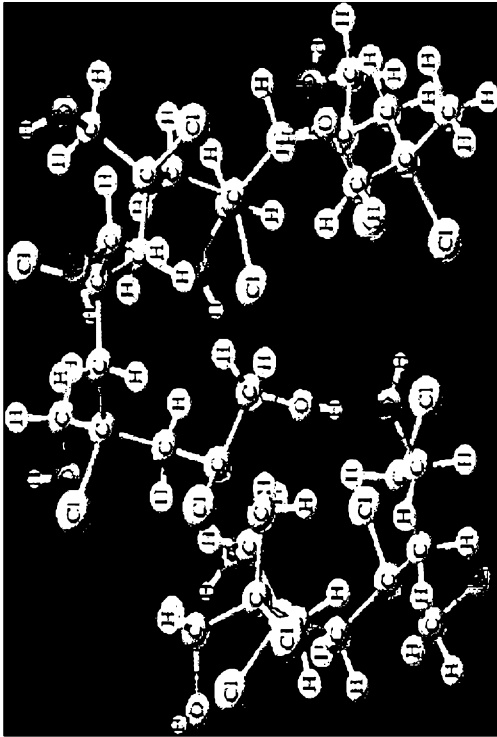
3. Zastosowanie związku kompleksowego chromu(III) niemetalocenowego:



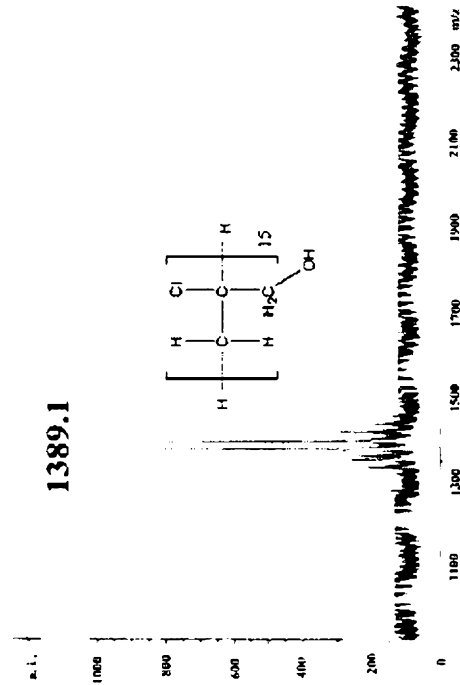
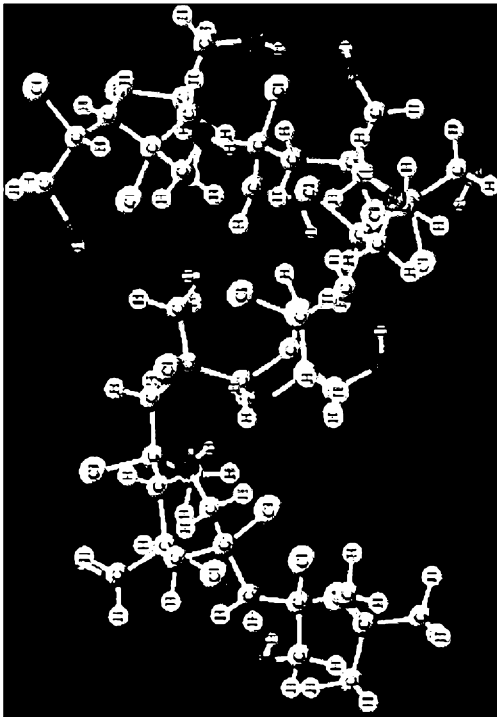
jako katalizator reakcji polimeryzacji 2-chloro-2-propen-1-olu.

Rysunki

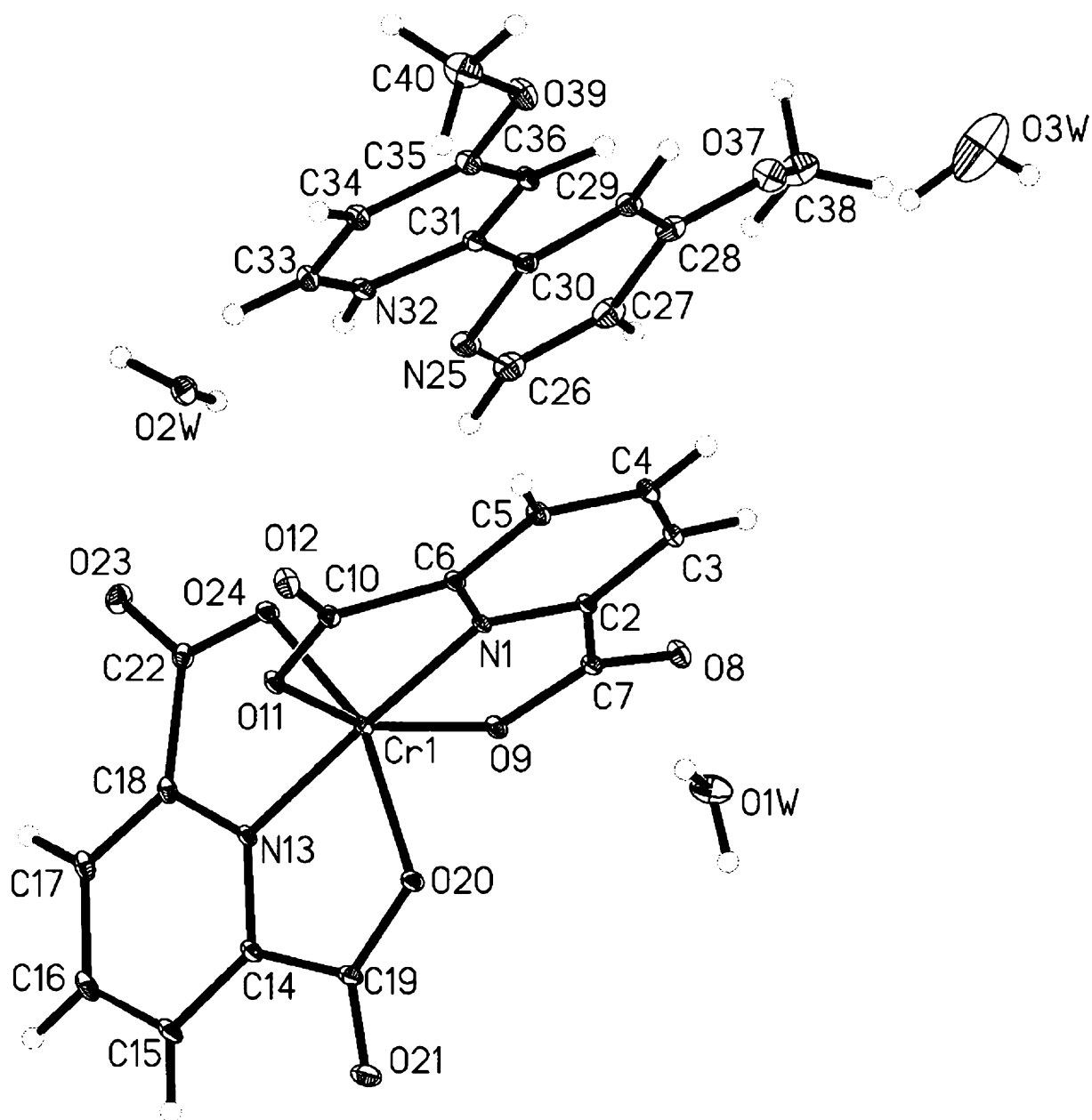


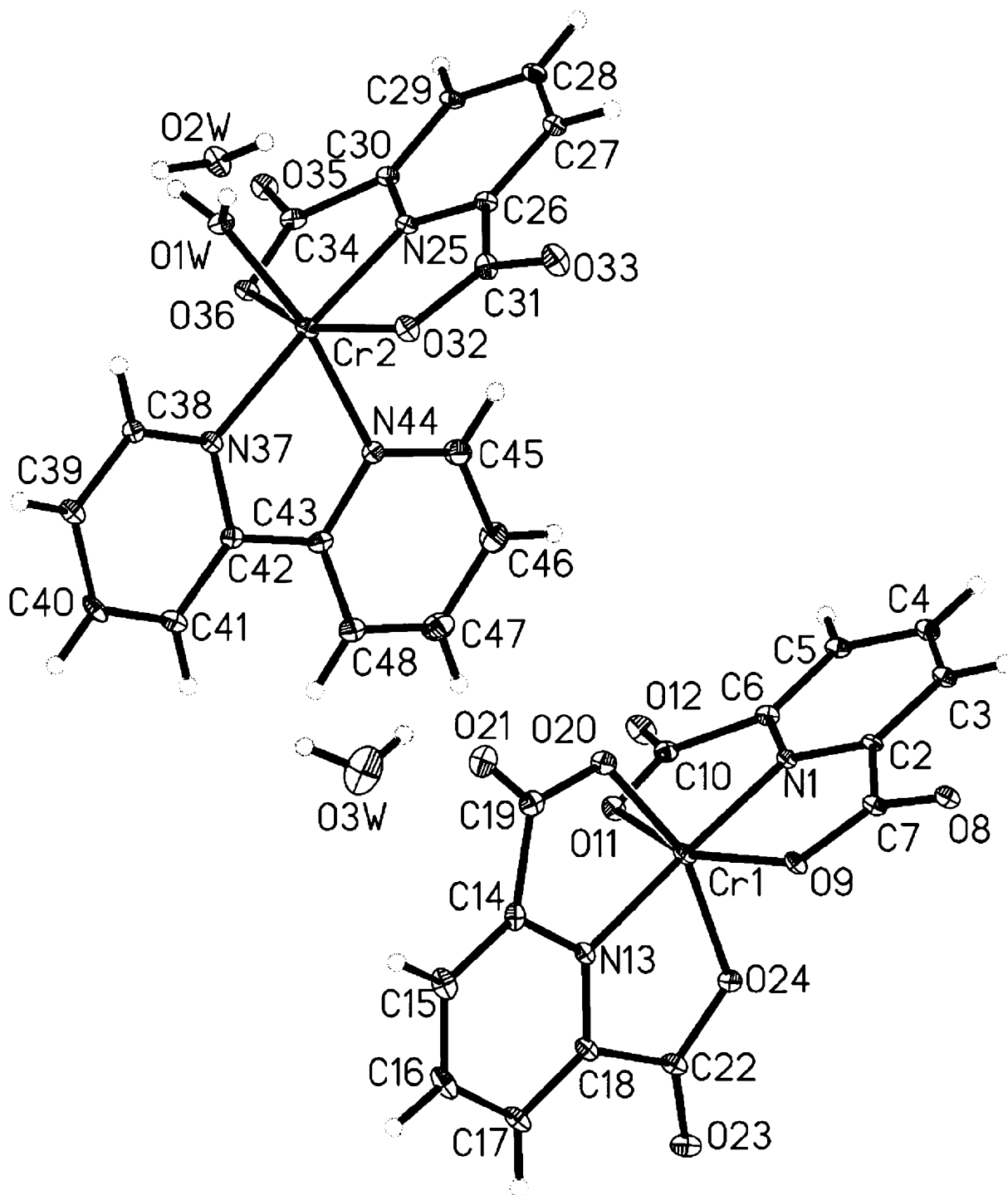


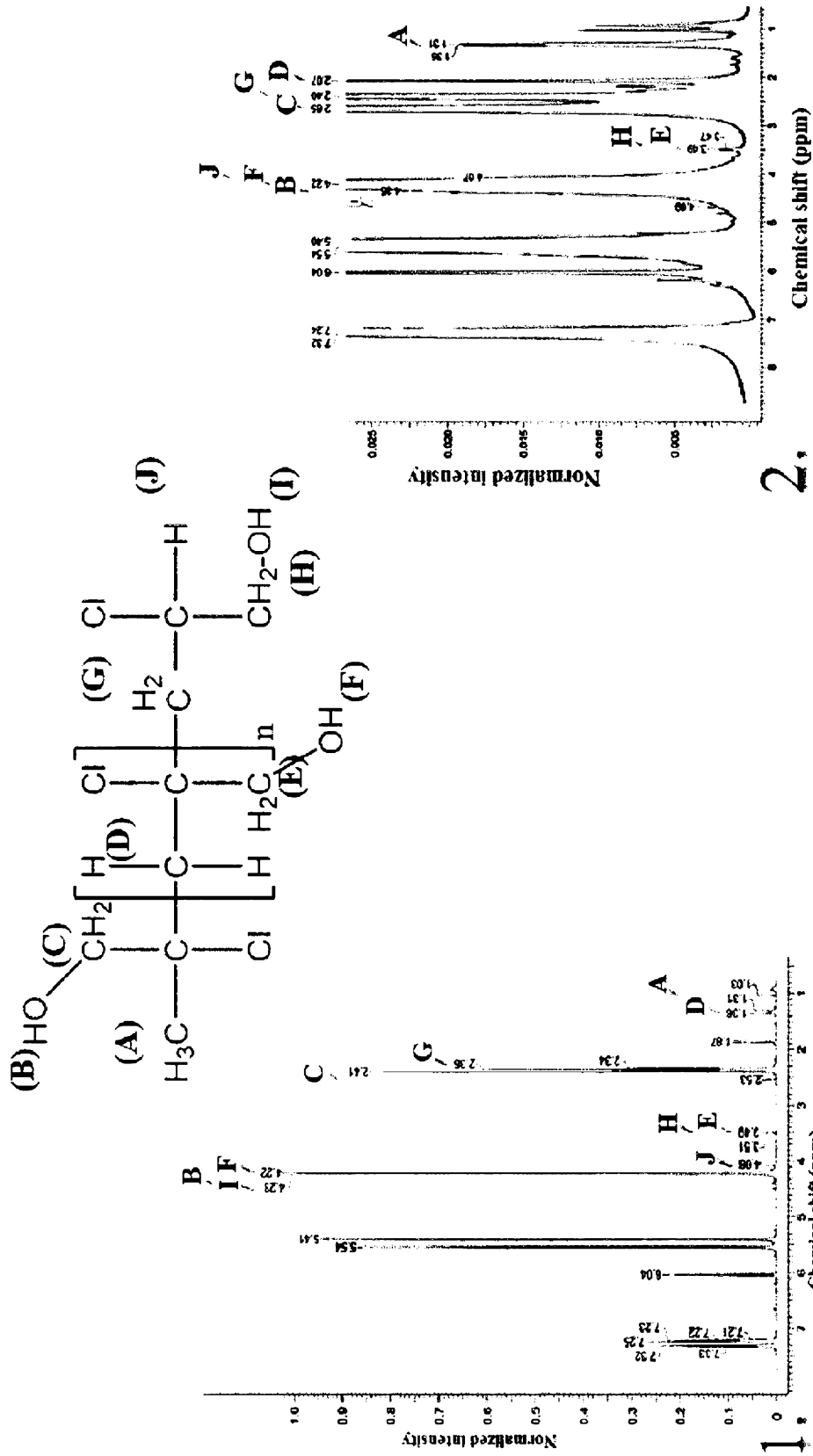
2.

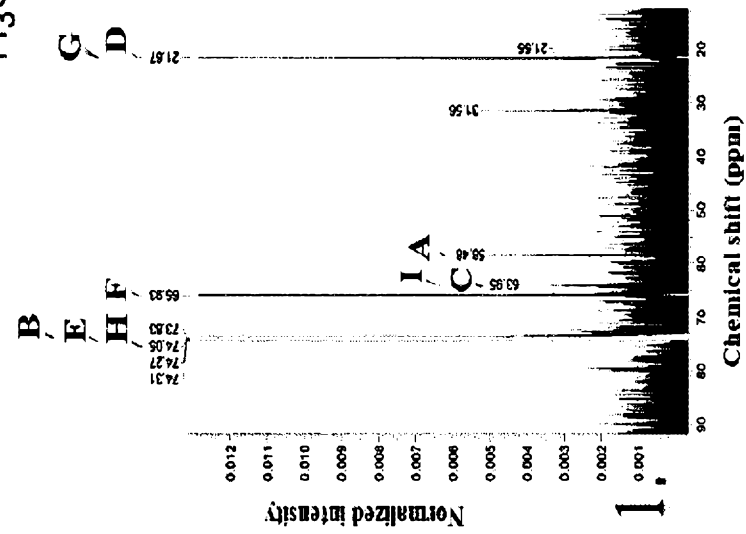
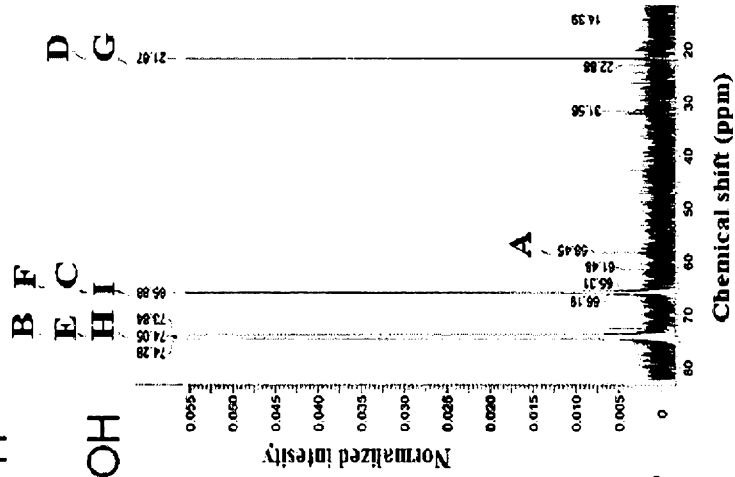
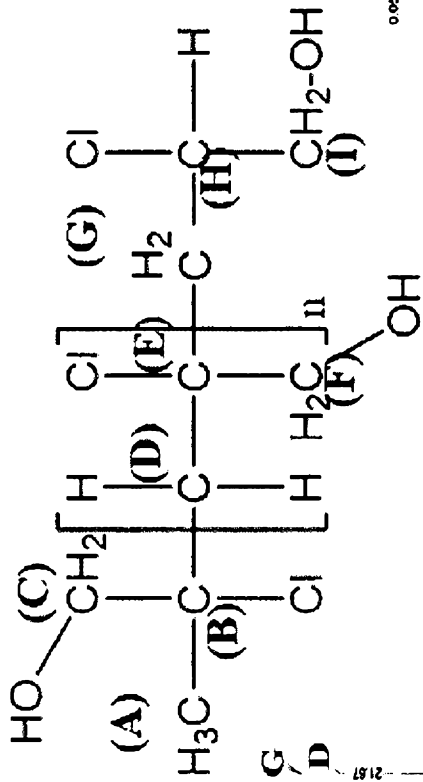


1.



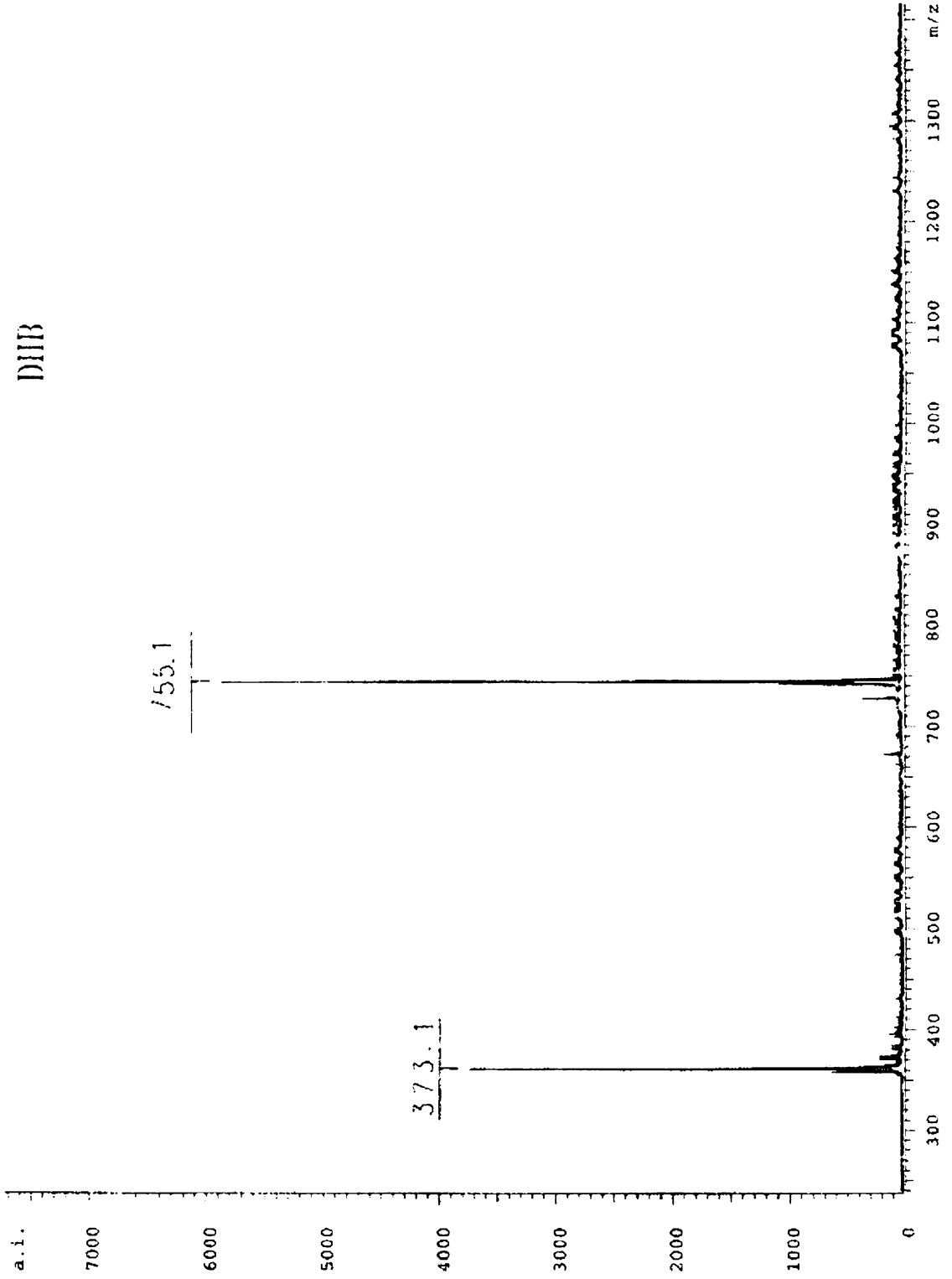






MS spectrum of $[\text{Cr}(\text{dipic})_2][\text{Cr}(\text{bipy})(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

DHB



MS spectrum of [Cr(dipic)₂]Hdmibpy · 2.5H₂O
DHB

